

Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia de Minas

ISSN 0104-0553

BT/PMI/120

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

Roberto Mattioli Silva
Eduardo Camilher Damasceno



São Paulo – 2000

O presente trabalho é uma versão abreviada da tese de doutorado apresentada por Roberto Mattioli Silva, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Camilher Damasceno, "Contribuição ao Projeto de Reatores de Ácido Fosfórico para Processamento de Concentrados Apatíticos Brasileiros" com defesa realizada em 10/07/00, na EPUSP.

A íntegra da tese encontra-se à disposição dos interessados com o autor e na Biblioteca do Depto. de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Roberto Mattioli

Contribuição ao projeto de reatores de ácido fosfórico para processamento de concentrados apatíticos brasileiros / R.M. Silva, E.C. Damasceno. – São Paulo : EPUSP, 2000.

45 p. – (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/120)

1. Apatita 2. Concentrado fosfórico 3. Ácido fosfórico I. Damasceno, Eduardo Camilher II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas III. Título IV. Série

ISSN 0104-0553

CDU 549.753.1

661.63

661.634

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

Roberto Mattioli Silva¹

Eduardo Camilher Damasceno²

São Paulo, Junho de 2.000

1. Eng. Químico – Tecplan Consultoria e Planejamento Ltda.

2. Professor Titular da USP – Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

SUMÁRIO

RESUMO	1
“ABSTRACT”	1
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	5
2.1 Técnicas de Fabricação de Ácido Fosfórico	5
2.2 Comparação de Processos de Produção de Ácido Fosfórico	8
3 TERMOQUÍMICA DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	10
3.1 Características do Meio Reacional	10
3.2 Análise Termoquímica	13
4 CINÉTICA QUÍMICA DA OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	19
4.1 Solubilização de Apatitas em Meio Fosfórico	19
4.2 Dimensionamento do Volume Reacional	20
5 REATORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	30
5.1 Princípios Básicos Desenvolvimento	30
5.2 Sistema Reacional para Fosfatos Ígneos	34
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

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

Roberto Mattioli Silva¹
Eduardo Camilher Damasceno²

RESUMO

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

“ABSTRACT”

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

1 INTRODUÇÃO

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

1. Eng. Químico – Tecplan Consultoria e Planejamento Ltda.

2. Professor Titular da USP – Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP.

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

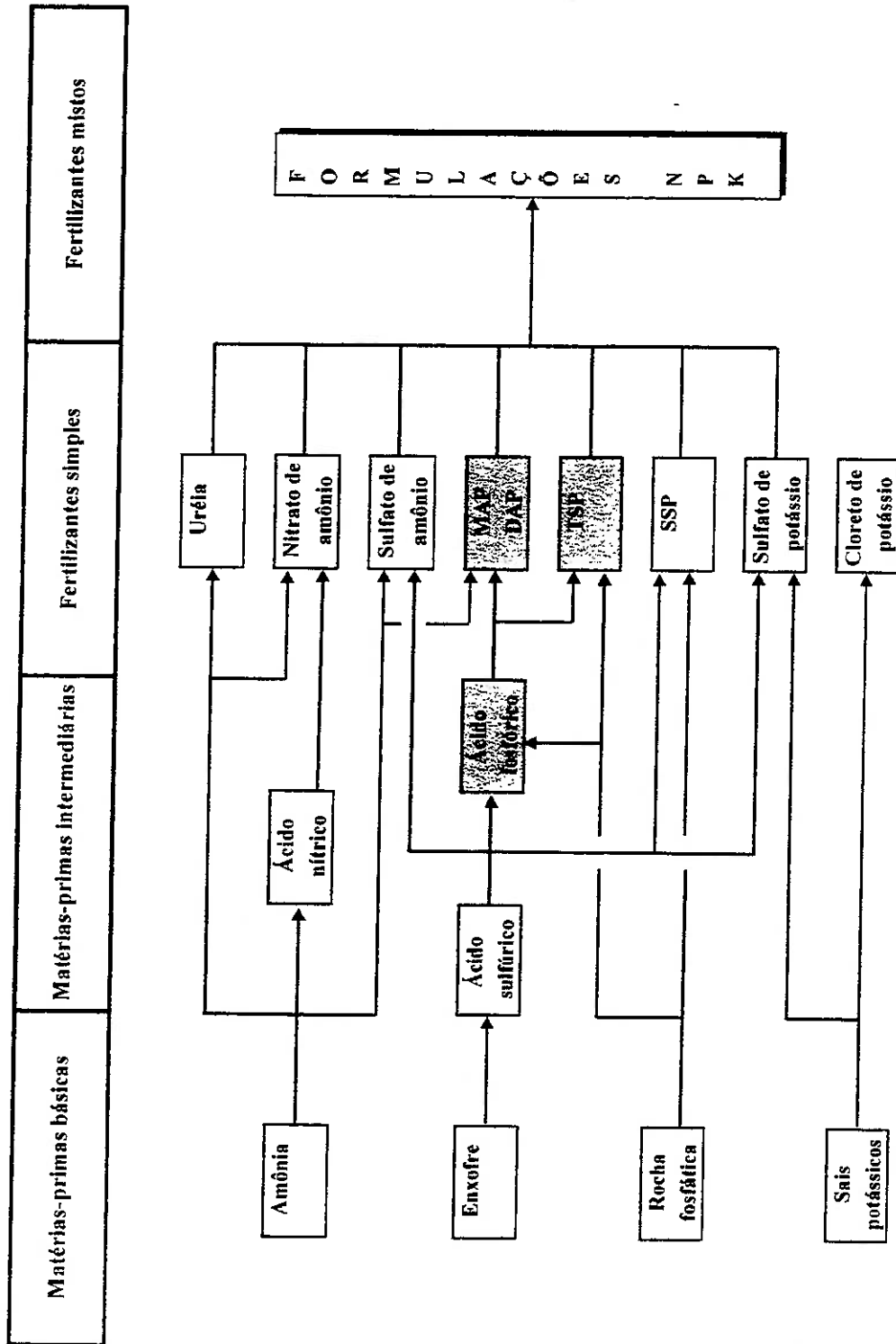
No Brasil, a estrutura de processamento do setor de fertilizantes fosfatados está baseada na produção de ácido fosfórico para a fabricação de produtos de alta concentração de P_2O_5 , como superfosfato triplo - TSP -, e fosfatos de mono e diamônio - MAP e DAP - (Figura 1.1). O atual consumo brasileiro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

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

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

A obtenção de ácido, cada vez mais concentrado, foi a diretriz básica que norteou a busca de inovações e otimizações da técnica de produção de ácido fosfórico pela via úmida, a partir de ácido sulfúrico. Outras inovações, como utilização de ácidos clorídrico e nítrico, criaram também variantes desta técnica. Em 1915-1919, as unidades construídas nos EUA apresentavam capacidades ao redor de 10 t/dia de P_2O_5 ; com a introdução do processo Dorr, contínuo, em 1932, a capacidade atingiu a marca de 100 t/dia de P_2O_5 . A partir de 1966, a capacidade das fábricas de ácido fosfórico evoluiu para o patamar de 1.000-1.500 t/dia de P_2O_5 . Em 1999, a capacidade de produção de uma única linha atingiu a marca de 2.650 t/dia de P_2O_5 , pela rota dihidrato, com reatores de volume acima de 4.200 m³, evidenciando assim o impacto das inovações e avanços tecnológicos (Tabela 1.1).

A evolução do tamanho das unidades industriais de ácido fosfórico mostra que foram necessários cerca de 45 anos para passarem de 10 a 850 t/dia de P_2O_5 e apenas 15 anos para dobrarem de capacidade, alcançando a marca de 1.500 t/dia de P_2O_5 . Pela rota dihidrato, a evolução da técnica de construção de reatores de grande porte abre, assim, caminho para a construção de fábricas de ácido fosfórico com capacidade superior a 2.700 t/dia de P_2O_5 . Pela rota hemihidrato, existem, atualmente, fábricas operando com capacidade de 1.800 t/dia de P_2O_5 (Earl, 1985; Leyshon, 1999; P&K, 1999).



Fonte: (ANDA, 1987)

Figura 1.1 - Produção de fertilizantes minerais

Tabela 1.1 - Evolução da capacidade de produção de processos de ácido fosfórico

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

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

2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

2.1 Técnicas de Fabricação de Ácido Fosfórico

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

No ataque com ácido sulfúrico, a estrutura cristalina da apatita é destruída e o radical fosfato é colocado em solução na forma de ácido fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea sólido-líquido, que resulta numa polpa reacional constituída basicamente de cristais de sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico:



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

O sulfato de cálcio precipitado no meio fosfórico pode apresentar vários graus de hidratação, dependendo da concentração de P_2O_5 e temperatura do meio reacional (Dahlgren, 1960a; Dahlgren, 1960b). As condições físico-químicas, no ambiente em que a rocha fosfática é solubilizada, favorecem a precipitação predominante do cálcio na forma de uma das seguintes fases cristalinas:

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

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

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

Do ponto de vista técnico, outras famílias de processos, com três ou mais estágios de separação sólido-líquido, envolvendo quatro ou mais cristais, poderiam ser concebidas, o que resultaria, genericamente, nos processos de **separação em multiestágios/multicristais/multiácidos**. Entretanto, do ponto de vista prático, uma unidade de ácido fosfórico tende a comportar, por razões de ordem econômica, apenas duas etapas de separação sólido-líquido, realizadas em geral através de filtros horizontais, que são equipamentos de grande porte e onerosos.

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

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

Notas:

Notas:

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

b) hemihidrato com recristalização para dihidrato

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

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

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

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

Os principais objetivos a serem atingidos no sistema de reação de uma fábrica de ácido fosfórico são: (i) eficiência de ataque mais elevada possível, pela máxima solubilização do P_2O_5 contido na rocha fosfática e (ii) produção de cristais de sulfato de cálcio grandes e uniformes, para assegurar uma filtração fácil e eficiente do ácido fosfórico (P&K, 1991b).

A concepção do sistema de reação pode ser considerada o ponto central das diversas técnicas de produção de ácido fosfórico, pois incorpora e reflete toda a filosofia do processo, além de ser o fator de diferenciação entre as diversas rotas existentes. O sistema reacional de uma unidade de ácido fosfórico pode ser constituído de: (i) multitanques, (ii) reator multicompartimentado e (iii) reator monocuba (tanque único). São possíveis também as seguintes combinações: multicompartimentos/monocuba, multicompartimentos/multitanques e multicompartimentos/multicompartimentos (Figura 2.1).

2.2 Comparação de Processos de Produção de Ácido Fosfórico

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

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

Sob o enfoque de produção de ácido fosfórico 54% de P_2O_5 , para fins fertilizantes, as rotas HH e HDH são aquelas que menos consomem vapor d'água, apresentando um bom potencial para operações integradas de cogeração de energia elétrica. Estas rotas, todavia, são mais susceptíveis a incrustações e tendem a apresentar fatores operacionais menores que a rota DH. Do ponto de vista operacional, a rota DH é a mais versátil para a produção de ácido fosfórico, uma vez que:

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

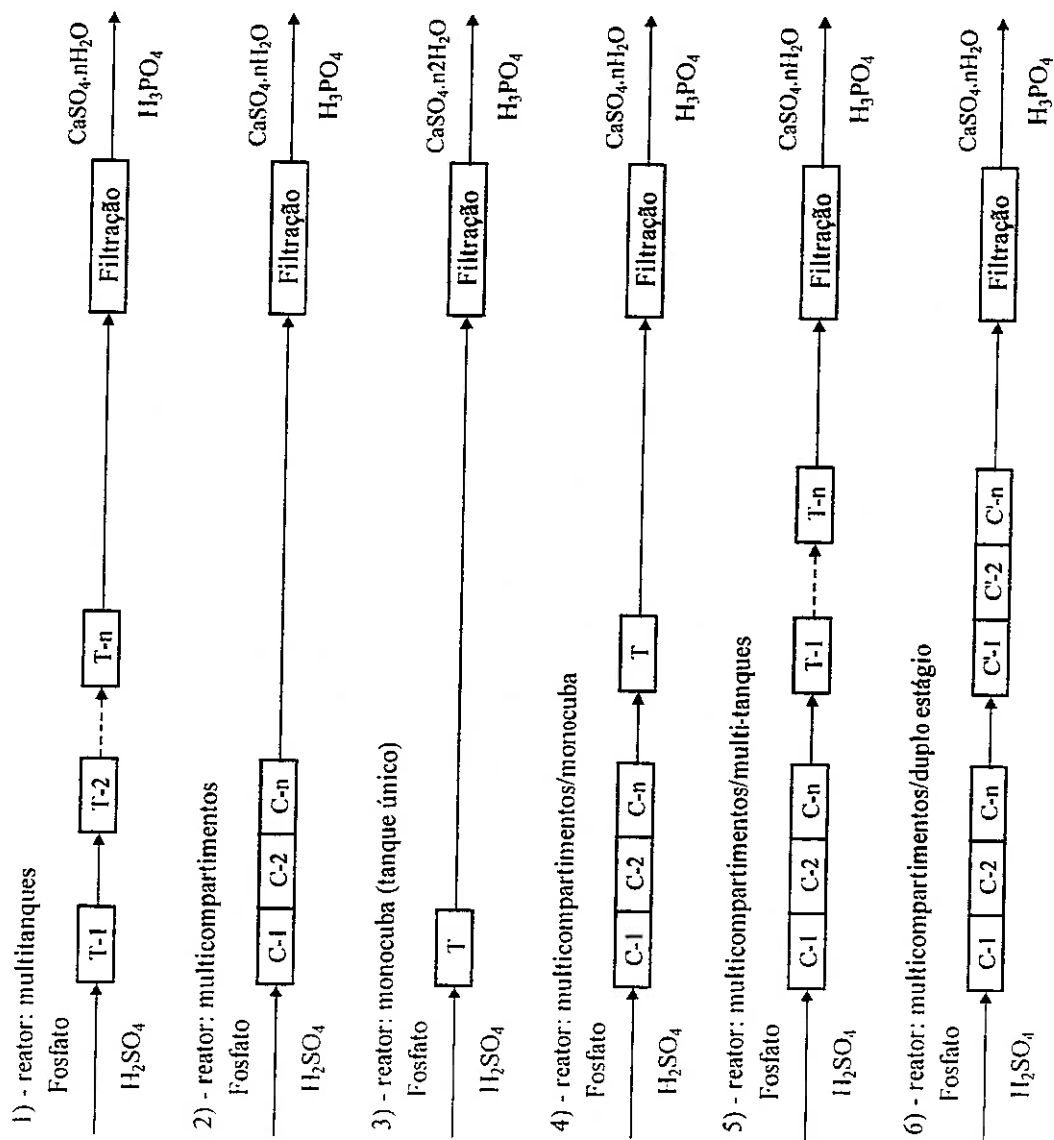


Figura 2.1 - Principais arranjos de reatores para produção de ácido fosfórico - filtração em estágio único

3 TERMOQUÍMICA DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

3.1 Características do Meio Reacional

• *Rocha Fosfática*

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

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

Tabela 3.1 - Dimensões de células unitárias de apatitas

Apatita	Fórmula	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>
Fluorapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	9,367	6,884	0,735
Clorapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	9,642	6,764	0,702
Bromapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂	9,761	6,739	0,690
Hidroxiapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9,423	6,875	0,730
Carbonato-apatita	Ca ₁₀ (PO ₄ , CO ₃ , OH) ₆ (F, OH) ₂	9,340	6,880	0,737

(Deer, 1966; Corbridge, 1985)

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

As estruturas das hidroxi, cloro e bromapatitas são similares à da fluorapatita, diferenciando-se, contudo, quanto às dimensões da célula unitária, afetada pelos diferentes tamanhos dos íons F⁻, Cl⁻, Br⁻ e OH⁻. Na fórmula Ca₁₀(PO₄)₆(OH, F, Cl)₂, o flúor, o cloro e a hidroxila podem se substituir mutuamente, de modo a formar os extremos da série isomórfica. O ânion CO₃⁻² pode substituir o ânion PO₄⁻³, causando (i) desbalanceamento elétrico - que é restaurado com a adição de íons F⁻ - e (ii) introduzindo tensões e deformação da célula unitária, uma vez que o ânion carbonato tem tamanho diferente do ânion fosfato e não se ajusta exatamente na célula unitária.

