

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais
aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial”**

Autor: Sebastião Ailton Rodrigues
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Maio - 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Sebastião Ailton Rodrigues

**“Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais
aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte, MG
Escola de Engenharia da UFMG
Maio - 2011

AGRADECIMENTOS

Aos professores Antônio E. C. Peres, George E. S. Valadão, Paulo Roberto Brandão e a Jeaneth Benedetto e Eliomar Ferreira, pela atenção, orientação, incentivo e experiências trocadas para a realização deste trabalho;

Ao Centro de Desenvolvimento Mineral – CDM / Vale pelo apoio de suporte necessário para a realização deste trabalho;

Aos colegas da Vale pelo apoio e colaboração em todas as etapas desse trabalho. Em especial a Wagner Soares, Márcio Jacob, Suzilei Silva, Luzia Cristina, Eneida Berbare, Sibelle Andrade, Fernanda Feijó, Tiago Berni pela amizade, disponibilidade, e apoio nos ensaios e análises químicas e ao Mário César Modesto pela gratidão, incentivo e consideração;

A Vale Fertilizantes (ex-Fosfertil Uberaba), em especial aos engenheiros Néder Cagliari, Kenedy Carvalho e Carlos Tomaz pelo fornecimento das amostras de ácido fosfórico utilizadas no trabalho e ao João de Brito (ex-Bunge Cajati) pela contribuição técnica;

Ao Professor Marcelo Borges Mansur pelo incentivo na escolha do tema, pela boa vontade na discussão dos resultados, na correção da redação e pela orientação de todo o trabalho;

Aos funcionários da secretaria do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas e Metalurgia da UFMG em especial a Maria Aparecida Pacheco pelo apoio administrativo;

A todos que me incentivaram e contribuíram para conclusão deste trabalho, em especial a minha esposa Míriam, e filhos pela compreensão e paciência. A minha família, em especial meus pais Sebastião e Iracy (ambos in memoriam) e meus irmãos, por terem me ajudado e incentivado ao longo de minha vida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama do processo via úmida a partir do concentrado de fosfato.	2
Figura 4.1. Montagem utilizada para a obtenção dos dados de equilíbrio.	29
Figura 4.2. Montagem do agitador e do béquer no banho termostático.	29
Figura 5.1. Composição teórica do sistema H ₃ PO ₄ -H ₂ O segundo CHERIF et al. (2000).	36
Figura 5.2. Extração de fósforo nos ensaios da etapa I.	38
Figura 5.3. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	40
Figura 5.4. Extração de Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	41
Figura 5.5. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	42
Figura 5.6. Comportamento do (a) Tempo de separação de fases e (b) Variação de volume das fases nos ensaios da etapa I.	43
Figura 5.7. Extração de fósforo nos ensaios da etapa II.	45
Figura 5.8. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa II: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	46
Figura 5.9. Extração de Al, Ca, Fe, Mg, Si e Ti nos ensaios da etapa II: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	48
Figura 5.10. Extração de fósforo nos ensaios da etapa III.	49
Figura 5.11. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	50
Figura 5.12. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	51
Figura 5.13. Extração de Al, Ca, Fe, Mg e Mn e Sr nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	52
Figura 5.14. Extração de fósforo nos ensaios da etapa IV.	53
Figura 5.15. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	55

Figura 5.16. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	56
Figura 5.17. Extração de Al, Ca, Fe, Mg e Mn e Sr nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.	57
Figura A.1. Ilustração de uma curva de calibração de um espectrofotômetro (AFPC – 2001) ...	70

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Classificação do ácido fosfórico em função da presença de impurezas (valores típicos).	11
Tabela III.2. Especificação de ácido fosfórico purificado.....	15
Tabela III.3. Capacidade de carregamento do ácido fosfórico em aminas.	23
Tabela III.4. Efeito sinérgico do DBBP com aminas.	23
Tabela IV.1. Condições dos ensaios de clarificação do ácido com carvão ativado.	27
Tabela V.1. Caracterização inicial do ácido fosfórico bruto.	31
Tabela V.2. Condições dos ensaios da etapa de pré-tratamento.	32
Tabela V.3. Caracterização química da torta gerada na etapa de pré-tratamento.	33
Tabela V.4. Caracterização do ácido fosfórico antes e após a etapa de pré-tratamento.	34
Tabela V.5. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa I.	37
Tabela V.6. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa II.	44
Tabela V.7. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa III.	49
Tabela V.8. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa IV.	53

RESUMO

A avaliação atual dos depósitos de fosfatos revela uma tendência na redução dos teores de fósforo e conseqüente elevação nos de elementos contaminantes. Isto implica na obtenção de concentrados fosfáticos de qualidade inferior que poderão requerer o uso de processos de purificação até mesmo para a produção de ácido fosfórico grau fertilizante. A extração por solventes tem sido aplicada à purificação de ácido fosfórico utilizando-se extratantes orgânicos derivados de funções químicas variadas, como éteres, álcoois, cetonas, ésteres carboxilados, triálquilfosfatos e compostos derivados de aminas. Estes extratantes podem ser empregados tanto isoladamente quanto em misturas, já que algumas misturas de extratantes podem resultar em separações mais eficientes devido a algum efeito sinérgico. No presente trabalho os seguintes extratantes comerciais foram estudados, em separado e em misturas, na purificação de ácido fosfórico industrial: Fosfato de tributila (TBP), Éter di-isopropílico (EDIP), Metil-isobutilcetona (MIBK), Alamina 336, Hexanol e Heptanol. Verificou-se que EDIP e TBP são os extratantes mais adequados à purificação de ácido fosfórico estudado, porém extrações relativamente elevadas de sulfato e flúor foram obtidas com estes reagentes em algumas situações. Neste caso, é crucial que a etapa de pré-tratamento seja eficiente. A presença de álcoois também parece inibir a extração de sulfato e flúor, porém pode resultar em menores extrações de fósforo, o que pode ser compensado com o aumento na relação volumétrica de fases O/A. O uso de aminas mostrou-se desvantajoso, enquanto que a diminuição na temperatura apresentou resultado insignificante. Verificou-se também que é preciso avançar na metodologia analítica aplicada à determinação de impurezas presentes em soluções concentradas de ácido fosfórico após contactação com solventes orgânicos.