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

Essas deformações criam tensões internas na célula unitária, reduzem a estabilidade química e aumentam, portanto, a reatividade da apatita. A solubilização da hidroxiapatita ocorre de forma altamente anisotrópica, com formação de "túneis" paralelos ao eixo *c*, denotando um ataque preferencial nestes sítios - os canais *X*. A solubilidade da hidroxiapatita é fortemente deprimida quando os íons OH⁻ de sua superfície são substituídos por F⁻. De forma análoga, a introdução do íon planar CO₃⁻² na estrutura da apatita, em substituição ao íon PO₄⁻³, provoca desalinhamentos atômicos e redução da estabilidade química (Young, 1980; Posner, 1980; Boukkolini, 1998).

Essas diferenças estruturais refletem-se também nas propriedades termodinâmicas dessas apatitas (Tabela 3.2):

Tabela 3.2 - Propriedades termodinâmicas de apatitas

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

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

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

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

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

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

• Impurezas Minerais

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

A análise termoquímica das reações de solubilização das impurezas possibilita antever o comportamento de determinadas espécies minerais presentes nos concentrados fosfáticos, durante seu processamento nos reatores de ácido fosfórico. Na composição mineralógica de concentrados fosfáticos nacionais de origem ígnea, podem ser encontrados (i) fosfatos secundários (supergênicos), (ii) carbonatos calcínicos e magnesianos, (iii) sulfatos de baixa solubilidade, (iv) minerais de ferro com diferentes níveis de alteração, (v) minerais de titânio e (vi) silicatos, como quartzo, micas, piroxênios, anfibólios etc (Silva, 1994).

A solubilidade das impurezas minerais exerce influência sobre a cristalização e filtrabilidade do fosfogesso, corrosão dos materiais, produtividade, recuperação de P_2O_5 e qualidade do ácido fosfórico resultante. As impurezas minerais exercem também sua influência sobre o calor liberado durante a solubilização da rocha fosfática, em razão da exotermia de suas reações de dissolução.

• Sulfato de Cálcio

O grau de hidratação do sulfato de cálcio altera profundamente suas características cristalográficas e propriedades termodinâmicas. O tamanho da célula unitária tende a aumentar com a elevação do teor de água combinada (água de

cristalização). Termodinamicamente, a energia livre de formação das fases cristalinas de sulfato de cálcio (ΔG°) diminui com o aumento do teor de água de cristalização, indicando que a estabilidade aumenta com o grau de hidratação, na seguinte ordem:



A estabilidade dessas fases cristalinas depende das condições operacionais utilizadas nos reatores, notadamente a temperatura e os teores de H_3PO_4 e SO_4^{2-} livre na fase líquida. Estes parâmetros modificam a atividade da água e, quanto mais elevados, maior a tendência para a formação de fases semi e desidratada de sulfato de cálcio.

• Fase Líquida

A solubilização da apatita e a precipitação do sulfato de cálcio ocorrem numa polpa ácida, constituída, em geral, de 30-40% p/p de sólidos (sulfato de cálcio, fosfato inatacado, minerais insolúveis, etc) e 60-70% p/p de fase líquida. Esta polpa fosfórica apresenta baixo pH (< 1) e potencial eletroquímico, Eh, variando na faixa de 500 a 1.000 mV. Na fase líquida da polpa reacional (Tabela 3.3) estão presentes, além da água, os ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico, cátions metálicos provenientes da solubilização das impurezas minerais e outros compostos como o ácido fluossilícico e fluossilicatos, resultantes da ação do HF - originado da decomposição das apatitas - sobre o quartzo e silicatos presentes.

Tabela 3.3 - Fase líquida no reator de ácido fosfórico

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

(Slack, 1968; Becker, 1983;)

No processo via dihidrato, a fase líquida da polpa reacional (60-70% p/p) apresenta concentração de ácido fosfórico ao redor de 400 g/l de P_2O_5 e sulfato na faixa de 20 a 40 g/l de SO_4^{2-} , o que leva a concentrações ao redor de 5,5 moles/litro de H_3PO_4 e 0,3 moles/litro de H_2SO_4 . O processo de solubilização das apatitas ocorre num ambiente com grande excesso de ácido fosfórico, na proporção de 18:1, moles H_3PO_4 /moles H_2SO_4 . As constantes de dissociação dos principais ácidos, que tomam parte na dissolução das apatitas e impurezas minerais, estão mostradas na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 - Constantes de dissociação de ácidos a 25 °C

Ácido	Fórmula	pK_1	pK_2	pK_3
Sulfúrico	H_2SO_4	-3,00	2,00	-
Fosfórico	H_3PO_4	2,15	7,20	12,38
Fluorídrico	HF	3,18	-	-

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

Nas condições de pH (< 1) do meio reacional, (i) o ácido fosfórico encontra-se, predominantemente, na sua forma molecular - H_3PO_4 -, enquanto (ii) o ácido sulfúrico encontra-se dissociado, com predominância da espécie HSO_4^- em solução. Neste meio reacional, o ácido fluorídrico ($\text{pK} = 3,18$), resultante da decomposição das apatitas, é liberado na sua forma molecular - HF -, mas reage com os silicatos presentes, formando ácido fluossilícico: H_2SiF_6 .

3.2 Análise Termoquímica

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

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

- **Solubilização de fosfatos**

A dissolução da fluorapatita pela rota dihidrato ocorre em meio reacional contendo uma mistura de ácidos sulfúrico e fosfórico (Tabela 3.5). É uma reação química espontânea ($\Delta G^\circ = -190,40$ kcal a 25°C) e altamente exotérmica ($\Delta H^\circ = -238$ kcal/gmol de apatita ou 563 kcal/kg P_2O_5 contido).

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

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

- **Solubilização de carbonatos**

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

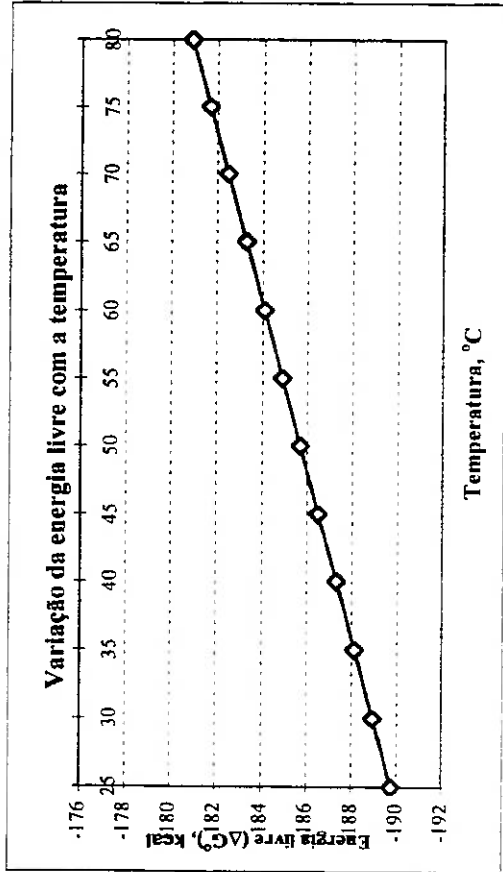
- **Solubilização de minerais de ferro**

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

Tabela 3.5 - Análise termoquímica do processo de ácido fosfórico via dihidrato - dissolução da fluorapatita

Parâmetros	1	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	+ 10	H ₂ SO ₄	+ 20	H ₂ O	=	6	H ₃ PO ₄	+ 10	CaSO ₄ .2H ₂ O	+ 2	HF	Δ
Estado		(s)		(l)		(l)			(aq)		(s)		(aq)	
H ^o , kcal/gmol		-3.285,00		-194,55		-68,32			-307,92		-483,42		-76,50	-237,82 kcal
G ^o , kcal/gmol		-3.103,00		-164,93		-56,69			-273,10		-429,60		-70,95	-190,40 kcal
S ^o , cal/gmol.grau		185,40		37,50		16,71			37,80		46,40		21,20	-161,40 cal
@ 25 °C: ΔG ^o = ΔH ^o - T.ΔS ^o = -189,7 kcal														
									kca/kg H ₂ SO ₄ :	-242,48		kca/kg P ₂ O ₅ :	-563,11	

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



Dados termodinâmicos: Dean, 1987

exotérmica ($\Delta H^\circ = -177,47$ kcal) que a solubilização da goethita ($\Delta G^\circ = -17,34$ kcal e $\Delta H^\circ = -48,82$ kcal).

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

- **Solubilização de silicatos**

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

O quartzo é atacado pelo ácido fluorídrico nascente, originado da decomposição da fluorapatita. Devido ao baixo pH do meio reacional, o ácido fluorídrico (pK = 3,18) encontra-se predominantemente na sua forma molecular, o que torna a reação de solubilização do quartzo mais espontânea ainda.

- **Calor de Reação**

O calor liberado pelos fosfatos solubilizados, via rota dihidrato, é o somatório dos calores de dissolução dos minerais presentes no concentrado, ponderados pelos respectivos índices de solubilização ou fatores de decomposição. Quando não se dispõe da análise mineralógica quantitativa de um concentrado fosfático (o que ocorre na maioria das vezes), é possível estimá-la, através da composição química e conhecimento qualitativo das espécies minerais presentes. Um exercício, elaborado a partir dos teores analisados de um concentrado apatítico de alto teor de P_2O_5 , mostra a seguinte composição mineralógica estimada: 65 % de fluorapatita, 21% de hidroxiapatita, 1,7% de carbonatos, 2,4% de minerais de ferro, 1,5% de quartzo, 1,2% de silicatos e 6,2% de outros componentes (Tabela 3.6)

O calor de reação, calculado a 25 °C para este concentrado, é da ordem de 640 kcal/kg de P_2O_5 alimentado, a partir de ácido sulfúrico a 100% p/p (Tabela 3.7). Na literatura especializada, são encontrados, para o calor de reação, valores variando de 540 a 600 kcal/kg de P_2O_5 alimentado (Slack, 1968; IFDC, 1978). Essas discrepâncias devem-se, não somente às divergências nos dados termodinâmicos utilizados, mas principalmente, pelo fato de não se levar em consideração a composição mineralógica do concentrado fosfático. Admitindo estar todo o fósforo na forma de fluorapatita, desprezam-se as contribuições dos demais minerais presentes, como as hidroxí e carbonato-apatitas, mais exotérmicas na solubilização. A remoção de calor num reator de ácido fosfórico é, usualmente, efetuada por meio de evaporação de água do sistema, através de (i) resfriamento evaporativo por contato direto da polpa fosfórica com ar, à pressão atmosférica ou (ii) resfriamento a vácuo, de uma corrente de circulação de polpa fosfórica (Figura 3.1).

Destarte, o projetista, na fase de elaboração da concepção do sistema de reação, pode, mediante o conhecimento da composição mineralógica do fosfato e de dados termodinâmicos adequados, efetuar cálculos mais aprimorados da carga térmica a ser removida, e com isso um dimensionamento do sistema de resfriamento do reator mais próximo da realidade industrial..

Tabela 3.6 - Composição mineralógica calculada para rocha fosfática

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

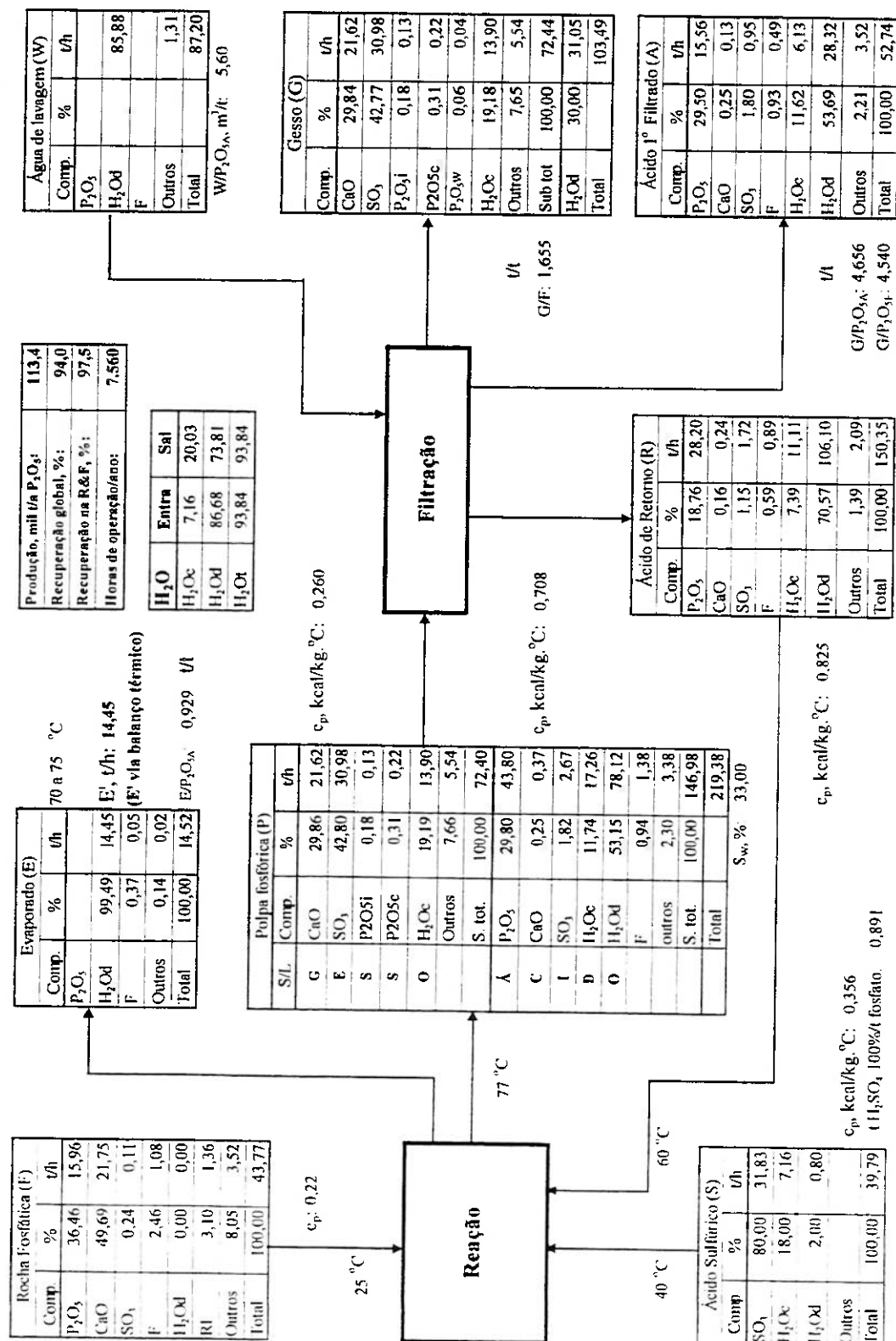
Tabela 3.7 - Cálculo do calor de reação e calor a ser removido a partir da composição mineralógica da rocha fosfática
- reator a 77 °C e ácido de retorno a 60 °C -

Minerais	M. molecular g/gmol	Composição % p/p	Fator de decomposição	Calor de reação kcal/gmol	Calor liberado kcal/kg rocha	H_2SO_4 100% t/t mineral
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1.008,61	65,25	0,99	-237,82	-152,32	-417,77
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1.004,62	21,02	0,99	-285,46	-59,13	-162,18
$CaCO_3$	100,09	1,36	1,00	-26,14	-3,55	-9,74
$CaMg(CO_3)_2$	184,40	0,35	1,00	-55,32	-1,05	-2,88
$BaSO_4$	233,39	0,70	0,00	0,00	0,00	0,0000
Fe_3O_4	231,54	0,54	0,95	-177,47	-3,94	-10,81
$FeOOH$	88,85	1,87	0,80	-48,82	-8,22	-22,54
SiO_2	60,08	1,54	0,10	1,10	0,03	0,08
$CaMg(SiO_3)_2$	216,57	0,60	0,80	-130,27	-2,89	-7,92
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	398,31	0,60	0,80	-186,93	-2,25	-6,17
Outros		6,17				
Total		100,00			-233,32	-639,93

Teor de P_2O_5 da rocha, %	36,46	Calor sensível	
Concentração do sulfúrico, %	98,00	. rocha fosfática, kcal/kg P_2O_5 alim.:	0,00
Acidulação, t H_2SO_4 100% / t rocha:	0,892	. ácido sulfúrico, kcal/kg P_2O_5 alim.:	-13,07
Temperatura da reação, °C:	77	. ácido de retorno, kcal/kg P_2O_5 alim.:	-275,80
Temperatura do ácido de retorno, °C:	60	. polpa fosfórica, kcal/kg P_2O_5 alim.:	400,99
Temperatura do ácido sulfúrico, °C:	40	Diluição do sulfúrico, kcal/kg P_2O_5 alim.: (*)	23,23
Temperatura da rocha, °C:	25	Calor liberado, kcal/kg H_2SO_4 :	-261,43
Relação gesso/ P_2O_5 alim., kg/kg:	4,543	Calor a ser removido, kcal/kg P_2O_5 alim.:	-504,59
Teor de sólidos na polpa, % p/p:	33	Calor a ser removido, kcal/kg H_2SO_4 :	-206,13

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

Figura 3.1 - Balanço simplificado de material e energia para uma unidade de ácido fosfórico via dihidrato, 360 t/dia de P_2O_5 (nominal)



4 CINÉTICA QUÍMICA DA OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

4.1 Solubilização de Apatitas em Meio Fosfórico

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

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

$$X = \frac{a \cdot t}{(b + t)} \quad (4.1)$$

onde,

X, conversão do P_2O_5 do fosfato;
a e b, constantes empíricas;
t, tempo de reação.

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

$$dX/dt = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot (S/m_0) \cdot [P_2O_5]^n \cdot [SO_4]^z \quad (4.2)$$

onde,

dX/dt , taxa de conversão do P_2O_5 contido no fosfato, min^{-1} ;
S, área superficial do fosfato exposta ao ataque, cm^2 ;
 k_0 , fator de frequência;
E, energia de ativação, cal/mol;
T, temperatura absoluta, K;
R, constante dos gases, 1,987 cal/mol.grau
[P_2O_5], concentração do ácido fosfórico, %;
[SO_4], nível de sulfato contido no ácido fosfórico, g/litro;
n, z, ordem da reação, em relação à concentração do ácido fosfórico e ao teor de sulfato, respectivamente.

A conversão do P_2O_5 contido no fosfato (X), em função da duração do ataque (t), é dada por $X = a \cdot t / (b + t)$. Esta equação, quando diferenciada, possibilita o cálculo da velocidade inicial de reação: $dX/dt|_{t=0} = a/b = V_i$. Assim, a Eq. (4.2) pode ser utilizada para a determinação da energia de ativação (E), da ordem de reação (n e z) em relação à concentração de H_3PO_4 e ao nível de sulfato do ácido fosfórico. Pode, também, ser utilizada para a determinação da etapa controladora da reação de solubilização (Ciminelli, 1985; Ciminelli, 1989; Ciminelli, 1995; Silva, 1988).

Os estudos de cinética de solubilização de fosfatos ígneos foram realizados com duas amostras de concentrados oriundos da jazida de Araxá, denominadas de APG (predominância de apatita granular) e APM (predominância de apatita microcristalina).

Ambos os fosfatos mostraram inibição gradual da reação com a elevação do nível de sulfato. Em alto teor de sulfato, pode ocorrer o “bloqueio da reação”, que causa perdas de “ P_2O_5 inatacado”. Este efeito é mais acentuado nas frações grosseiras do fosfato e pode ser minimizado através do conceito de “moagem química”, que consiste

em (i) iniciar o ataque com baixo teor de sulfato, para redução do tamanho dessas frações e eliminar sua sensibilidade ao bloqueio, e (ii) terminar o ataque com alto nível de sulfato, ideal para o crescimento dos cristais de sulfato de cálcio (Figuras 4.1 e 4.2).

- **Modelo cinético**

Três modelos cinéticos topoquímicos foram testados:

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

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{CT}t \quad (4.3)$$

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

$$1 - (1 - X)^{2/3} = k_{DL}t \quad (4.4)$$

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

$$(1 - X)^{-2/3} - 1 = k_{ST}t \quad (4.5)$$

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

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

Os modelos de (i) partícula diminuindo com controle pela reação química e (ii) partícula diminuindo com controle pela difusão através da camada limite não apresentaram correlações lineares satisfatórias.

Para o modelo estocástico, as correlações obtidas mostraram que, (a) na dissolução das apatitas granulares e microcristalinas, a linearidade aumenta com a redução do teor de sulfato do meio reacional, indicando a reação química como etapa controladora do processo e (b) um melhor ajuste dos dados relativos às frações grosseiras dos fosfatos (Figuras 4.3 e 4.4)

Em que pesem as diferenças entre as apatitas testadas, os desvios e mudanças observados no mecanismo de reação podem ter sido acentuados pela precipitação de sulfato de cálcio na superfície dos grãos, decorrente do ataque em condições de alto teor de sulfato.

4.2 Dimensionamento do Volume Reacional

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

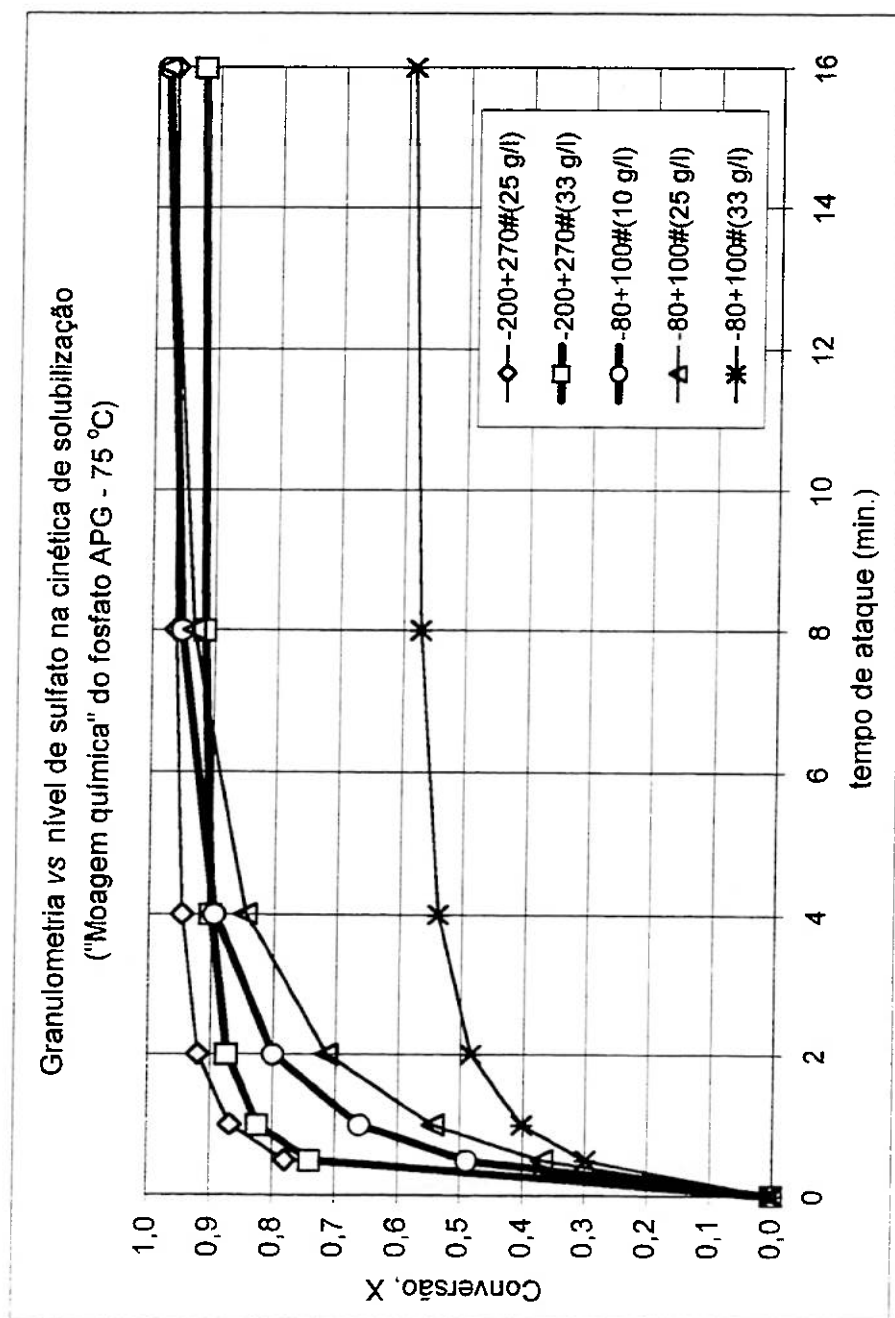


Figura 4.1 - Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APG.

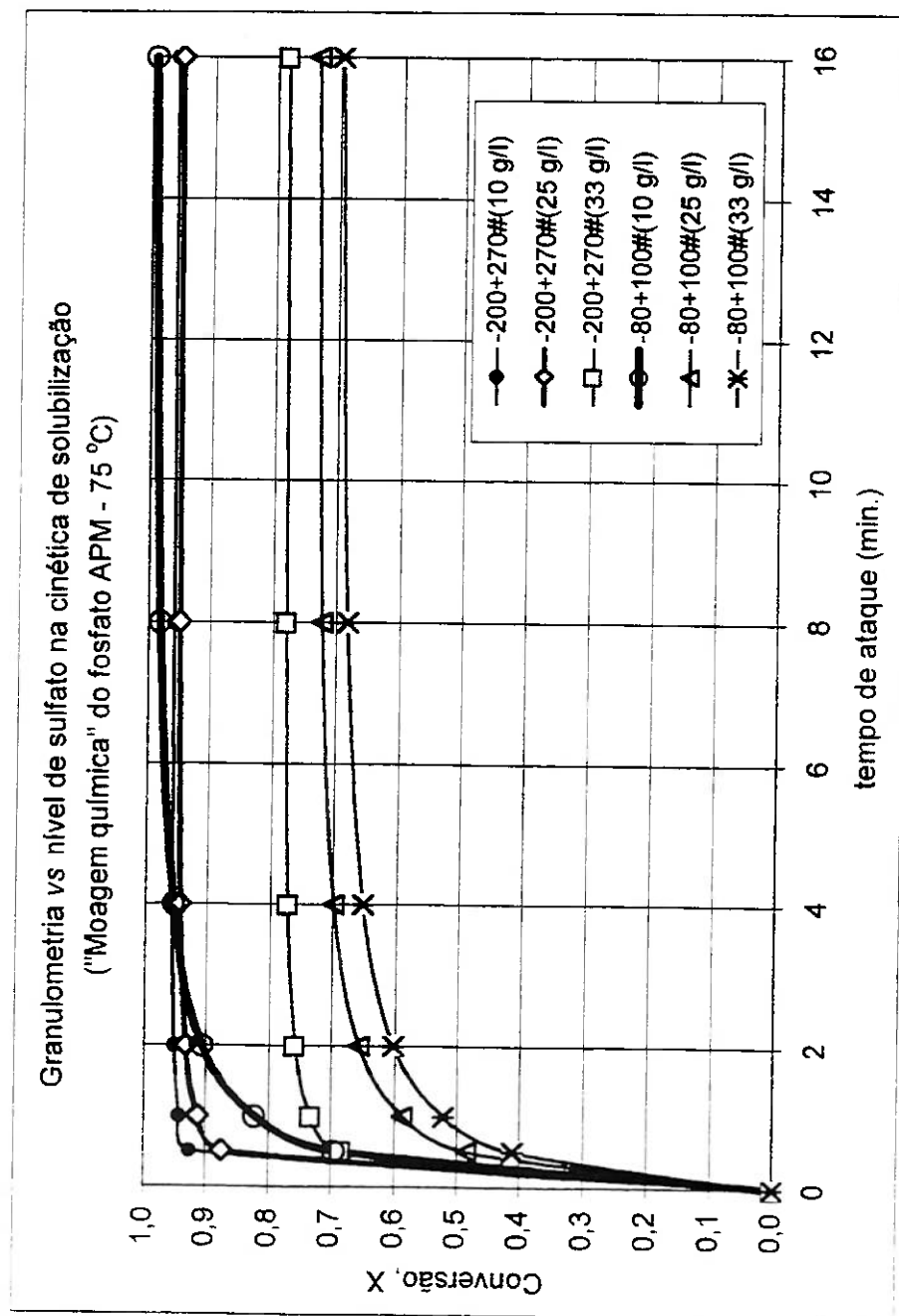


Figura 4.2 - Efeito combinado do nível de sulfato e granulometria na solubilização do fosfato APM.

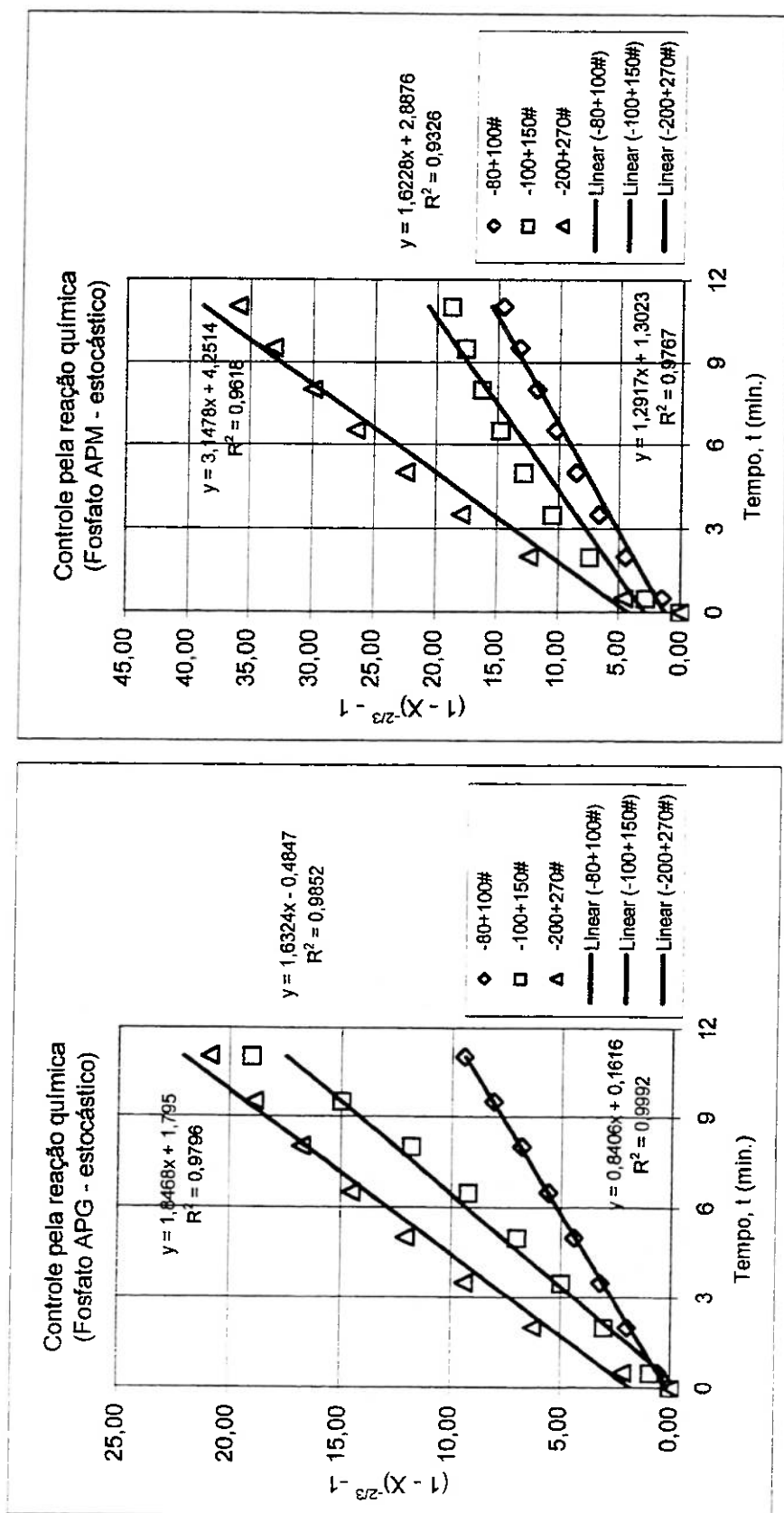
(a) Concentrado APG (0,0 g SO_4/l , 75 °C)(b) Concentrado APM (0,0 g SO_4/l , 75 °C)