Palavras-chave: ácido fosfórico; extração por solventes; purificação.

ABSTRACT

A rationalized evaluation of phosphate deposits shows a trend of P_2O_5 grade reduction along with a resulting increase in contaminants in new ore bodies that are found around the globe. For that reason, breakthrough purification processes need to be developed to properly refine the produced phosphoric acid, even fertilizer grade. Solvent extraction has been applied to phosphoric acid purification applying organic extractants with different functional groups, such as ethers, alcohols, ketones, esters, trialkylphosphates and amines. These extractants can be evaluated separately or in synergistic mixtures that could bring, among other benefits, more efficient phase separation. The present work has evaluated the following commercial extractants, isolated or in synergistic mixtures, for industrial phosphoric acid purification: Tributyl Phosphate (TBP), Di-Isopropyl Ether (EDIP), Methyl-Isobutyl Ketone (MIBK), Alamine 336, Hexanol and Heptanol. It was found that EDIP and TBP are the most suitable extractants for purification of the specific industrial phosphoric acid that was the focus of this study, but relatively high sulphate and fluorine extractions were also seen. In order to avoid that contamination, an efficient pre-treatment stage is critical. Use of alcohols is also an alternative for inhibiting both sulphate and fluorine extractions, but can also result in lower phosphorous recoveries, that can be compensated by a higher organic/aqueous ratio. Usage of amines is not beneficial, as it extracts impurities and deteriorates phase separation. Temperature reduction did not bring any particular benefits to the process. It was also confirmed that an improvement in analytical methodology is needed, especially applied to impurity determination in concentrated phosphoric acid solutions, right after a solvent extraction operation.

Keywords: phosphoric acid; solvent extraction; purification.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Impurezas presentes em concentrados fosfáticos da produção de ácido fosfórico	5
3.2.1. Efeito das impurezas na definição do processo	6
3.2.2. Efeito das impurezas na corrosão/erosão de equipamentos	7
3.2.3. Efeito das impurezas na incrustação de equipamentos e tubulações	8
3.2.4. Efeito das impurezas na etapa de filtração do ácido fosfórico	9
3.2.5. Efeito das impurezas na qualidade do ácido fosfórico	10
3.2.6. Efeito das impurezas na produção de fertilizantes e fosfato bicálcico	11
3.2. Extração por solventes aplicada à purificação de ácido fosfórico	12
3.2.1. Processos Prayon, Rhône Poulenc e IMI	14
3.2.2. Purificação de ácido fosfórico utilizando-se álcoois.....	17
3.2.4. Purificação do ácido fosfórico utilizando-se MIBK.....	21
3.2.5. Purificação de ácido fosfórico utilizando-se aminas	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. Coleta e caracterização das amostras de ácido fosfórico bruto	24
4.2. Pré-tratamento e caracterização do ácido fosfórico a ser purificado.....	25
4.3. Ensaio de extração por solventes utilizando-se misturas de extratantes.....	27
4.4. Materiais e reagentes.	29
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
5.1. Caracterização das amostras de ácido fosfórico bruto	31
5.2. Pré-tratamento e caracterização do ácido fosfórico diluído	32
5.3. Ensaio de extração por solventes	36
6. CONCLUSÕES	59
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
Anexo A - Métodos Analíticos.....	68

1. INTRODUÇÃO

O ácido fosfórico H_3PO_4 é um oxiácido fraco derivado do anidrido fosfórico amplamente empregado na indústria. Sua aplicação depende do seu grau de pureza, a saber: o ácido fosfórico *grau comercial* é usado, por exemplo, em processos de decapagem e na produção de fertilizantes; o ácido fosfórico *grau alimentício* animal ou humano é empregado respectivamente na produção de sais minerais para a alimentação animal ou na acidificação de alimentos e de bebidas para o consumo humano; já o *grau farmacêutico* é usado na indústria farmacêutica.

Existem duas rotas principais para a produção de ácido fosfórico:

- Via úmida, responsável pela maior parte da produção industrial de ácido fosfórico no mundo. Este processo se dá pela solubilização da apatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(X_2)$, em que $X = F, OH$ ou Cl) em ácido sulfúrico, tendo como subprodutos principais H_2SiF_6 e $CaSO_4 \cdot nH_2O$ (gesso hidratado, apresentando água de cristalização nas formas hemihidrato $n=1/2$ e dihidrato $n=2$) como subprodutos principais, e
- Via seca ou térmica, que consiste na queima de fósforo branco em presença de ar para a formação de P_4O_{10} , seguida de hidrólise. O ácido fosfórico produzido por este processo já é de grau farmacêutico.

A obtenção do ácido fosfórico por via úmida (também denominado como processo WPA, do inglês *Wet Phosphoric Acid*) ocorre mediante a digestão do concentrado de fosfato com ácido sulfúrico e consiste basicamente das seguintes etapas, como mostrado esquematicamente na Figura 1.1: (i) Ataque ácido, que consiste na reação do ácido sulfúrico com o concentrado de fosfato, (ii) Filtração do ácido diluído para a remoção de fosfogesso, e (iii) Concentração do ácido final. Na etapa de concentração do ácido final, o ácido fosfórico diluído contendo 25-28% ou 40-45% em massa de P_2O_5 para os processos dihidrato ou hemihidrato, respectivamente, é concentrado para 52-54% de P_2O_5 via evaporação, resultando, pois, no ácido fosfórico grau comercial ou MGA (do inglês *Merchant Grade Acid*). A depender da sua pureza, este ácido pode ser classificado ainda como grau fertilizante. O ácido fosfórico MGA é, então, purificado, obtendo-se concentrações ainda maiores, entre

61-62% de P_2O_5 , o que representa uma concentração em ácido fosfórico em torno de 85%p/p em H_3PO_4 .