Figura 4.3 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM

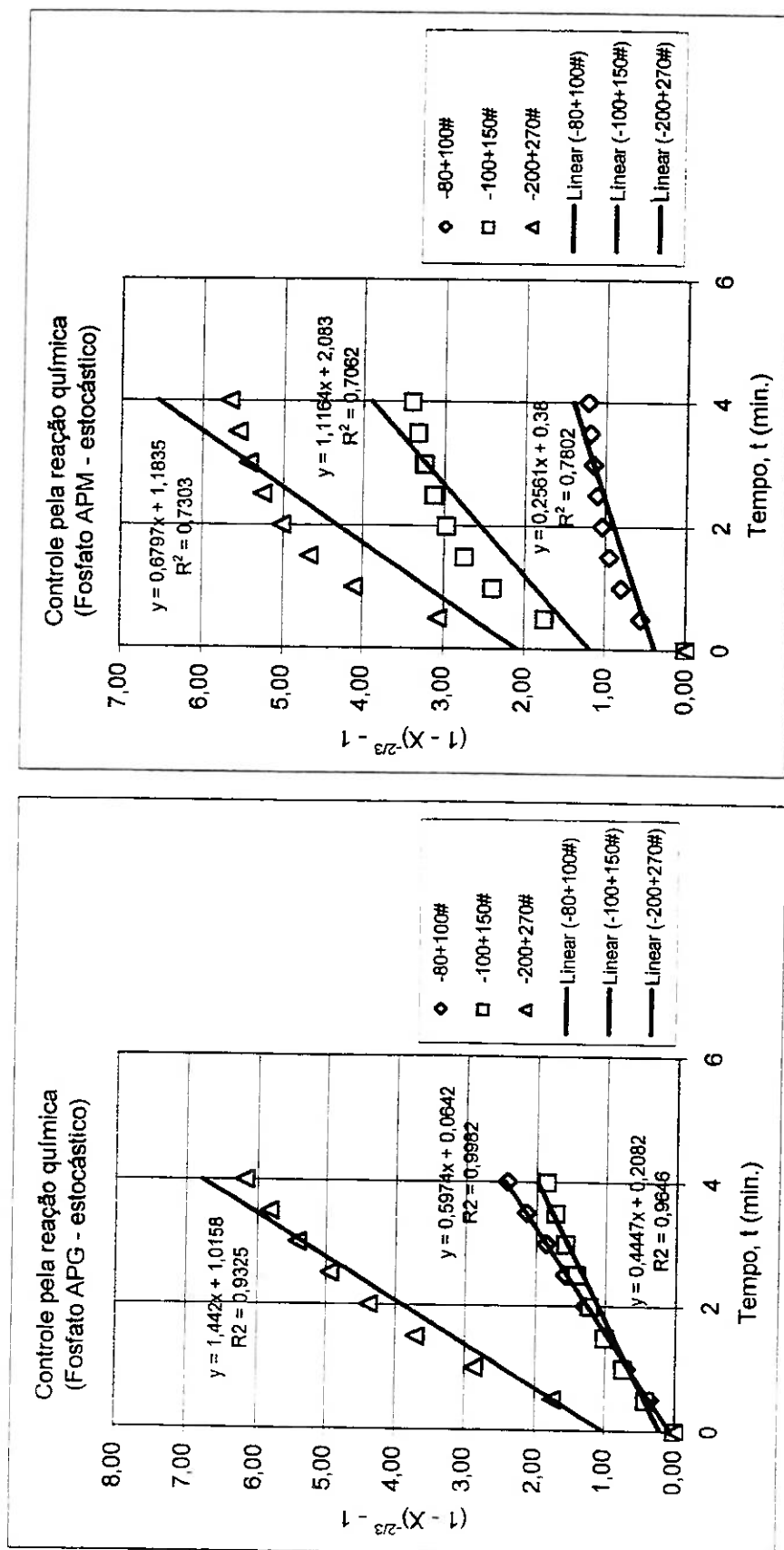
(a) Concentrado APG (25 g SO_4/l , 75 °C)(b) Concentrado APM (25 g SO_4/l , 75 °C)

Figura 4.4 - Modelo estocástico para as diferentes frações granulométricas dos fosfatos APG e APM

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

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

$$\left(\begin{array}{c} \text{Fração de} \\ \text{fosfato não} \\ \text{reagido} \end{array} \right) = \sum_{\substack{\text{todas} \\ \text{partículas} \\ \text{na saída}}} \left(\begin{array}{c} \text{Fração de fosfato} \\ \text{que permanece} \\ \text{entre} \\ t \text{ e } t + \Delta t \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Fração de fluido} \\ \text{que permanece} \\ \text{entre} \\ t \text{ e } t + \Delta t \end{array} \right) \quad (4.6)$$

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

$$1 - X = \int_0^{\infty} (1 - X) \cdot E \cdot dt \quad (4.7)$$

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

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

$$\tau = V/Q \quad (4.8)$$

onde,

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

Q = vazão volumétrica do fluido reacional.

Devido a mistura contínua, nem todo o material alimentado no reator permanece por um tempo igual ao de tempo residência τ ; boa parte da alimentação permanece no reator apenas com tempo $t < \tau$. A distribuição do tempo de residência de reatores do tipo tanque único agitado apresenta-se como uma curva de decaimento contínuo (Figura 4.5). No gráfico $E = f(t)$, da distribuição do tempo de residência (DTR), a área abaixo da curva no intervalo de tempo entre $t = 0$ e $t = t_1$ representa a fração da vazão de saída com idade menor que t_1 .

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

O arranjo de reatores com dois tanques agitados em série modifica sensivelmente a forma da curva de distribuição do tempo de residência (Figura 4.6). A introdução do segundo reator reduz significativamente o curto-circuito, pois a quantidade de material renovada nos instantes iniciais da alimentação é bem menor quando comparada ao reator monocuba.

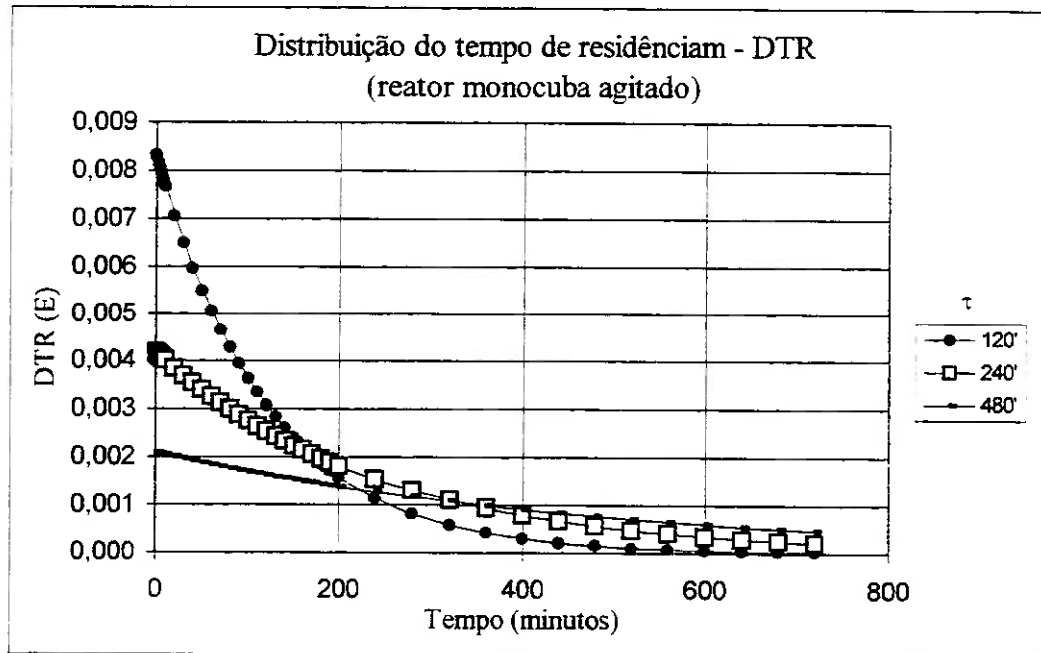
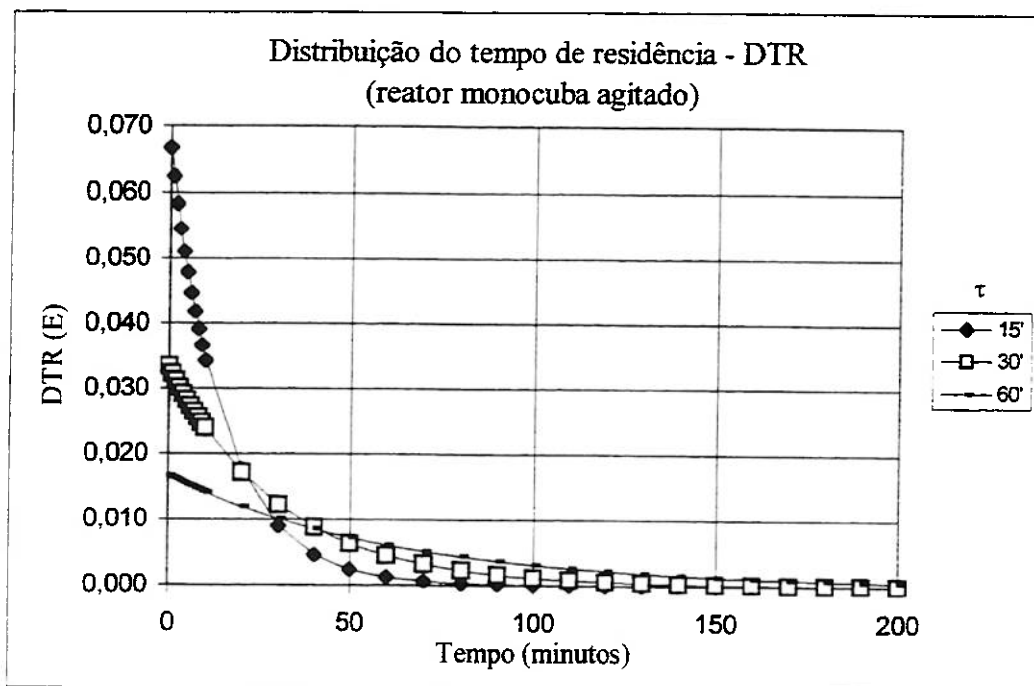


Figura 4.5 - Distribuição de tempo de residência em reator monocuba

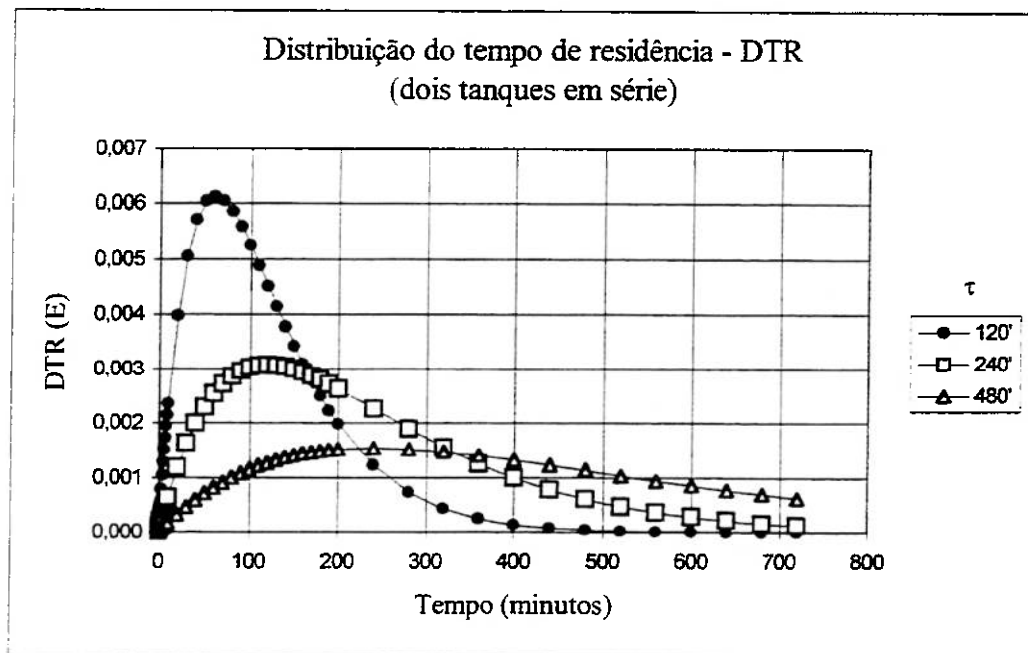
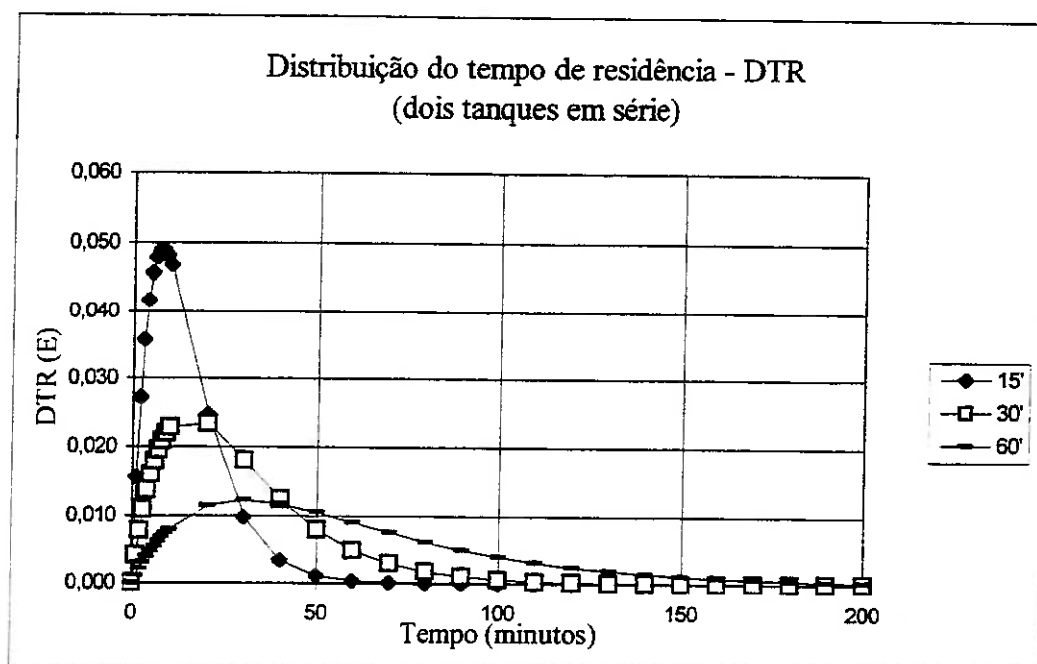


Figura 4.6 - Distribuição de tempo de residência em dois reatores em série

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

Ensaio cinéticos realizados em reator descontínuo (*batch*), com o concentrado fosfático rico em apatita granular (APG), de granulometria na faixa de 0 - 600 μm (16% + 100 # Tyler), solubilizado com solução a 30 % de P_2O_5 , nível de SO_4 variando de 10 a 40 g/l e temperatura de 75 °C, possibilitaram o levantamento de curvas cinéticas de conversão do P_2O_5 contido. O ajuste do modelo de Michaelis-Menten mostrou resultados satisfatórios, com coeficientes de correlação superiores a 0,99: (a) $X = 0,9977.t/(0,3068+t)$, para 19 g/l de SO_4 e (b) $X = 0,9971.t/(3,2211+t)$, para 28 g/l de SO_4 .

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

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

Este ganho de conversão deve-se exclusivamente à redução do descarregamento das frações de baixa idade, de polpa fosfórica contendo alto teor de fosfato inatacado, resultante da mudança do perfil de distribuição do tempo de residência (Tabela 4.1).

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

Comparando-se reatores de fluxo pistonado (V_p - *plug flow*) e reatores de mistura monocuba (V_m - agitados mecanicamente), ambos operados com ataque químico sob 19 g/l de SO_4 para obtenção de conversão da ordem de 99,3%, a relação de volumes reacionais é de $V_m/V_p = 280/60 = 4,7$. Essa condição pode ser minimizada, com o modelo de reatores agitados em série - cascata de reatores (Figura 4.7).

Para ataque químico sob 28 g/l de SO_4 , à medida que o número de estágios aumenta, a conversão de P_2O_5 da cascata de reatores de mistura aproxima-se da conversão do reator de fluxo pistonado. Considerando 3 reatores de mistura em série ($V_{m1} = V_{m2} = V_{m3}$), a relação de volumes reacionais, neste caso, situa-se ao redor de $V_{mTOTAL}/V_p \sim 1,5$.

Tabela 4.1 - Desempenho de arranjos de reatores - conversão de P_2O_5

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

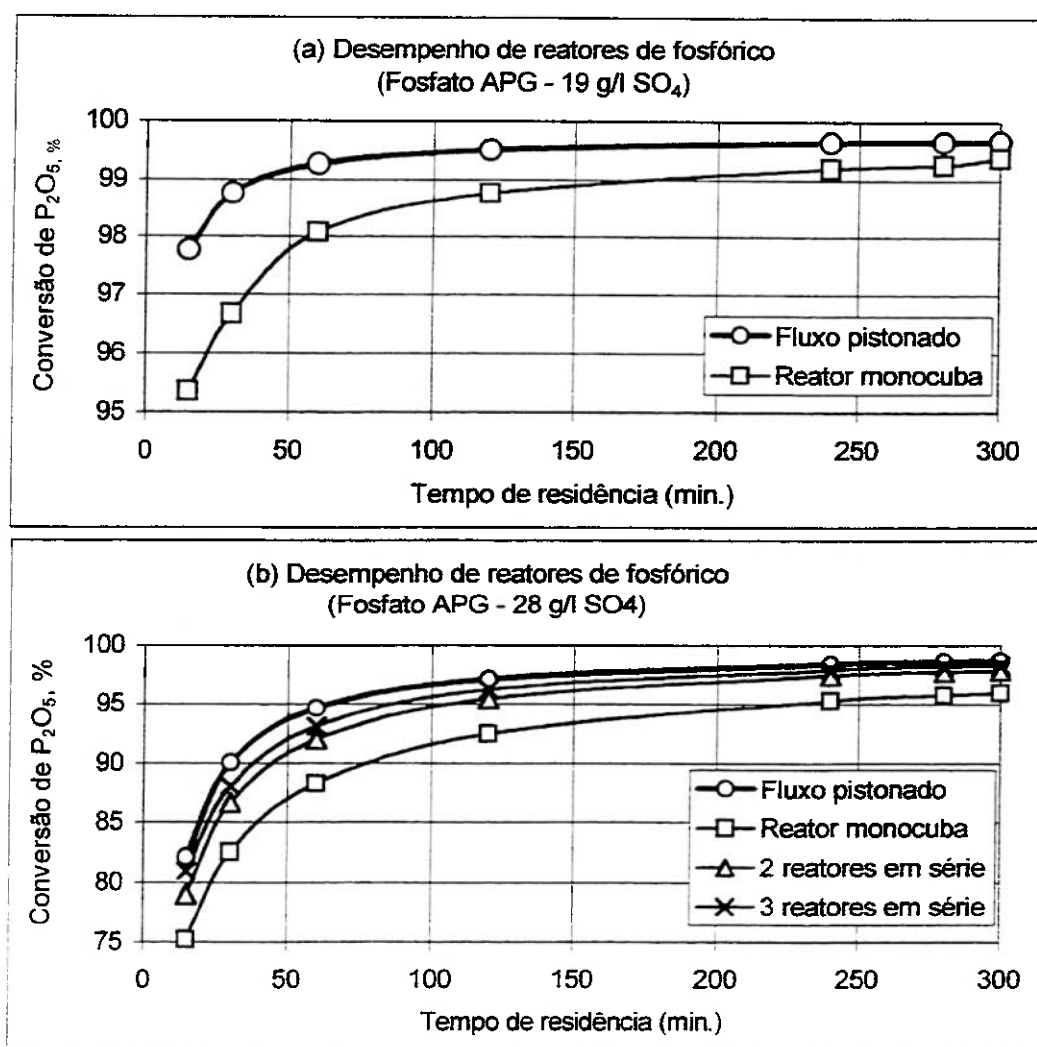


Figura 4.7 - Desempenho de arranjos de reatores para fosfórico

5 REATORES PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

5.1 Princípios Básicos e Desenvolvimento

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

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

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

• *Cristalização do Sulfato de Cálcio*

No processo de cristalização, a distribuição de tamanhos dos cristais depende das cinéticas de nucleação e de crescimento, que por sua vez são influenciadas pelas condições operacionais, composição das matérias-primas, geometria do sistema, entre outras variáveis. A caracterização de um conjunto de partículas pode ser efetuada através de distribuições, simples ou acumuladas, de massa ou número de partículas em função de intervalos de tamanho. Seja $n(L)$ a distribuição da população de partículas em função do tamanho L (0 até ∞). Esta função representa o número de partículas de um determinado tamanho, por unidade de volume de fase líquida da suspensão; é denominada de densidade populacional das partículas, e está relacionada aos parâmetros de processo pela seguinte equação:

$$n = n^{\circ} \exp(-L/G\tau) \quad (5.1)$$

A Eq. (5.1) representa a distribuição esperada de tamanhos de cristais produzidos. Um gráfico de $\ln(n)$ vs L resulta numa reta cuja inclinação é igual a $-1/G\tau$ e intercepto n° , com o eixo das ordenadas. Como o tempo de residência (τ) do cristalizador é uma variável conhecida, a taxa de crescimento dos cristais (G), pode então ser calculada (Randolph, 1971; Larson, 1973; Larson, 1978; Mullin, 1972; Bennett, 1988; Ring, 1988; Gill, 1989; Witkamp, 1989; Garside, 1991).

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

$$B^{\circ} = n^{\circ}G \quad (5.2)$$

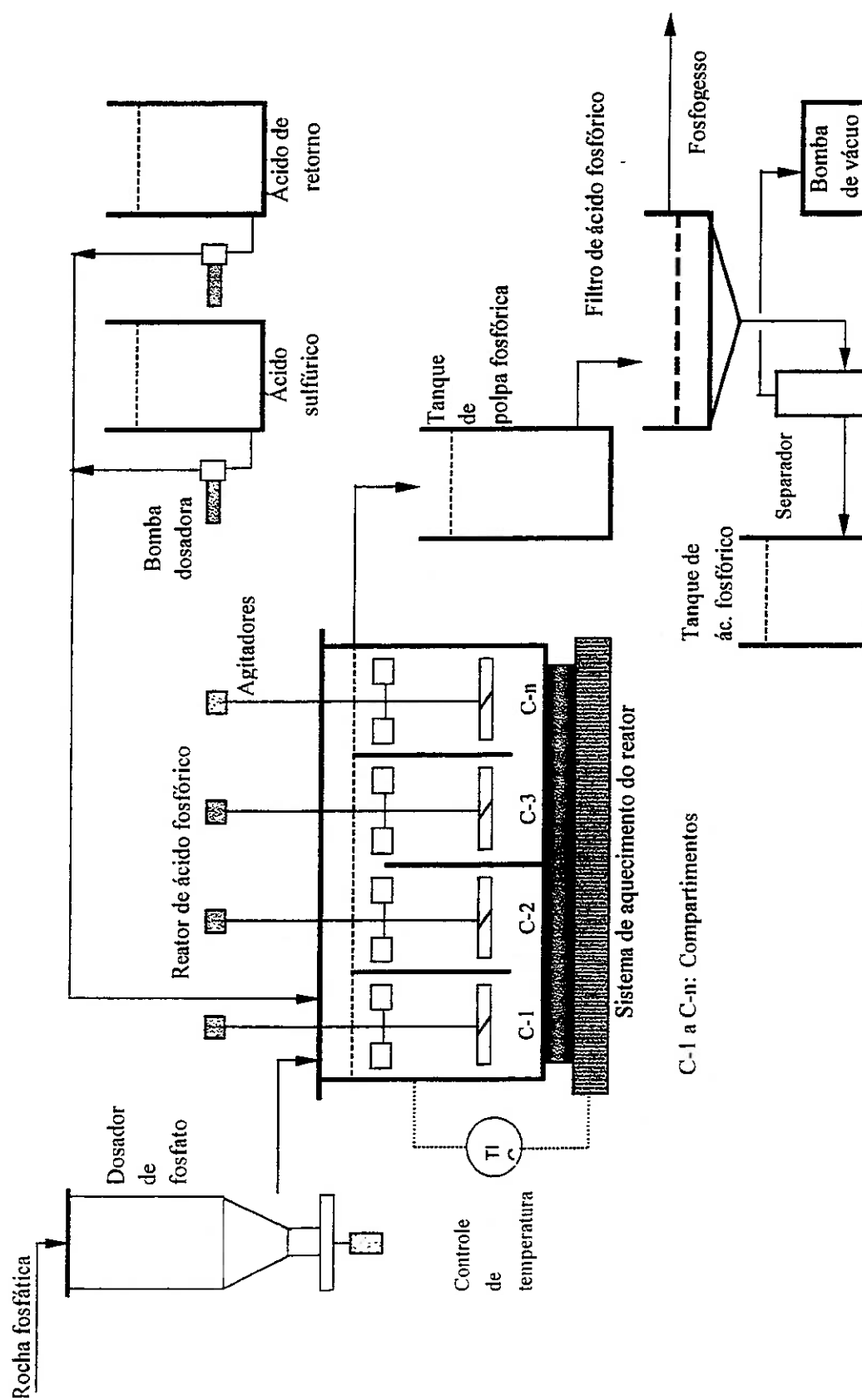


Figura 5.1 - Fluxograma conceitual de uma unidade piloto de ácido fosfórico

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

Num reator piloto de 3 compartimentos, operando com tempo de retenção de 6,3 horas, polpa fosfórica com 36% de sólidos em peso e nível de sulfato na fase líquida de 31 g/l (~2,3%) observou-se uma taxa de crescimento dos cristais de dihidrato (G) ao redor de 4,3 $\mu\text{m/h}$, taxa de nucleação (B^0) de $3,8 \cdot 10^8$ núcleos/l.h e tamanho médio dos cristais (L_a) da ordem de 99 μm (Tabela 5.1).

Analogamente, num reator monocuba industrial, operando com tempo de residência de 3,8 horas, polpa fosfórica com 36% de sólidos em peso e nível de sulfato na fase líquida de 38 g/l (~2,9%) observou-se também uma taxa de crescimento dos cristais de dihidrato (G) de 4,3 $\mu\text{m/h}$. Todavia, a taxa de nucleação (B^0) subiu para $4,8 \cdot 10^9$ núcleos/l.h, quase 13 vezes maior que a verificada para o reator multicompartimentado. Sob estas condições de processamento, o tamanho médio dos cristais (L_a) diminuiu para 60 μm .

Avaliações de desempenho da cristalização de fosfogesso a partir de fosfato de origem sedimentar (Flórida), em unidade industrial de ácido fosfórico dotada de sistema reacional do tipo multitanques, operando com volume específico de reação (V_{ER}) igual a 1,33 $\text{m}^3/\text{t}/\text{dia}$ de P_2O_5 , tempo médio de residência de 3,7 horas, polpa fosfórica de 37% de sólidos em peso e nível de sulfato de 2,7%, mostraram taxa de crescimento do dihidrato de 4,57 $\mu\text{m/h}$, taxa de nucleação da ordem de $1,5 \cdot 10^9$ e tamanho médio dos cristais ao redor de 62 μm (Monaldi, 1982).

• *Agitação Mecânica de Polpa Fosfórica*

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

Na produção de ácido fosfórico os principais tipos de impelidores encontrados nos sistemas de agitação são os seguintes: (i) pás retas inclinadas, (ii) hidrofólio e (iii) turbina de disco com pás retas. Um mesmo agitador pode acomodar combinações de impelidores de fluxo axial e radial, para desempenhar funções simultâneas tanto de suspensão de sólidos como de dispersão e incorporação das matérias-primas na polpa reacional.

Em que pese a experiência de projetistas e fabricantes, bem como a ampla gama de dados disponíveis de sistemas agitados, é sempre recomendável a realização de testes em escala piloto para avaliar e prever o comportamento de um agitador industrial. Ao se efetuar a transposição de escala (*scale-up*) de um agitador piloto para um industrial, deve-se ter em mente o seguinte: (i) o agitador piloto tem que ser uma versão em pequena escala do agitador industrial pretendido e não o agitador industrial se tornar uma versão ampliada do agitador piloto; (ii) é necessário manter a similaridade geométrica e hidrodinâmica dos agitadores piloto e industrial.

Uma vez que os impelidores são semelhantes geometricamente, a rotação do agitador industrial tem que ser determinada para satisfazer as exigências de processo. A rotação do impelidor industrial (N_L) pode ser calculada através da seguinte correlação:

Tabela 5.1 - Cálculo de taxas de nucleação e de crescimento de cristais de fosfogesso

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

$$N_L = N_s \left(\frac{D_s}{D_L} \right)^n \quad (5.3)$$

onde,

N_s = rotação do impelidor piloto ou de referência (modelo)

D_s = diâmetro do impelidor piloto ou de referência

D_L = diâmetro do impelidor industrial (protótipo)

n = expoente que depende da natureza dos processos físicos e químicos envolvidos.

O expoente “ n ” depende, também, do resultado de processo desejado. Pode ser calculado conforme os seguintes critérios de transposição de escala para a intensidade de agitação necessária (Dickey, 1984).

A experiência prática demonstra, na transposição da escala piloto para a industrial, a existência de uma relação entre o tipo de agitação mecânica (expoente – n) e a natureza dos processos físicos e químicos envolvidos:

Tabela 5.9 – Agitação mecânica (expoente “ n ”) vs natureza do processamento

Expoente “ n ”	Propriedade (<i>scale-up</i>)	Processos físicos e químicos
0	$Q/V = \text{cte.}$	mistura de líquidos miscíveis (<i>blend time</i>);
$\frac{1}{2}$	$Fr = \text{cte.}$	movimentação de superfície de contato (líquidos imiscíveis)
$\frac{2}{3}$	$P/V = \text{cte.}$	transferência de massa; reações químicas
$\frac{3}{4}$	$Fr.T/V = \text{cte.}$	sólidos em suspensão; dissolução
1	$T/V = \text{cte.}$	transferência de calor; bombeamento

(Costa, 1982; Oldshue, 1983; Dickey, 1984; McKetta, 1993)

5.2 Sistema Reacional para Fosfatos Ígneos

Uma vez analisados os aspectos de ordem mineralógica, termoquímica, cinética e de cristalização, através de caracterizações físicas e químicas, testes em bancada e em escala piloto, pode-se elaborar a concepção do reator de ácido fosfórico para processamento de fosfatos ígneos. Os dados resultantes devem permitir que se faça a definição dos seguintes parâmetros:

- (a) volume de reação e quantidade de tanques do sistema reacional ou compartimentos do reator;
- (b) sistema de agitação;
- (c) sistema de resfriamento;
- (d) sistema de tratamento de gases.

• Volume de reação

A definição do volume de reação deve ser efetuada dentro de uma visão integrada, levando-se em conta a etapa de filtração. Quanto maior o tempo de residência no reator, maiores são as conversões e as taxas de filtração, o que reduz os custos de produção.

A seleção das relações geométricas mais adequadas para o reator deve levar em consideração as características do meio agitado e do processamento a ser realizado (ataque, cristalização etc). De modo geral, para uma dada condição de processamento, o consumo de potência aumenta à medida que a relação altura de líquido/diâmetro do tanque - Z/T (*filling ratio*) - se afasta da unidade. A relação altura do tanque/diâmetro do tanque igual a um ($H/T = 1$) minimiza o consumo de chaparia para a sua construção. A adoção de Z/T igual a 1 leva a tanques com relações H/T ligeiramente superiores a 1, sem comprometer, contudo, a economicidade de sua construção.

Para operações de resfriamento com ar, é recomendável aplicar uma baixa relação H/T , o que confere um aspecto achatado ao reator, mas uma alta relação superfície/volume.

• Sistema de agitação

A definição do sistema de agitação deve ser também efetuada sob uma visão integrada agitador - tanque, a fim de possibilitar a obtenção de um conjunto harmonioso, em termos mecânicos e de processamento. Para tanto, algumas relações geométricas devem ser observadas:

- D - diâmetro do impelidor;
- T - diâmetro do tanque;
- Z - altura do fluido no interior do tanque;
- F - borda livre;
- C - distância do impelidor inferior até o fundo do tanque;
- S - espaçamento entre os impelidores;
- h - distância do impelidor superior até o nível de líquido;
- H - altura total do tanque;
- J - largura dos defletores (*chicanas*, *baffles*);
- E - distância dos defletores até o costado do tanque;

Essas variáveis estão relacionadas entre si da seguinte forma:

Tabela 5.12 – Relações geométricas típicas em tanques agitados

Relações geométricas	Faixa de variação	Valor usual
D/T	0,25 a 0,68	0,33 a 0,50
Z/T	0,50 a 3,00	1,00
J/T	1/14 a 1/8	1/12
C/D	0,50 a 1,00	1,00
S/D	0,70 a 2,20	1,00
h/D	0,40 a 1,80	1,00
F/Z	0,10 a 0,50	0,15
E/J	0,20 a 0,30	0,20

(Oldshue, 1983; Barreto, 1986; Terron, 1986)

O dimensionamento básico dos agitadores deve levar em consideração os seguintes itens (Silva, 1997b):

- (a) definição do tipo e número de impelidores;
- (b) definição da intensidade de agitação (rotação);
- (c) cálculo da potência absorvida pelo agitador;
- (d) indicação das principais características mecânicas: diâmetro do eixo, espessura das pás (palhetas), flexa máxima, velocidade crítica e materiais de construção
- (e) indicações para a unidade de redução de velocidade;
- (f) indicações para a unidade motora.

A potência absorvida pelo agitador pode ser calculada por:

$$P_{ABS} = \frac{N_p \gamma N^3 D^5}{75g} \cdot N_I \cdot F_G + P_V, \quad [CV] \quad (5.4)$$

onde,

- N_I = número de impelidores no agitador;
- $F_G = F_I \cdot F_C \cdot F_S \cdot F_W \cdot F_U \cdot F_I$ (fator de correção de potência absorvida);
- F_I = fator de correção para defletores e internos (baionetas, serpentinas etc);
- F_C = fator de correção para distância do impelidor ao fundo do tanque;
- F_S = fator de correção para distância entre impelidores;
- F_W = fator de correção para largura das pás do impelidor;
- F_U = fator de correção para impelidor bombeando para cima;
- F_I = fator de segurança;
- P_V = potência absorvida na vedação (selos, gaxetas etc), 0,3 a 1 CV;
- N_p = número de potência do impelidor;
- N = rotação do agitador, rps;
- D = diâmetro do impelidor, m;
- γ = peso específico do fluido, kgf/m^3 .

• Sistema de resfriamento

A temperatura é uma variável crítica do sistema de reação, porque afeta a hidratação do sulfato de cálcio. Na produção de ácido fosfórico via dihidrato, a temperatura do reator deve ser mantida na faixa de 75-80 °C, para concentrações de P_2O_5 na polpa fosfórica de 27-30%.

Para manter esta temperatura, o excesso de calor, originado da reação de ataque do fosfato, é removido pela evaporação de água (~ 0,9 a 1,1 t H_2O /t P_2O_5 produzido), através dos seguintes métodos: (i) passagem de ar pelo reator, (ii) circulação de polpa fosfórica por câmara de vácuo (*vacuum flash cooling*) e (iii) reator sob vácuo.

• Sistema de tratamento dos gases

Os vapores provenientes dos resfriadores a vácuo e os gases do resfriamento a ar do reator contêm flúor ($\text{SiF}_4 + \text{HF}$). Devem, portanto, receber tratamento em lavadores, antes de serem lançados na atmosfera. A eficiência de absorção de flúor nos lavadores pode ser calculada através das seguintes expressões:

$$E = 100.(p_1 - p_2)/(p_1 - p^*)(5.89) \quad (5.5)$$

e,

$$p_2 = [(p_1 - p^*)/e^{N_{tOG}}] + p^* \quad (5.6)$$

onde,

E, eficiência de absorção de flúor (%);

 p_1 , pressão parcial do flúor nos gases, na entrada do lavador (atm); p_2 , pressão parcial do flúor nos gases, na saída do lavador (atm); p^* , pressão de vapor do flúor no licor de circulação do lavador (atm); N_{tOG} , número de unidades de transferência de absorção (entre 1,5 a 3,5, dependendo do tipo de lavador e condições operacionais).

O número de unidades de transferências, N_{tOG} , está relacionado com o número de estágios necessários para efetuar o processamento. (Djololian, 1978; Treybal, 1980; Hansen, 1982,). Numa torre de absorção, a transferência de massa ocorre através da área interfacial líquido/gás: a . Conhecendo as condições operacionais e as características mecânicas e dimensionais do lavador, pode-se calcular o número de unidades de transferência:

$$N_{tOG} = K_{OG}.P_t.a.Z/G_S \quad (5.7)$$

onde,

 K_{OG} , coeficiente global de transferência de massa, $\text{kgmol/h.m}^2.\text{atm}$; P_t , pressão do sistema, atm; a , área interfacial líquido/gás, de transferência de massa, m^2/m^3 de recheio; Z , volume de recheio por seção unitária da torre, m^3 de recheio/ m^2 ; G_S , vazão específica de gases, kgmol/h.m^2 .

O coeficiente de transferência de massa, K_{OG} , depende de uma ampla gama de variáveis, dentre elas, o regime de escoamento das fases no interior do lavador (Número de Reynolds), as difusividades (D_{AB}) do SiF_4 e HF , a densidade, a viscosidade, a vazão dos gases dos gases e pressão do lavador (Fair, 1973; Maddox, 1973).

A área interfacial de transferência de massa, a , depende da relação líquido/gás (L/G) e das características do processo de aspersão do licor de circulação. A extensão da névoa gerada e as dimensões da câmara de absorção permitem calcular o parâmetro Z .

Otimização do volume de reação

O volume específico de reação - V_{ER} ($\text{m}^3/\text{t}/\text{dia}$ de P_2O_5) - traduz o tempo de residência (τ) do sistema de reatores. Ambos são afetados pela vazão e teor de sólidos da polpa fosfórica: quanto maior a vazão, menor o V_{ER} ; quanto mais alto o teor de sólidos, maior o V_{ER} . A filtrabilidade da polpa fosfórica e a recuperação de P_2O_5 na reação aumentam com a elevação do volume específico de reação. Assim, à medida que o V_{ER} aumenta, o tamanho do sistema reacional também aumenta, mas o tamanho do filtro de fosfogesso diminui, indicando desse modo a existência de um ponto ótimo, ao redor do qual, os investimentos de capital para os setores de reação e filtração da unidade industrial são minimizados (Silva, 1997a).

A avaliação do volume ótimo de um sistema reacional, composto por três reatores agitados em série e resfriados a vácuo, foi efetuada tendo por base as seguintes premissas:

- (a) capacidade de produção da unidade: 360 t/dia de P_2O_5 ;
- (b) faixa de variação do V_{ER} : 1,0 a 2,8 $m^3/t/dia$ de P_2O_5 ;
- (c) potência específica de agitação: 0,7 CV/ m^3 ;
- (d) densidade da polpa fosfórica: 1.600 kg/ m^3 ;
- (e) filtrabilidade da polpa (t $P_2O_5/dia/m^2$): 2,7 ($V_{ER} = 1$) a 7,0 ($V_{ER} = 2,8$);
- (f) recuperação de P_2O_5 (%): 95,1 ($V_{ER} = 1$) a 97,2 ($V_{ER} = 2,8$);
- (g) custo de rocha fosfática: US\$30/t;
- (h) custo de ácido sulfúrico: US\$40/t;
- (i) custo do concreto ($F_{ck} = 250$ kgf/ cm^2): US\$400/ m^3 ;
- (j) custo de revestimento para proteção química: US\$1.500/ m^2 ;
- (k) tensão admissível do solo (σ): 2 kgf/ cm^2 ;
- (l) taxa de desconto para investimento fixo: 10% ao ano (período de 10 anos);

Pelos resultados da avaliação do volume ótimo de reação, mostrados na Figura 5.2, pode-se observar que o $V_{ER} = 2$ $m^3/t/dia$ de P_2O_5 minimiza os custos operacionais e de investimento, para processamento deste fosfato ígneo.

• *Aplicação Industrial*

A prática industrial tem demonstrado que a concepção de reatores em série, para processamento de concentrados fosfáticos ígneos na produção de ácido fosfórico via dihidrato, proporciona altos índices de produtividade e de recuperação de P_2O_5 . A mesma tendência tem sido observada para os reatores multicompartimentados.

A aplicação do conceito de três reatores em série, numa unidade industrial de produção de ácido fosfórico, vem possibilitando a obtenção de índices operacionais satisfatórios. Os reatores são resfriados a vácuo, o que garante um adequado controle da temperatura do ataque e cristalização (Figura 5.3).

Neste circuito de processamento (Fig. 5.3), o fosfato (1) é alimentado no primeiro reator (RE-01), juntamente com a mistura de ácidos sulfúrico (2) e de retorno (3). A polpa fosfórica resultante (4) transborda para o segundo reator (RE-02), onde prossegue o ataque do fosfato. Estes dois primeiros reatores estão integrados pela circulação de polpa (6), que é bombeada (BM-01) para o resfriador a vácuo (RV-01).

Os vapores do resfriador (8) são tratados no lavador de gases (TL-01), para remoção do arraste e absorção do flúor com água. O licor resultante (9) é enviado para o filtro de fosfogesso, a fim de lavar as telas e posteriormente a torta de sulfato de cálcio. Um controlador de nível de líquido (LC) regula admissão de água de processo no lavador de gases.

Em seguida, os vapores lavados (10) e a água de resfriamento (13) entram no condensador barométrico (CB-01) e, pela contração de volume, gera-se vácuo no sistema. A remoção dos incondensáveis (14) é feita através da bomba de vácuo (BV-01). A água quente resultante (12) retorna ao sistema de resfriamento.

Os tanques de selagem (TN-01 e TN-02) asseguram o escoamento dos líquidos através das pernas barométricas, sem a quebra do vácuo no sistema.

Prosseguindo, a polpa fosfórica do segundo reator transborda para o terceiro (RE-03), sendo daí enviada para o filtro de fosfogesso (7).

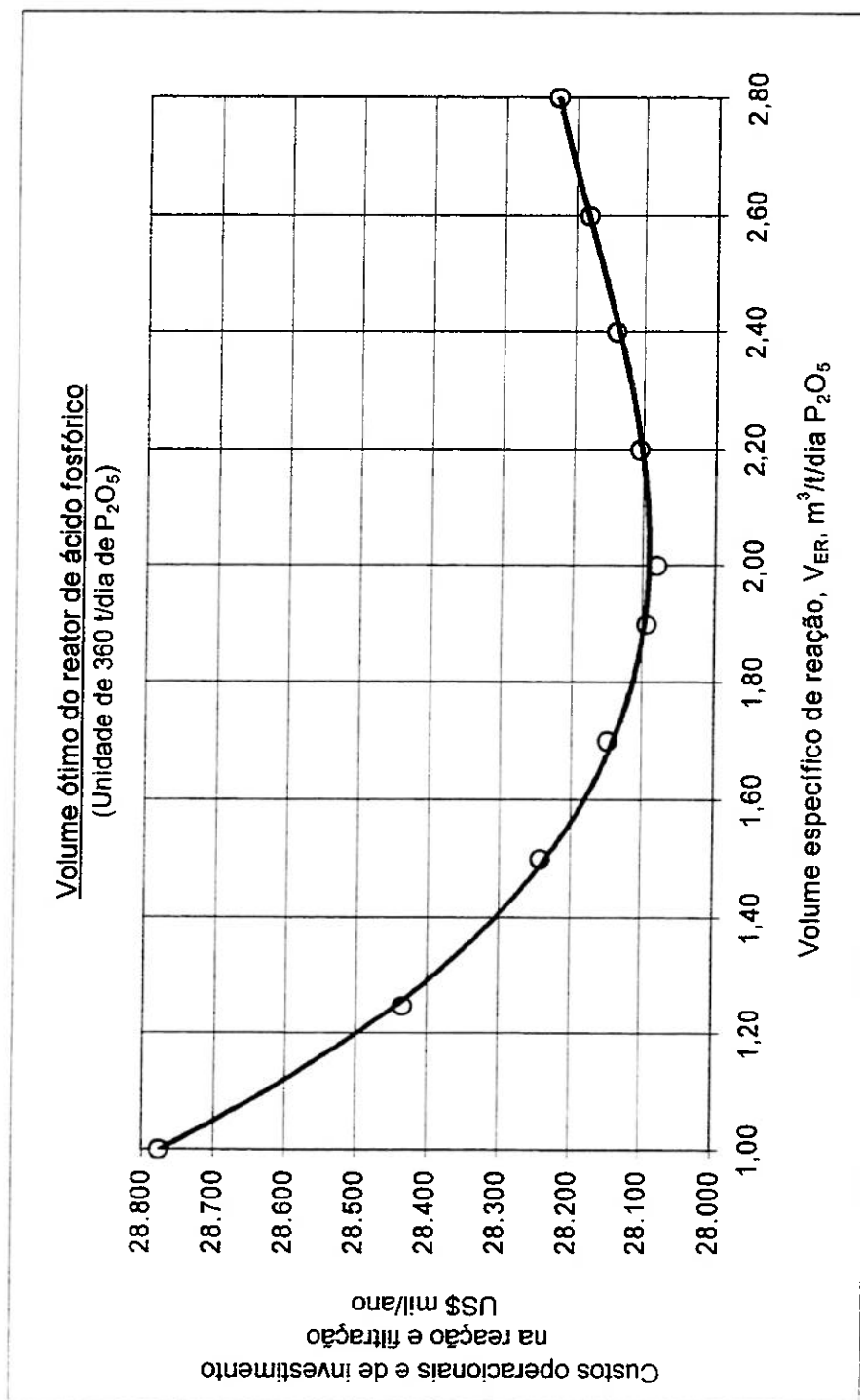


Figura 5.2 - Otimização do volume específico de reação para reatores de ácido fosfórico

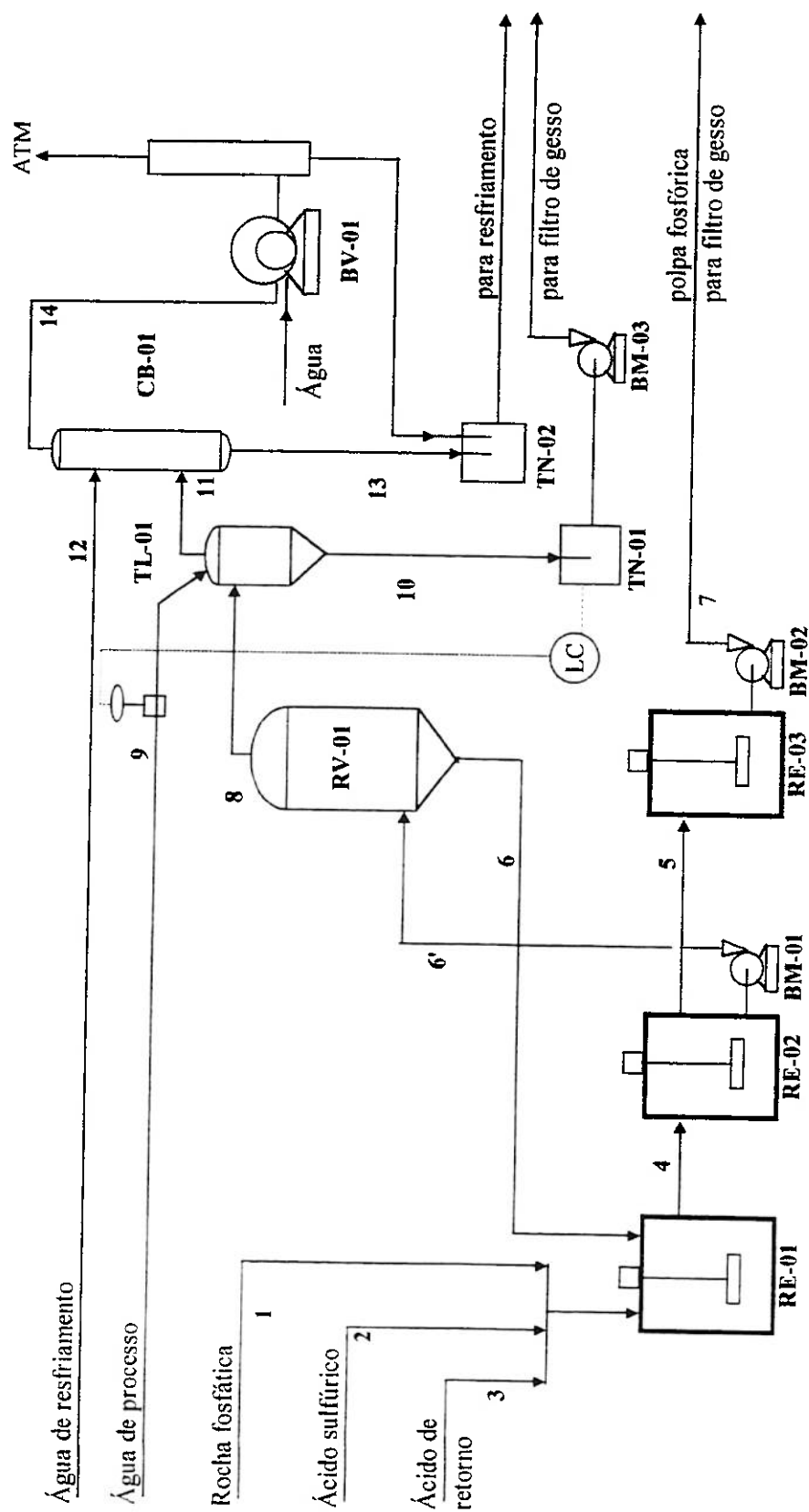


Figura 5.3 - Fluxograma de processo do setor de reação com resfriamento a vácuo (Unidade de 360 t P_2O_5 /dia).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos propostos neste trabalho foram (i) a análise do comportamento de concentrados apatíticos brasileiros na produção de ácido fosfórico e (ii) o desenvolvimento de uma metodologia para elaboração do projeto conceitual de reatores, a partir de dados gerados em bancada e em escala piloto.

Tendo em vista os aspectos analisados, pode-se então delinear um roteiro de atividades para o desenvolvimento do projeto conceitual de um reator de ácido fosfórico, para o processamento de fosfatos brasileiros:

- (a) caracterização física, química e mineralógica do concentrado apatítico a ser testado;
- (b) testes cinéticos em reator descontínuo, com similaridade geométrica e dinâmica ao reator industrial;
- (c) projeto e construção do reator piloto, observando os aspectos de similaridade;
- (d) montagem da unidade piloto e preparação para corridas: balanço de material, calibragem de equipamentos, definição de métodos analíticos para controle; plano de amostragem e arquivo de amostras;
- (e) pré-operação: testes de equipamentos com água; preparação de polpa fosfórica e de ácido de retorno;
- (f) corridas produção de ácido fosfórico: levantamento de dados de processo, caracterização física e química de correntes mássicas, avaliação de resultados e caracterização do comportamento do fosfato;
- (g) projeto conceitual do reator: definição da configuração, volume útil de reação, sistemas de agitação, resfriamento e tratamento de gases, especificação de materiais de construção e desenhos dimensionais básicos

Dessa forma, ter-se-á um reator, concebido e projetado sob medida, para o processamento otimizado de uma composição de minerais, na qual as apatitas constituem a maior parte, sendo que a influência das interações físico-químicas das impurezas minerais presentes foram captadas e incorporadas nos parâmetros de processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS. **Plano Nacional de Fertilizantes**. São Paulo, 1987.
- BARRETO, J. A. **Características de aplicação de agitadores aos processo químicos**. Revsita Brasileira de Engenharia Química, Julho, 1986.
- BECKER, P. **Phosphates and Phosphoric Acid - Raw materials, technology and economics of the wet process**. New York, Marcel Dekker, 1983.
- BENNETT, R. C. **Matching Crystallizer to Material**. Chemical Engineering, May 23, 1988.
- BROWN, G.G. & ASSOCIATES. **Unit Operations**. New York, 1950. p: 503-509.
- CHIEN, S. H.; BLACK, C. A. **Free Energy of Formation of Carbonate Apatites in Some Phosphate Rocks**. Soil Science, Vol. 40, p. 234, 1976.
- CHIEN, S. H. **Thermodynamic considerations on the solubility of phosphate rock**. Soil Science, Vol. 123, No. 2, p. 117, 1977.
- CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASSARE, K. **Cinética da oxidação da pirita em soluções de carbonato de sódio**. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 11., Natal, 1985. Anais, Natal, p. 283 - 297, 1985.
- CIMINELLI, V. S.; SILVA, R. M.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, S. A. **The Infuence of Mineralogical Variations on the Reactivity of Phosphate Rocks from the Araxa District, Brazil**. 1989 TMS annual meeting, The Minerals, Metals & Materials Society, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Las Vegas, Nevada, Feb/March, 1989.
- CIMINELLI, V. S. T.; OSSEO-ASSARE, K. **Kinetics of Pirite Oxidation in Sodium Carbonate Solutions**. Metallurgical and Materials Transactions, Vol 26B, p. 209 - 218, 1995.
- CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus - An outline of its chemistry, biochemistry and technology**. Amsterdam, Elsevier, 1985.
- DEAN, J. A. **LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY**. 13. ed. Singapore, McGrawHill, 13.ed. , 1987.
- DEER, W. E.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.
- DICKEY, D. S. **Liquid Agitation**. In: Handbook of Chemical Engineering Calculations. Chohey, N. P., Hichs, T. G. New York, McGraw-Hill, 1984. p: 12-1 a 12-20.

- DJOLOLIAN, C.; BILLAUD, D. **Absorbing Fluorine Compounds from Waste Gases.** Chemical Engineering Process, November, 1978.
- DUCROS, M. Rhône-Poulenc improves the single-tank phosphoric acid process - single agitator, faster filter. **Phosphorus & Potassium**, No. 88, March/April, 1977.
- EARL, C.; DAVISTER, A. ; THIRION, F. **The Davy/Prayon high strength phosphoric acid process: cogenerations ideal partner.** In: Annual Joint Meeting of the Central Florida and Peninsular Sections of the American Institute of Chemical Engineers, May 25, 1985.
- FAIR, J. R. et al. **Liquid – Gas Systems.** In: Chemical Engineers' Handbook. 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- GARSDIE, J.; DAVEY, R.J.; JONES, A. G. **Avances in Industrial Crystallization.** Oxford, Butterowrth, 1991.
- GILL, W. N. **Heat Tranfer in Crystal Growth Dynamics.** Chemical Engineering Progress, July, 1989.
- GREMILLION, L. R.; Mc CLELLAN, G. H.; LEHR, J. R. **Characterization of twelve phosphate rock concentrates from Tapira, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1975a.
- GREMILLION, L. R.; Mc CLELLAN, G. H.; LEHR, J. R. **Characterization of two phosphate rock samples from Patos de Minas, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1975b.
- GREMILLION, L. R.; LEHR, J. R. **Characterization of phosphate rock sample from Araxá, Brazil.** TVA, Muscle Shoals, 1976.
- HABASHI, F. **A Textbook of Hydrometallurgy.** Quebec, Métallurgie Extractive Quebec, Enr., 1993.
- HANSEN, A. O.; DANOS, R. J. **Scrubbers for Phosphoric Acid Plants.** Chemical Engineering Process, March, 1982.
- IFA – International Fertilizer Industry Assciation. **FERTILIZERS AND RAW MATERIALS SUPPLY AND SUPPLY/DEMAND BALANCES.** Paris, France, June 1999.
- IFDC - INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER. **Fertilizer Manual.** _____, 1978.
- JANSZ, J. J. C. **A stochastic modelling approach to chemically controlled dissolution of ground minerals.** Hydrometallurgy, 12, p. 225 - 243, 1894
- LARSON, M. A; GARSDIE, J. **Crystallizer Design Techniques Using the Population Balance.** The Chemical Engineer, June, 1973.

- LARSON, M. A. **Guidelines for Selecting a Crystallizer**. Chemical Engineering, February, 13, 1978.
- LEHR, J. R. **Phosphate Raw Materials and Fertilizers: Part I - A Look Ahead**. In: **THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE**. Muscle Shoals, USA, 1980. **Proceedings**. Muscle Shoals, American Society of Agronomy, 1980. p. 81.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1974. 2v.
- LEYSHON, D. W. **A single tank phosphoric acid reactor for today's higher costs and lower rock quality**. Phosphorus & Potassium, No. 97, September-October, p. 42, 1978.
- LEYSHON, D. W. **Phosphoric acid technology at large – Part II**. Phosphorus & Potassium, No. 224, November-December, p.19, 1999.
- MADDOX, R. N. **Gas Absorption**. In: Chemical Engineers' Handbook. 5. ed. Perry, R. H.; Chilton, C. H. Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- MCCLELLAN, G. H.; GREMILLION, L. R. **Evaluation of Phosphatic Raw Materials**. In: **THE ROLE OF PHOSPHORUS IN AGRICULTURE**. Muscle Shoals, USA, 1980. **Proceedings**. Muscle Shoals, American Society of Agronomy, 1980. p. 43.
- McKETTA, J. J. **Unit operations Handbook**. Vol 2. New York, Marcel Dekker, 1993.
- MONALDI, R. et al. **Revamping and Energy Cost Reduction Obtained in one Montedison's Phosphoric Acid Plants with Low Investment Cost**. In: Technical Conference Kallithea (Greece), 1982.; Reprints, IFA, 1982.
- MULLIN, J.W. **Crystallisation**. London, Butterworths, 1972
- OLDSHUE, J. Y. **Fluid Mixing Technology**. New York, Chemical Engineering McGraw-Hill, 1983. p: 1-31, 43-45, 57-65, 95-123, 169-179, 325-331, 407-421.
- PAA – PAULO ABIB ENGENHARIA. **Avaliação das rochas fosfáticas de Araxá e Catalão para produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados**. Belo Horizonte, 1979.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Prayon displays its phosphate technology and operations**. London, British Sulphur Publishing, P&K No. 174, july-august, p. 38, 1991a.
- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Reactors, agitators and filters for phosphoric acid plants**. London, British Sulphur Publishing, P&K No. 174, July-August 1991b.

- P&K - PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Phosphoric acid technology at large.** London, British Sulphur Publishing, P&K No. 221, May – June 1999.
- RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A. **Theory of Particulate Process: Analysis and Techniques in Continuous Crystallization.** New York, Academic Press, 1971.
- RING, T. A. **Making powders.** Chemtech, january, 1988.
- ROBINSON, N. **Fisons' experience on effect of phosphate rock impurities on phosphoric acid plant performance.** In: TECHNICAL-ECONOMIC CONFERENCE - FERTILIZER TECHNOLOGY, Orlando (Florida, USA), 1978. Reprints. ISMA, 1978.
- SILVA, G. L.; RODRIGUES, S. A.; SILVA, R.M. **Cinética de Solubilização de Concentrados fosfáticos da Arafertil.** In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Vol II. São Paulo, CEFER, 1988.
- SILVA, R. M. **Minerais Associados às Apatitas: Análise de sua influência na produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados.** Dissertação de Mestrado, USP, 1994.
- SILVA, R. M. **Análise Comparativa de Processos de Produção de Ácido Fosfórico.** Araxá, 1997a
- SILVA, R. M. **Mistura de Líquidos por Agitação Mecânica – Aplicações e dimensionamento básico de agitadores mecânicos.** Araxá, 1997b.
- SILVA, R. M. **Engenharia de acompanhamento de processos químicos.** Araxá, 1999.
- SLACK, A. V. **Phosphoric Acid.** New York, Macel Dekker, 1968. V. 1. p. 6-11, 307-320, 331-338 e 408-410
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry.** New York, John Wiley & Sons, 1980.
- TERRON, L. R. **Conceitos fundamentais de agitação de líquidos.** Revista Brasileira de Engenharia Química, Janeiro/Março, 1986.
- TESLENKO, V. V.; RAKOV, E. G. **Properties of fluossilicic acid.** The Soviet Chemical Industry, 13:12, 1981.
- TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations.** Singapore, MaGraw-Hill, 1980.
- UHL, V. W.; GRAY, J. B. **Mixing Theory and Practice.** Orlando, Florida, Academic Press, 1966. Vol I - p: 1-5, 111-143, 179-225. Vol II - p: 287-322.
- WITKAMP, G. J. **Crystallization of Calcium Sulfate and Uptake of Impurities.** Alblaserdam, O. Kanters, 1989.

BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

- BT/PMI/001 - Características Geométricas da Escavação Mecânica em Mineração: Exemplo de Escavadora de Caçamba de Arraste - ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/002 - Prospecção Geoquímica Experimental na Ocorrência de Ouro Tapera Grande - PAULO BELJAVSKIS, HELMUT BORN
- BT/PMI/003 - Estudo de Processo de Dupla Flotação visando o Beneficiamento do Minério Carbonático de Fosfato de Jacupiranga - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/004 - Desenvolvimento de um Equipamento Não-Convencional em Beneficiamento Mineral: A Célula Serrana de Flotação Pneumática - RICARDO NEVES DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/005 - Aluste de Modelos Empíricos de Operação de Ciclones - HOMERO DELBONI JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/006 - Contribuição ao Estudo dos Explosivos Permissíveis - AMILTON DOS SANTOS ALMEIDA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/007 - Contribuição ao Dimensionamento de Pilares em Minas Subterrâneas de Manganês - LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/008 - Exploração Mineral: Conceitos e Papel do Estado - LUIZ AUGUSTO MILANI MARTINS, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/009 - Otimização do Projeto de Pátios de Homogeneização através do Método da Simulação Condicional - FLAVIO MOREIRA FERREIRA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/010 - Considerações Gerais sobre Desmonte de Rocha: Análise de Custo - Índice de Produtividade e Otimização da Malha de Perfuração - MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/011 - Aglomeração de Rejeitos de Fabricação de Brita para sua Reciclagem - ARTHUR PINTO CHAVES, BRADDLEY PAUL
- BT/PMI/012 - Método de Dimensionamento de Peneiras para a Classificação Granulométrica de Rochas ou Minérios - FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/013 - Processo de Beneficiamento para Obtenção de uma Carga Mineral Nobre a partir do Fosfogesso - WALTER VALERY JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/014 - Estudo da Carboxi-Metil-Celulose como Aglomerante para Pelotização - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/015 - A Influência do Amido de Milho na Eficiência de Separação Apatita/Minerais de Ganga Via Processo Serrana - LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/016 - Beneficiamento de Crolita Natural - Estado da Arte - HENRIQUE KAHN, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/017 - Estudo da Variação do Índice Energético Específico - W_i , segundo a Granulometria do Ensaio, Obtida através de um Moinho de Bolas Padrão, em Circuito Fechado - MARIO SHIRO YAMAMOTO, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/018 - Fluorita - FERNANDO FUJIMURA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/019 - O Aproveitamento de Recursos Minerais: Uma Proposta de Abordagem a Nível Nacional - CELSO PINTO FERRAZ, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/020 - Comparação de duas Metodologias - A de Bieniawski e a de Panek, para Dimensionamento de Tirantes em Galerias Subterrâneas de Seção Retangular em Camadas Estratificadas - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/021 - Caracterização de Maços Rochosos através de Envolvimentos de Resistência por Tratamento Estatístico utilizando Dados de Laboratório do IPT Simulando Condições Geotécnicas do Maço - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/022 - Avaliação de Impactos Ambientais na Mineração de Combustíveis Fósseis Sólidos - GILDA CARNEIRO FERREIRA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/023 - O Lado Nocivo do Elemento Quartzo no Desgaste Abrasivo de Mandíbula de Britadores - FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/024 - Conceitos Básicos de Iluminação de Minas Subterrâneas - SÉRGIO MEDICI DE ESTON, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/025 - Sistema Computadorizado para Ajuste de Balanço de Massas e Metalúrgico - ANTONIO CARLOS NUNES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/026 - Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato - SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN
- BT/PMI/027 - Classificação de Maços quanto à Escarificabilidade - GUILHERME DE REZENDE TAMMERIK, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, LINDOLFO SOARES

- BT/PMI/028 - Análise Comparativa de Métodos de Amostragem de Depósitos Auríferos - FÁBIO AUGUSTO DA SILVA
SALVADOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/029 - Avaliação da Qualidade de Corpos Moedores para o Minério Fosfático de Tapira - MG - GERALDO DA SILVA
MAIA, JOSÉ RENATO B. DE LIMA
- BT/PMI/030 - Contribuição ao Estudo da Cominuição Inicial à Partir da Malha de Perfuração - MARCO ANTONIO REZENDE
SILVA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/031 - Análises Químicas na Engenharia Mineral - GIULIANA RATTI, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/032 - Usos Industriais da Atapulga de Guadalupe (PI) - SALVADOR LUIZ MATOS DE ALMEIDA, ARTHUR PINTO
CHAVES
- BT/PMI/033 - Minerais Associados às Apatitas: Análise de sua Influência na Produção de Ácido Fosfórico e Fertilizantes
Fosfatados - ROBERTO MATTIOLI SILVA, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/034 - Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari - ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/035 - Dimensionamento de Suportes em Vias Subterrâneas - LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, WILDOR
THEODORO HENNIES
- BT/PMI/036 - Estudos da Modelagem Matemática da Moagem com Seixos para Talco de Diversas Procedências - MARIO
VALENTE POSSA, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/037 - Mecânica de Rochas Aplicada ao Dimensionamento do Sistema de Atirantamento em Minas Subterrâneas -
LEONCIO TEÓFILO CARNERO CARNERO
- BT/PMI/038 - Geometria de Minas a Céu Aberto: Fator Crítico de Sucesso da Indústria Mineral - FÁBIO JOSÉ PRATI,
ANTÔNIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/039 - Substituição do Aço por Polímero e Compósitos na Indústria Automobilística do Brasil: Determinantes e
Consequências para o Mercado de Minério de Ferro - WILSON TRIGUEIRO DE SOUSA, EDUARDO
CAMILHER DAMASCENO, ANTONIO JOSÉ NAGLE
- BT/PMI/040 - Aplicação de uma Metodologia que Simule em Moinho de Laboratório Operações Contínuas de Moagem com
Seixos para Talco - REGINA COELI CASSERES CARRISSO, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA
- BT/PMI/041 - A Indústria Extrativa de Rochas Ornamentais no Ceará - FRANCISCO WILSON HOLLANDA VIDAL, ANTONIO
STELLIN JÚNIOR
- BT/PMI/042 - A Produção de Fosfato no Brasil: Uma Apreciação Histórica das Condicionantes Envolvidas - GILDO DE A. DE
SÁ C. DE ALBUQUERQUE, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/043 - Flotação em Coluna - Estado de Arte - JULIO CESAR GUEDES CORREIA, LAURINDO SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/044 - Purificação de Talco do Paraná por Flotação e Alvejamento Químico - IVAN FALCÃO PONTES, LAURINDO
SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/045 - Pequena Empresa - A Base para o Desenvolvimento da Mineração - GILSON EZEQUIEL FERREIRA,
EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/046 - Máquinas de Flotação - ROGÉRIO CONTATO GUIMARÃES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/047 - Aspectos Tecnológicos do Beneficiamento do Carvão de Candiota (RS) - ANTONIO RODRIGUES DE
CAMPOS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/048 - Efeito das Dimensões de Provetas no Dimensionamento de Espessadores - ELTON AZEVEDO MASINI,
ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/049 - Água no Processamento Mineral - RODICA MARIA TEODORESCU SCARLAT, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/050 - Drenagens Ácidas do Estéril Piiritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e Implicações
Ambientais - VICENTE PAULO DE SOUZA, LUIS ENRIQUE SÁNCHEZ
- BT/PMI/051 - "Caracterização Tecnológica de Minérios Auríferos. Um Estudo de Caso: O Minério Primário da Jazida de
Salamangone, AP." - MARIA MANUELA MAIA LÉ TASSINARI, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/052 - Ensino de Engenharia de Minas - WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/053 - Redistribuição de Tensões e Desenvolvimento da Zona Clástica em Túneis Circulares - FERNANDO
FUJIMURA
- BT/PMI/054 - Projeto de Barragem para Reservação de Mistos de Minerais Pesados Rejeitados pelo Beneficiamento de
Cassiterita na Mina do Pitinga - MARCELO PIMENTEL DE CARVALHO, EDER DE SILVIO, LINDOLFO DE
SILVIO
- BT/PMI/055 - A Segurança e a Organização do Trabalho em uma Mineração Subterrânea de Carvão da Região de Criciúma -
Santa Catarina - DORIVAL BARREIROS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/056 - Diagnóstico de Lixiviação para Minérios de Ouro - VANESSA DE MACEDO TORRES, ARTHUR PINTO
CHAVES
- BT/PMI/057 - O Estado da Arte em Tratamento de Minérios de Ouro - RONALDO DE MOREIRA HORTA, ARTHUR PINTO
CHAVES

- BT/PMI/058 - Vias Subterrâneas em Rocha - Escavação por Explosivos - WILDOR THEODORO HENNIES, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/059 - Aumento da Seletividade na Separação da Fluorita/Calcita/Barita/Apatita por Flotação. Jazida de Mato Preto - PR - MONICA SPECK CASSOLA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMC/060 - Desenvolvimento de Processo para Extração de Gálio do Licor de Bayer por Resinas de Troca-Iônica de Poli (Acrilamidoxima) - WALDEMARAVRITSCHER, LAURINDODESALLES LEALFILHO
- BT/PMI/061 - Estudo de Aspectos Geomecânicos Aplicados ao Projeto de Minas Subterrâneas - EDUARDO CÉSAR SANSONE, LINEU A. AYRES DA SILVA
- BT/PMI/062 - Avaliação da Recuperação de Áreas Degradadas por Mineração na Região Metropolitana de São Paulo - OMAR YAZBEK BITAR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/063 - Avaliação Técnica dos Processos de Cianetação/Adsorção da Mina de Fazenda Brasileiro - ÁUREA MARIA DIAS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/064 - A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil - YARA KULAIF, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/065 - Estudos de Flotação em Coluna com Finos de Fosfato da Ultrafertil em Escala Piloto - JOSÉ PEDRO DO NASCIMENTO, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/066 - Flotação da Apatita da Jazida de Tapira - MG - LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO- LUIZ A. F. BARROS, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/067 - Minerais Industriais: Conceituação, Importância e inserção na Economia - FRANCISCO REGO CHAVES FERNANDES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/068 - Atividades Micro-Sísmicas e a Ruptura de Rochas - FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/069 - Metodologia para Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Minerais - LÍLIA MASCARENHAS SANT'AGOSTINO, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/070 - Aplicação de Modelos Numéricos ao Projeto de Escavação por Explosivos de Túneis e Galerias - LUIZ CARLOS RUSILO, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/071 - O Estado da Arte da Cianetação de Minérios Auríferos - ROBERTO GOULART MADEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/072 - Revisão da Indústria Mineral de Titânio - ANTÔNIO HELENO DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/073 - Sistematização de Casos de Instabilidades em Encostas Rochosas no Município de Santos, Através de Nova Metodologia de Avaliação de Estabilidade - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/074 - A Minero-Metalurgia e suas Ligações com a Geologia e suas Engenharias de Minas, Metalúrgica e Química - RICARDO ALVARES DE CAMPOS CORDEIRO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/075 - A Redução da Umidade de Minérios de Ferro com o Emprego de Microondas - FERNANDO LEOPOLDO VON KRÜGER, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/076 - Estimção de Parâmetros do Modelo Cinético de Moagem - CLÁUDIO FERNANDES, ANTÔNIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMC/077 - A Bauxita e a Indústria do Alumínio - JOSÉ CRUZ DO CARMO FLÔRES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMC/078 - Técnicas de Tratamento de Minérios para Reciclagem de Vidro - CLEUSA CRISTINA BUENO MARTHA DE SOUZA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/079 - Comparação entre Cylpebs e Bolas na Moagem Secundária da Samarco Mineração - JOAQUIM DONIZETTI DONDA, ANTONIO EDUARDO CLARK PERES
- BT/PMI/080 - Calcários Dolomíticos da Região de Ouro Preto para usos na Metalurgia e como Rochas Ornamentais - MARCÍLIO DIAS DE CARVALHO, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/081 - Estudo de Reoxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins - ADÃO BENVINDO DA LUZ, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/082 - Recuperação do Gálio Existente no Licor de Bayer de Poços de Caldas por Flotação Iônica: Estudo dos Coletores - ANA MARGARIDA MALHEIRO SANSÃO, LAURINDO DE SALLES LEAL
- BT/PMI/083 - Contribuição ao Conhecimento de Argilas de Cuba - GUILLERMO RUPERTO MARTÍN CORTÉS, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/084 - Determinação da Rugosidade da Superfície de Descontinuidades Rochosas - JOSÉ MARGARIDA DA SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/085 - Serragens de Granitos para Fins Ornamentais - ANTONIO STELLIN JR
- BT/PMI/086 - Evolução Magmática e Modelo Metalogenético dos Granitos Mineralizados da Região de Pitinga, Amazonas, Brasil - SARA LAIS RAHAL LENHARO, HELMUT BORN

- BT/PMI/087 – Considerações sobre o Dimensionamento de Equipamentos de Carga e Transporte em Mineração a Céu Aberto – IESO DO COUTO COUTINHO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO, GIORGIO FRANCESCO CESARE DE TOMI
- BT/PMI/088 – Tratamento do Minério de Transição de Cobre e Ouro de Igarapé Bahia, Carajás, PA – DACILDO RODRIGUES DE SOUZA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/089 – Variáveis que Interferem nos Problemas Ambientais Gerados Durante os Desmontes de Rochas – VALDIR COSTA E SILVA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/090 – Caracterização Mineralógica do Minério de Cobre e Ouro Secundário de Igarapé Bahia – LUIS RODRIGUES ARMÔA GARCIA, PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO
- BT/PMI/091 – O Topázio na Região de Ouro Preto: Minas do Vermelhão e Capão do Lana – JAIR MAZON JÚNIOR, HELMUT BORN
- BT/PMI/092 – A Mineralização Aurífera de Fazenda Brasileiro – BA Aspectos Geológicos e Planejamento de Lavra – MARCO ANTONIO DE MORAES SILVA, HELMUT BORN
- BT/PMI/093 – Estudo dos Mecanismos de Adsorção em Meio Ácido dos Metais Chumbo e Zinco em uma Turfa de Jacaré – RJ – MARIA DIONÍSIA COSTA DOS SANTOS, LAURINDO DE SALLES LEAL
- BT/PMI/094 – Cartografia de Riscos Geológicos Associados a Escorregamentos no Município de Embu – RMSP – CÉLIA MARIA GARIBLADI, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/095 – Revisão da Teoria para Projeto de Taludes Heterogêneos em Minas a Céu Aberto – FLÁVIO MOREIRA FERREIRA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/096 – Estratégias para Remediação de um Sítio Contaminado por Metais Pesados: Estudo de Caso – JOSÉ ÂNGELO SEBASTIÃO ARAUJO DOS ANJOS, LUIS ENRIQUE SÁNCHEZ
- BT/PMI/097 – Estudo dos Elementos Abrasivos de Fios Diamantados para a Lavra de Granitos do Ceará – FRANCISCO WILSON HOLLANDA VIDAL, ANTONIO STELLIN JÚNIOR
- BT/PMI/098 – Caracterização Mineralógica do Depósito de Terras no Complexo Alcalino – Carbonatítico de Barra do Itaipirapuá (SP/PR) – Área de Detalhe I – Maria de Lourdes Lorenzi, Henrique Kahn
- BT/PMI/099 – Considerações sobre a Seleção de Equipamentos para o Transporte de Minérios – ALEXANDRE DE SANT'ANNA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/100 – Desgaste Abrasivo em Britadores de Mandíbulas – NILSON MAR BARTALINI, FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/101 – Viabilidade do Emprego de Finos de Basalto em Concreto Compactado a Rolo – KLEBER DA SILVA MENDES, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/102 – Sistema Especialista para o Processamento de Minérios de Ouro – VANESSA DE MACEDO TORRES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/103 – Desenvolvimento de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com a Resina Poliamidoxima (ES-346) para a Determinação Potenciométrica de Gálio – MARCO ROGÉRIO BARRIOS, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/104 – Desenvolvimento de Processo para o Aproveitamento do Feldspato Contido em Finos de Pedreira de Nefelina Sienito – PAULO FERNANDO ALMEIDA BRAGA, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/105 – Os Recursos Minerais e a Economia Internacional: Uma Reavaliação das Teorias – FRANCISCO REGO CHEVES FERNANDES, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/106 – Importância dos Aspectos Geológico-Geotécnicos em Obras Implantadas na Serra do Mar – Uma Metodologia de Manutenção Preventiva – ORIOVALDO CUNHA MARTINEZ, FERNANDO FUJIMURA
- BT/PMI/107 – Lixiviação e Adsorção em Fazenda Brasileiro – CVRD: Uma Questão de Produtividade – ÁUREA MARIA DIAS GOMES, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/108 – Análise Quantitativas por Difração de Raios-X em Engenharia Mineral – Aplicação dos Métodos de Rietveld e do Padrão Interno – GABRIELA CAMPOS FRONZAGLIA, HENRIQUE KAHN
- BT/PMI/109 – Avaliação das Principais Causas de Acidentes em Barragens de Contenção de Rejeitos Devido a Fatores Geológicos e Geotécnicos – FERNANDO IVAN VÁSQUEZ ARNEZ, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/110 – Problemas Relacionados a Tensões Naturais Durante a Lavra de Rochas Ornamentais – HUGO ANTONIO MERCONCHINI VEGA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/111 – Sistemas de Classificação na Análise da Estabilidade de Taludes em Maciços Brandos – ANDREA CRISTINA Y. DE MATTOS, LINDOLFO SOARES
- BT/PMI/112 – Metodologia para Amostragem de Material Particulado em Suspensão (MPS) – IVO TORRES DE ALMEIDA, SERGIO MÉDICI DE ESTON
- BT/PMI/113 – Viabilização da Recuperação de Ouro de Minério Primário por Lixiviação em Pilha Mediante o uso de Britadores não Convencionais: Um Estudo de Caso: O Minério Primário da Mina de Almas-Paiol, TO – SALOMÃO SOLINO EVELIN, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/114 – Aplicação de Aditivos Químicos à Filtragem de Polpas de Minerais – LUIZ GUSTAVO ESTEVES PEREIRA, LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO
- BT/PMI/115 – Proposta de Gerenciamento Ambiental de uma Área Degradada nos Municípios de Mauá e Ribeirão Pires – Região Metropolitana de São Paulo – ÁLVARO GUTIERREZ LOPEZ, LUIZ ENRIQUE SÁNCHEZ

BT/PMI/116 – Experiência de Gerenciamento da Reforma e Adequação de um Moinho de Bolas de 4000 HP para nova Aplicação – AROLDO DUTRA GARCIA, ARTHUR PINTO CHAVES

BT/PMI/117 – Efeitos da Viscosidade no Processo de Deslamagem com Microciclones em Polpa Não-Newtoniana de Rocha Fodfática – MARIO VALENTE POSSA, JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA

BT/PMI/118 – Caracterização Tecnológica de Depósitos de Cromita da Província de Camagüey, República de Cuba – JULIÁN ANDRÉS MÉNDEZ GARCÉS, HENRIQUE KAHN

BT/PMI/119 – Garimpo de Ouro no Brasil: Desafios da Legalização – MARIA LAURA TAVEIRA DA MOTA GERALDES DE CARVALHO BARRETO, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO