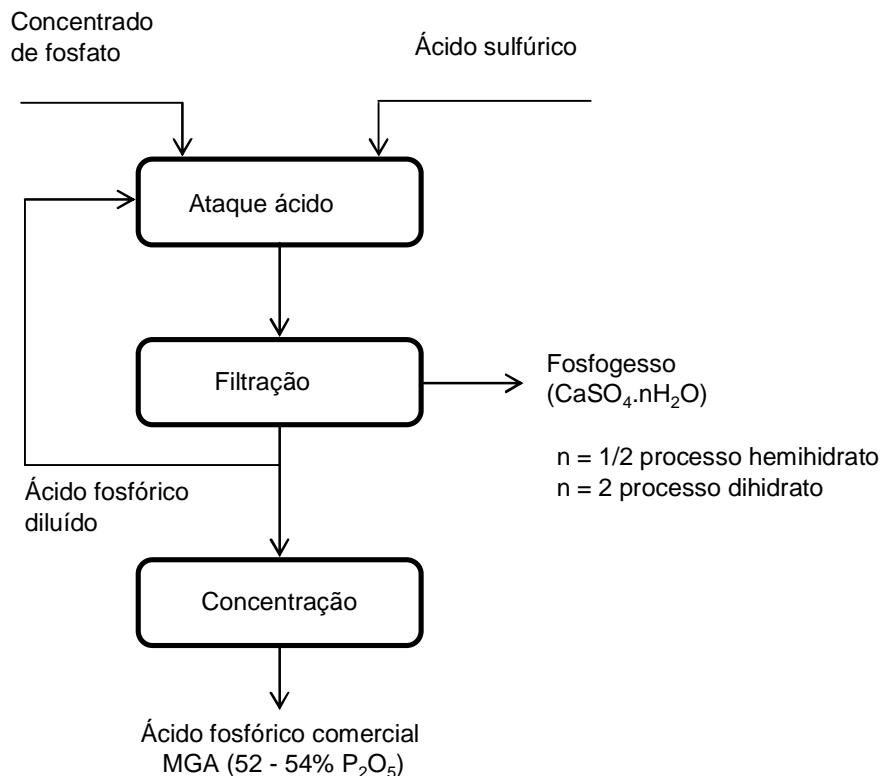


Figura 1.1. Diagrama do processo via úmida a partir do concentrado de fosfato.

O ácido fosfórico obtido por via úmida apresenta pureza bastante variável. Esta depende tanto da origem do concentrado de fosfato quanto das condições operacionais utilizadas. Dentre as impurezas normalmente presentes nos concentrados fosfáticos, citam-se ferro, alumínio, flúor, magnésio, cádmio, silício, estrôncio e outros, além de radionuclídeos, particularmente urânio. Algumas são indesejáveis devido à sua toxicidade, enquanto outras devem ser limitadas em decorrência de seus efeitos deletérios nas etapas do processo, daí a necessidade de etapas subsequentes de purificação. É importante comentar que, embora o ácido fosfórico produzido pela via térmica já seja puro (grau farmacêutico), os custos inerentes de produção por meio desta rota são comparativamente maiores. Logo, a produção em larga escala do ácido fosfórico por via úmida ainda é mais econômica que por via térmica (AHMED *et al.*, 2007). Dentre os métodos que podem ser empregados na purificação de

ácido fosfórico obtido por via úmida, a extração por solventes é, de longe, o mais utilizado em escala industrial.

A extração por solventes passou a ser empregada em larga escala a partir da década de 1940 na produção de urânio, e a partir da década de 1970 na recuperação de urânio presente em concentrados de ácido fosfórico (RITCEY, 2006). Diversas pesquisas em química e engenharia de processos foram realizadas desde então, com avanços notadamente observados no desenvolvimento de equipamentos, reagentes e otimização das operações. Verificou-se em diversos estudos que o uso de misturas de extratantes podem melhorar a eficiência de algumas separações, em particular no rendimento da etapa de purificação de ácido fosfórico. A explicação para este efeito é complexa, pois depende da interação química entre os reagentes e as espécies de interesse envolvidas, daí esta é normalmente atribuída a um efeito sinérgico decorrente da mistura dos reagentes. Tal sinergia entre diferentes extratantes tem sido um dos assuntos de maior interesse na área de extração por solventes nos últimos anos (CHENG *et al.*, 2008), daí muitas combinações de reagentes tem sido propostas com o objetivo de aumentar a transferência de massa e a cinética dos processos de separação de sistemas diversos. No caso específico da purificação de ácido fosfórico, estudos de efeitos sinérgicos envolvendo álcoois como o isoamílico, pentanol, hexanol e heptanol conjuntamente com fosfato de tributílica (TPB) têm sido estudados (ABDULBAKE e SHINO, 2007). Alguns sistemas foram patenteados. Como o custo de desenvolvimento de novos extratantes que sejam eficientes, seletivos e quimicamente estáveis é normalmente elevado e demorado, a busca por novos sistemas extrativos competitivos envolvendo misturas de extratantes comerciais se mostra mais factível, sendo esta a motivação principal deste estudo, que pretende contribuir no desenvolvimento de sistemas extrativos aplicados à purificação de ácido fosfórico obtidos a partir de concentrados fosfáticos nacionais.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta Dissertação de Mestrado consiste na avaliação, em escala de bancada, de misturas entre diferentes extratantes comerciais aplicadas na purificação de ácido fosfórico industrial nacional obtido a partir da rota via úmida em meio sulfúrico. Para tal, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Caracterizar soluções de ácido fosfórico industrial obtido a partir da via úmida de concentrado fosfático nacional no que tange à sua composição química, espécies iônicas mais prováveis e propriedades físicas mais importantes; e
- Avaliar diferentes misturas de extratantes comerciais que possam resultar em melhorias na etapa de purificação de ácido fosfórico e selecionar o sistema orgânico mais adequado aos concentrados fosfóricos em estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da literatura encontra-se dividida em dois tópicos principais. No item 3.1, discute-se o efeito causado pelas impurezas normalmente encontradas nos concentrados fosfáticos obtidos por via úmida para a produção industrial de ácido fosfórico. E no item 3.2, a extração por solventes como método amplamente empregado na purificação de ácido fosfórico é revisada, mostrando-se os processos mais importantes e os extratantes comumente utilizados para esta finalidade.

3.1. IMPUREZAS PRESENTES EM CONCENTRADOS FOSFÁTICOS DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Considerando-se a produção industrial de ácido fosfórico por via úmida, todos os elementos constituintes dos concentrados fosfáticos que não sejam fósforo e cálcio são considerados impurezas (THEYS, 2003). Tais impurezas podem estar insolúveis ou solúveis na solução. O impacto negativo das impurezas insolúveis se traduz mais significativamente na forma de erosão e abrasão sobre os componentes metálicos dos equipamentos, principalmente nas partes móveis como agitadores e rotores de bombas, bem como nos equipamentos da etapa de filtração, onde estes impactos podem ser observados com maior evidência. Se as impurezas estiverem solubilizadas na forma de íons, os problemas estarão associados a corrosão, geração de precipitados com conseqüente incrustação nos equipamentos, aumento na viscosidade do ácido e alterações na coloração da solução. Estes podem ser acarretados pela presença de um íon ou pela combinação de vários deles.

Algumas impurezas porém não são prejudiciais ao processo. Por exemplo, substâncias minerais que contenham silício e alumínio podem, às vezes, ser intencionalmente adicionadas ao processo com o intuito de aumentar a velocidade de filtração da polpa e reduzir a corrosão. Neste caso, a velocidade de corrosão diminui devido à redução na concentração de flúor livre dentro do reator de ácido fosfórico, pois silício e alumínio reagem com o flúor presente no concentrado fosfático formando complexos fluorados. Tais efeitos são discutidos mais detalhadamente no item 3.1.2. A adição destes elementos se dá através de minerais como a diatomita ou terras diatomáceas cuja composição química é $\text{SiO}_2 > 85\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 9\%$ ou caulim $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$.

Assim, como a presença de impurezas no concentrado de fosfato influencia (tanto negativa quanto positivamente) desde o processo de produção do ácido fosfórico até a destinação do produto final, seus efeitos são apresentados mais detalhadamente a seguir:

- Na definição do processo de produção do ácido fosfórico;
- Na corrosão/erosão das partes metálicas dos equipamentos;
- Na incrustação de equipamentos e tubulações;
- Na etapa de filtração;
- Na qualidade do ácido fosfórico final; e
- Na produção de fertilizantes e fosfato bicálcico.

3.2.1. Efeito das impurezas na definição do processo

Os processos de produção de ácido fosfórico por via úmida são identificados conforme a hidratação do gesso obtido. Sob este aspecto, as principais rotas industriais são o dihidrato, onde o gesso se forma com duas moléculas de água de hidratação ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e o hemihidrato, onde o gesso se forma com meia molécula de água de hidratação ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). A diferença entre estas duas rotas está basicamente na temperatura da reação, sendo que o processo hemihidrato opera em temperatura mais elevada que o dihidrato. A escolha entre estas rotas é uma tarefa difícil pois é preciso levar em consideração os custos de investimentos, a necessidade de energia, a qualidade do gesso produzido e a destinação final do ácido produzido. Além disso, o conteúdo de impurezas no concentrado pode desqualificar um processo previamente escolhido. Neste caso, por exemplo, o conteúdo de terras raras (La, Ce, Y), mesmo em quantidades limitadas, reduz a conversão do processo de transformação de hemihidrato para dihidrato. Sendo assim, concentrados de fosfatos contendo tais elementos desqualificam o processo de produção de ácido fosfórico pela rota hemihidrato e posterior recristalização do gesso na forma dihidrato (WITKAMP, 1989).

Outra impureza a ser considerada no que tange à definição do processo de produção de ácido fosfórico é a presença de carbonatos no concentrado de fosfato, uma vez que, na etapa de ataque ácido, a reação de carbonatos com ácido sulfúrico resulta na produção de dióxido de carbono (CO_2) que, por sua vez, provoca a formação de espumas. As espumas induzem o arraste de lama para o sistema de vácuo, o que pode ser uma limitação no processo de

resfriamento do reator. Neste caso, é necessária a adição de antiespumantes no reator. A rota hemihidrato é mais susceptível à formação de espumas, já que o ácido obtido apresenta maior concentração de P_2O_5 na entrada do filtro em relação à rota dihidrato e, conseqüentemente, possui maior viscosidade. Por outro lado, a presença de carbonatos no concentrado de fosfato tem efeito positivo no sentido de efetuar uma “moagem química” no concentrado de fosfato, aumentando a velocidade de reação e evitando, assim, o recobrimento da apatita $Ca_3(PO_4)_2(OH, F, Cl)$ pelo íon sulfato. Tal recobrimento pode levar a uma redução na eficiência do processo devido ao aumento de apatita não atacada pelo ácido sulfúrico, sendo este efeito chamado de bloqueio pelo sulfato (BOURGOT e SMITH, 1991). Assim, o teor de CO_2 proveniente dos carbonatos (de cálcio e/ou magnésio) na faixa de 3-5% no concentrado de fosfato é considerado benéfico na produção de ácido fosfórico. Já teores acima desta faixa podem levar ao aumento no consumo de ácido sulfúrico por tonelada de P_2O_5 produzido.

3.2.2. Efeito das impurezas na corrosão/erosão de equipamentos

Os elementos que contribuem para o aumento nas taxas de corrosão dos equipamentos são: flúor, cloro e enxofre, este último nas formas S^{2-} e SO_4^{2-} em solução aquosa. A corrosão acontece principalmente dentro do reator. A presença de cloretos aumenta significativamente as taxas de corrosão, especialmente na rota hemihidrato em que altas temperaturas e altas concentrações de P_2O_5 estão presentes (SMITH, 1991). SCHORR (1993) classifica os concentrados de fosfato quanto aos teores de cloro como de baixo teor (concentração de cloro < 300 ppm), médio teor (concentração de cloro entre 300 e 700 ppm) e alto teor (concentração de cloro > 700 ppm). O efeito corrosivo do cloreto é significativamente aumentado pela presença de sulfato e flúor livres no ácido, que apresentam efeitos sinérgicos na corrosão (BECKER, 1997 e BECKER et al., 1980).

Além dos processos de corrosão, a abrasão-erosão também pode provocar danos significativos principalmente aos equipamentos relacionados aos processos de reação e filtração. Compostos como SiO_2 sob a forma mineralógica de quartzo (na qual a sílica apresenta-se na forma mais insolúvel aos ácidos presentes no reator) contribuem para o aumento da erosão-abrasão dos equipamentos, principalmente nas partes móveis como bombas e agitadores. Porém, nem todas as formas de SiO_2 são igualmente insolúveis no ácido fosfórico; assim, quando solubilizadas, tais espécies são capazes de reagir com o flúor

formando o ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) que é um ácido forte com capacidade corrosiva moderada. Com isso, tem-se uma redução na agressividade da corrosão. Além do silício, outros elementos como Al e Mg podem também formar complexos com flúor, reduzindo a taxa de corrosão; os complexos fluoretados produzidos são AlF_x e MgF_x , em que x varia de 1 a 6. Com base nestas informações, tem-se que a caracterização mineralógica do minério como fornecedor de silício, magnésio e alumínio se faz extremamente necessária. O silício e o alumínio presente nos minerais diatomita e caulim são bastante solúveis, enquanto que na olivina e na muscovita são praticamente insolúveis no ácido fosfórico (SMITH, 1991).

SCHORR (1993) demonstrou que o impacto do flúor livre na corrosividade do meio pode ser quantificado pela relação $F/(SiO_2+Al_2O_3+MgO)$. Segundo o autor, quanto maior for esta relação, maior será a velocidade de corrosão.

HALASEH (1997) e HALASEH e DUKHGAN (1998) avaliaram o efeito do flúor na presença de alumínio e silício para vários concentrados de fosfatos utilizando-se a seguinte relação denominada de FCR (do inglês *Fluorine Complex Ratio*):

$$FCR = \frac{\frac{\% F}{19}}{\frac{\% Al_2O_3}{17} + \frac{\% SiO_2}{15}} \quad (3.1)$$

Para os concentrados avaliados pelos autores, observou-se que os valores de FCR se situam entre 0,4 e 1,4. De uma maneira geral, verificou-se que quanto menor o FCR, maior é a filtrabilidade da polpa, maior é a concentração em $\%P_2O_5$ no ácido fosfórico e menor é a taxa de corrosão. Para FCR inferiores a 0,42, porém, a filtrabilidade diminuiu devido à presença de sais silicatados não dissolvidos e má cristalização.

3.2.3. Efeito das impurezas na incrustação de equipamentos e tubulações

Dependendo do teor de P_2O_5 no ácido, vários outros sais além do sulfato de cálcio podem precipitar causando incrustações. Quando ácido fosfórico é produzido na concentração de P_2O_5 entre 27-30%, são co-precipitados os fluossilicatos de Na e K, os flúor-aluminatos como a ralstonita AlF_6MgNa e a chucrovita $(CaSO_4)_xSiF.(CaX)_z.12H_2O$. Durante e após a etapa de concentração do ácido, os seguintes precipitados também podem ocorrer (BECKER,

1997): $(\text{Fe,Al})\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg,Al}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fluossilicato de Mg, Ca, Al e outros. Os sais precipitados no processo de produção do ácido fosfórico podem ficar em suspensão gerando lamas ou incrustar nos equipamentos. As lamas podem ser eliminadas por decantação enquanto que as incrustações, além de aumentarem as perdas de carga nas transferências, provocam paradas nas unidades de produção por entupimentos em tubulações e equipamentos. Com isso, as lamas e incrustações interferem na etapa de filtração do ácido fosfórico ou pelo aumento da viscosidade do ácido ou por entupimento no sistema de vácuo.

3.2.4. Efeito das impurezas na etapa de filtração do ácido fosfórico

As principais impurezas que impactam a taxa de filtração do ácido produzido são silício, alumínio e flúor. Dependendo da concentração e da forma com que o silício é encontrado, pode-se ter um impacto positivo ou negativo na filtração. Se a fonte de silício é oriunda de quartzo ou outro sal insolúvel no ácido fosfórico e se o tamanho de partícula é muito pequeno (menor que $50\mu\text{m}$), a filtração é prejudicada, sendo necessárias grandes áreas de filtração (HALASEH e NABER, 1996). Se o silício, porém, apresentar-se na forma solúvel, haverá reação com o flúor livre presente no ácido fosfórico e isto irá reduzir a formação de cristais de gesso na forma de agulhas e promoverá a formação de cristais de gesso fáceis de serem filtrados (relação largura:comprimento dos cristais próximo a 1).

A combinação do silício com F, Na ou K formará sais na forma de fluossilicatos e estes poderão obstruir os orifícios (aberturas) do tecido filtrante, reduzindo, portanto, a taxa de filtração. Incrustações também poderão ocorrer principalmente no sistema de concentração do ácido fosfórico e nas caixas de vácuo. A presença de sais contendo o íon AlF_5^{2-} incorporada aos cristais de gesso contribui para o aumento na taxa de filtração. Esta incorporação retarda o crescimento do cristal de gesso possibilitando a formação de um cristal de forma quadrada e fácil de filtrar.

A presença de magnésio nos concentrados de fosfato e conseqüentemente no ácido fosfórico tem um duplo efeito na cristalização; inicialmente, combinando com o flúor, melhora a cristalização, mas acima de certo valor provoca um aumento na viscosidade do ácido e isto contribui para uma redução na taxa de filtração. Os teores de magnésio nos concentrados dependem da presença de outras impurezas, mas valores na faixa de 2-3% apresentam bom desempenho nos processos de produção de ácido fosfórico (SMITH, 1991).

Unidades de produção de ácido fosfórico cujos concentrados apresentam teores de magnésio elevados devem ser operadas com concentração de P_2O_5 na saída do reator abaixo dos valores convencionais para garantir uma melhor filtrabilidade da polpa. O teor de sólidos na polpa, representado pelo gesso formado, deverá também estar abaixo das concentrações usuais, isto para amenizar o problema da elevação da viscosidade. Como exemplo, se o concentrado de fosfato de Karatau com alto teor de MgO é usado na produção de ácido fosfórico, o reator deve ser operado com concentração de P_2O_5 na faixa de 20-23% (valores usuais de 25%-28% para o processo dihidrato) e temperatura na faixa de 90-95°C para reduzir a viscosidade (HALASE e NABER, 1996).

No caso de concentrados de fosfatos de origem ígnea, a presença de potássio e ferro, dentro de uma faixa de concentração, apresenta um efeito positivo na filtração do gesso (KRUGER *et al.*, 2000). Este efeito, porém, não foi observado nos concentrados de fosfatos brasileiros (SINDEN, 2003).

Tem-se ainda que matéria orgânica presente nos concentrados de fosfato ou mesmo reagentes usados no processo de beneficiamento do concentrado de fosfato (como antiespumantes ou substâncias orgânicas adicionadas ao tanque de reação para modificar o mecanismo de cristalização do gesso, denominadas de modificadores de hábito cristalino) podem afetar a cristalização do gesso e influenciar a taxa de filtração (SMITH, 1991).

3.2.5. Efeito das impurezas na qualidade do ácido fosfórico

A presença de impurezas solúveis no ácido fosfórico impacta significativamente as características físico-químicas do ácido produzido, daí diferentes aplicações para o produto final são verificadas, como mostradas na Tabela III.1.

As principais impurezas solúveis que afetam a densidade e viscosidade do ácido fosfórico são Mg^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , $Fe^{2+,3+}$, SO_4^{2-} e SiF_6^{2-} . Este efeito pode ser quantificado mediante análises químicas do ácido.

Se o concentrado de fosfato contiver alta concentração de carbonatos e/ou matéria orgânica, o ácido produzido pode formar espumas (HALASE e NABER, 1996), sendo necessária a adição de antiespumantes. Se o ácido produzido for utilizado para fabricação de fosfato bicálcico para alimentação animal, baixos níveis de flúor (admite-se uma relação P/F

= 100) devem ser obtidos pela desfluorização, que ocorre na etapa de pré-tratamento do ácido via adição de fontes de silício, na forma solúvel.

Tabela III.1. Classificação do ácido fosfórico em função da presença de impurezas (valores típicos).

Impureza	Ácido Fosfórico <i>grau comercial</i> (ppm) (Kossir, 2008)	Ácido Fosfórico <i>grau alimentício</i> *		Ácido Fosfórico <i>grau farmacêutico</i> * (ppm)
		Animal	Humano	
As	12	< 1	< 1	< 1
F	2.600	< 10	< 10	< 10
Fe	2.500	< 25	< 10	< 10
Metais pesados	-	< 10	< 10	< 10
SO₄	13.000	< 400	< 100	< 100
Cl	200	< 20	< 10	< 10
Pb	-	< 1	< 1	< 1

* Grau Codex A-85 e D-85.

Cádmio e outros metais pesados podem representar problemas para a qualidade do ácido (VAN KAUFENBERGH, 2002) e suas aplicações. O principal impacto é o teor de metais pesados nos fertilizantes. Ácido fosfórico produzido pela rota hemihidrato contém menos Cd que pela rota dihidrato. A remoção de cádmio ocorre por co-cristalização do metal no sulfato de cálcio (gesso), que é favorecida se houver formação de gesso na forma de anidrita (CaSO₄), sendo também possível por calcinação do concentrado de fosfato, coprecipitação ou troca iônica. Uma avaliação destas rotas e seus respectivos custos foi realizada por DAVISTER (1992). A presença de Cd no ácido é ainda mais importante quando este ácido for utilizado para a fabricação de fosfato bicálcico para alimentação animal.

3.2.6. Efeito das impurezas na produção de fertilizantes e fosfato bicálcico

A presença de impurezas no ácido fosfórico utilizado na produção de fertilizantes, principalmente os íons Fe³⁺, Al³⁺ e Mg²⁺, apresenta efeitos negativos na produção de MAP (monoamôniofosfato – NH₄H₂PO₄) e de DAP (diamôniofosfato – (NH₄)₂HPO₄). Tais efeitos referem-se à redução da solubilidade do fósforo nestes compostos, ao aumento na viscosidade

da polpa no pré-neutralizador (onde se faz a mistura do ácido fosfórico com a amônia na entrada do granulador) e à redução na eficiência de absorção de nitrogênio no MAP e DAP, e como consequência, a diminuição dos teores nos produtos finais.

Na produção de fosfato bicálcico utilizado para ração animal, as impurezas Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+} contribuem para o aumento de viscosidade, redução na conversão do fósforo e mudança na coloração do produto final. Os elementos ferro, flúor, cádmio, arsênio e metais pesados devem ser reduzidos aos valores de especificação para esta finalidade (vide Tabela III.1). Para atendimento à esta especificação, processos de pré-tratamento e purificação são necessários, como a extração por solvente, resina de troca iônica e processos químicos de precipitação. A extração por solvente é o método mais amplamente utilizado em escala industrial, sendo este, portanto, apresentado a seguir e foco de estudo desta pesquisa.

3.2. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES APLICADA À PURIFICAÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

A extração por solventes aplicada à purificação de ácido fosfórico consiste basicamente das seguintes etapas principais: (1) *Extração*: contactação da solução aquosa rica em ácido fosfórico (proveniente das etapas de ataque ácido e filtração) e o solvente orgânico de interesse. Compreende-se por solvente orgânico como sendo a mistura entre extratante, diluente e modificador, este último é utilizado para evitar a formação de terceira fase. As fases aquosa e orgânica são misturadas para aumentar o contato entre as mesmas, favorecendo, assim, as taxas de transferência de massa entre as fases. Nesta etapa, o ácido fosfórico (ou as impurezas, a depender do extratante usado) é transferido da fase aquosa para a fase orgânica. Nos processos comerciais faz-se normalmente a extração do ácido fosfórico, deixando-se as impurezas no refinado. (2) *Lavagem*: nesta etapa, o solvente carregado é contactado com uma solução aquosa adequada para remover as espécies indesejadas que foram co-extraídas na etapa anterior. O processo é viável desde que o licor de lavagem possa ser reciclado no processo. (3) *Reextração*: consiste na transferência do ácido fosfórico (ou das impurezas) da fase orgânica para uma solução aquosa apropriada, produzindo uma solução purificada contendo ácido fosfórico (ou de impurezas a serem destinadas adequadamente). O solvente é então reciclado de volta à etapa de extração, fechando o circuito. Caso necessário, este deve ser tratado (etapa de regeneração do solvente) antes de voltar à etapa de extração, enquanto perdas de solvente devem ser repostas mediante um *make-up* de solvente.

Segundo PALLÚ (2005), os principais processos para a purificação de ácido fosfórico utilizando-se extração por solventes são:

- Prayon, cujo solvente consiste de uma mistura dos extratantes éter di-isopropílico (EDIP) e fosfato de tributila (TBP, do inglês Tributyl Phosphate);
- Rhône Poulenc, que utiliza o solvente TBP;
- IMI, que utiliza uma mistura de éteres e álcoois;
- Budenheim, que utiliza o solvente isopropanol;
- Toyo-Soda, que utiliza o butanol ou o isobutanol como solventes,
- Albright & Wilson, que utiliza o solvente metilisobutilcetona (MIBK).

De uma maneira geral, os processos acima citados empregam sistemas tipicamente de solvatação, utilizando-se extratantes orgânicos contendo átomos de oxigênio ligados a funções carbônicas como éteres, álcoois e cetonas, e ainda compostos contendo o oxigênio ligado a compostos derivados de fósforo, como o TBP, principalmente. Éteres e cetonas contêm ligações do tipo C-O e são doadores de elétrons, enquanto álcoois são considerados anfóteros, ou seja, exibem tanto propriedades doadoras quanto receptoras de elétrons em decorrência da natureza anfótera do grupo hidroxila, que se liga à molécula de água de diversas formas. Há ainda processos que utilizam aminas, porém a etapa de reextração é relativamente difícil. Todos estes são discutidos a seguir, antes porém, é importante comentar que, de acordo com RITCEY e ASHBROOK (1984), para a aplicação comercial dos extratantes no processo de extração por solventes, é necessário que estes apresentem algumas propriedades genéricas, tais como: custo relativamente baixo, boa estabilidade química, baixa solubilidade em água, não formar emulsões com a fase aquosa quando o sistema for agitado, apresentar boas condições de solvatação no diluente, alta capacidade de carregamento, baixa inflamabilidade, baixa volatilidade, atóxicos, preferencialmente solúveis em diluentes alifáticos e aromáticos, boa cinética de extração e terem baixa viscosidade. As estruturas químicas bem como as classes destes extratantes encontram-se disponíveis em RITCEY e ASHBROOK (1994).

3.2.1. Processos Prayon, Rhône Poulenc e IMI

O processo Prayon é empregado na purificação do ácido fosfórico produzido pela Fosbrasil, empresa brasileira instalada no estado de São Paulo (patente US 3.970.741). Este processo requer um pré-tratamento do ácido fosfórico anterior ao processo de extração, que consiste na adição de reagentes para reduzir a concentração de sulfato e flúor que se encontram na forma de íons livres em solução. Os reagentes geralmente adicionados são: carbonato de sódio, hidróxido de sódio, metassilicatos de sódio, sílica ativa na forma de diatomita, sílica gel, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e hidróxido de bário. Após o pré-tratamento, o ácido fosfórico segue para a etapa de purificação por extração por solventes, que consiste nas etapas de extração, lavagem e reextração.

Na primeira etapa faz-se a extração de P_2O_5 contido no ácido grau fertilizante (fase aquosa) contactando-o com uma solução orgânica refrigerada ($T = 12-13^\circ C$) contendo 90% EDIP e 10% TBP, em proporção volumétrica. O EDIP atua principalmente na solubilização do ácido fosfórico, sendo este reagente, portanto, o agente extratante de ácido fosfórico; já a presença do TBP, além da capacidade extrativa, promove um aumento no rendimento da extração, melhorando tanto a seletividade quanto a separação de fases. Neste último aspecto, quando somente EDIP é empregado, tem-se a formação da terceira fase, o que não se verifica quando 10% de TBP é adicionado à mistura orgânica, logo o TBP atua ainda como modificador, resultando em significativa melhoria no rendimento da operação. A fase orgânica carregada ou extrato (densidade entre 0,84 e 0,90 g/mL) segue para a lavagem, enquanto que o efluente aquoso (refinado) rico em compostos de fosfato não disponíveis para a extração (geralmente fosfatos metálicos de Mg^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} provenientes do concentrado de fosfato) é reciclado para a etapa de produção de ácido fosfórico. Desta forma, no processo de extração, o ácido fosfórico deve estar na forma de H_3PO_4 (neutra) para favorecer sua transferência para a fase orgânica.

A lavagem da fase orgânica (extrato) é feita através do contato desta com água em contracorrente. A quantidade de água deve ser controlada para evitar a reextração significativa do ácido. A temperatura de operação deve situar-se entre 5 e $25^\circ C$, e o acompanhamento do processo se faz com base na proporção de fase aquosa na fase orgânica, que é realizado mediante controle da agitação. O valor considerado admissível é de até 5cm^3 de fase aquosa por litro de fase orgânica, após uma hora de decantação. A solução aquosa gerada, contendo

ácido fosfórico com impurezas metálicas, segue para a etapa de recuperação de solvente, sendo aquecida a 95-100°C sob pressão atmosférica. O éter di-isopropílico, por ter ponto de ebulição de 68,5°C, evapora da solução ácida, sendo recuperado em um condensador e retornando ao processo. A solução ácida é encaminhada para a etapa de concentração, produzindo um ácido fosfórico impuro que é utilizado na produção de fertilizantes ou retornado ao início do processo de produção do ácido fosfórico como ácido de retorno.

Na etapa de reextração, o extrato lavado entra em contato, em contracorrente, com água quente (em temperatura entre 40 e 50°C, através da injeção de vapor direto). A fase orgânica é alimentada na base do extrator e a água quente no topo e, através de diferença de densidades, a fase orgânica é retirada no topo e a fase aquosa contendo o ácido reextraído é retirada na base. A fase aquosa contendo pequenas quantidades de solvente é encaminhada a um trocador de calor para remoção do solvente impregnado. A concentração do ácido fosfórico purificado na saída do processo de purificação situa-se entre 42 e 44% de P₂O₅. Daí o ácido purificado segue para a etapa de pós-tratamento, na qual o ácido purificado é alimentado em colunas de carvão ativado para a remoção de matéria orgânica. Posteriormente, a concentração do ácido é elevada para até 61% de P₂O₅ (≈ 85% H₃PO₄) mediante evaporação a vácuo com recirculação forçada (FEIJÓ, 2008), visando atender à especificação mostrada na Tabela III.2.

Tabela III.2. Especificação de ácido fosfórico purificado.

Elementos	Ácido fosfórico 85% H ₃ PO ₄ grau CODEX* (A-85)		Ácido fosfórico 85% H ₃ PO ₄ grau CODEX* (D-85)	
	Especificação	Valores típicos	Especificação	Valores típicos
H ₃ PO ₄ %	85 mín.	85,0	85 mín.	85,2
P ₂ O ₅ %	61,6 mín.	61,6	61,6 mín.	61,7
Densidade (g/cm ³), 25°C	1,685 mín.	1,687	1,685 mín.	1,687
As (ppm)	1 máx.	0,5	1 máx.	0,5
F (ppm)	10 máx.	9	10 máx.	9
Fe (ppm)	10 máx.	9	25 máx.	20
Metais pesados (ppm)	10 máx.	< 10	10 máx.	< 10
SO ₄ (ppm)	100 máx.	95	400 máx.	250
Cl (ppm)	-	< 10	20 máx.	< 20
Pb (ppm)	1 máx.	< 1	1 máx.	< 1

* Especificação do ácido fosfórico purificado, conforme Food Chemical CODEX

Ref. Valores típicos da empresa FOSBRASIL – www.fosbrasil.com.br

O processo Rhône Poulenc consiste na purificação do ácido fosfórico bruto (obtido após a solubilização ácida por via úmida) para a remoção de metais pesados incluindo mercúrio, chumbo, cobre, cádmio, bismuto e, notadamente, o molibdênio (patente US 4.769.226). Para tal, faz-se inicialmente a contactação do ácido bruto (cuja concentração máxima do ácido não deve ser maior que 40% de P_2O_5) com um solvente orgânico contendo TBP (os ensaios descritos na patente foram conduzidos com concentrações entre 20% e 30% de P_2O_5). Após a reextração, verificou-se uma baixa remoção de molibdênio, que pode estar associada a uma complexação do metal com o ácido fosfórico. Assim, dada a necessidade de sua remoção para obtenção de ácido fosfórico grau alimentício ou farmacêutico, compostos sulfetados como sulfeto de sódio (Na_2S), sulfeto de potássio (K_2S), sulfeto de cálcio (CaS), ácido sulfídrico (H_2S), dentre outros, são adicionados ao ácido purificado para precipitação de metais ainda presentes, em particular, o molibdênio. A concentração máxima do ácido fosfórico é estabelecida em função da concentração de molibdênio no ácido e no rendimento de precipitação dos metais pesados; a concentração mínima, por sua vez, não é um fator limitante do processo, sendo apenas uma limitação econômica pela necessidade de concentração após a purificação para atendimento das especificações de mercado. Ainda segundo a patente US 4.769.226, os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (entre 18 e 30°C), embora o rendimento na extração de molibdênio foi superior na temperatura de 50°C. Como exemplo de ensaio, ácido fosfórico bruto com 25,2% de P_2O_5 contendo 12 ppm de molibdênio e 22 ppm de arsênio foi contactado com TBP. Após extração/reextração, o ácido foi misturado com solução de sulfeto de sódio (concentração do Na_2S de 150g/l, na proporção de 2g de Na_2S por litro de ácido fosfórico, agitação por meia hora e filtração). O ácido fosfórico resultante apresentou concentração de 3,7ppm de molibdênio e < 0,3ppm de arsênio.

O processo IMI, descrito na patente US 3.903.247, consiste na purificação de ácido fosfórico bruto através do uso de extratantes orgânicos contendo misturas de éteres e álcoois. Éteres são compostos com estrutura química R_1-O-R_2 em que R_1 e R_2 são radicais alifáticos podendo ser iguais ou diferentes; no processo IMI, tais radicais contém de 2 a 5 átomos de carbono, podendo ser di-etil, di-isopropil, di-n-butil, isopropil, n-butil, di-n-amil e di-isoamil. A utilização de éteres na purificação de ácido fosfórico tem como vantagem a seletividade, daí o alto grau de pureza do ácido fosfórico obtido; a desvantagem, porém, está no rendimento da extração que quando utilizado somente éteres é de até 60%. Para aumentar tal rendimento utiliza-se uma mistura de éteres com álcoois. Na patente, descreve-se o uso de

fases orgânicas contendo a mistura entre um éter e um álcool alifático contendo de 3 a 8 átomos de carbono em uma proporção de álcool entre 5 e 25% (p/p). A utilização de álcool na purificação do ácido fosfórico tem como desvantagem a solubilidade da água no álcool; de fato, parte da água contida na solução ácida é co-extraída com o H_3PO_4 , o que reduz, assim, a concentração do ácido purificado. Porém, o aumento no rendimento da extração contribui para a atenuação desta desvantagem. A temperatura de operação depende do tipo de éter utilizado, podendo variar de $-5^{\circ}C$ até $80^{\circ}C$; segundo a patente US 3.903.247, os melhores resultados para o éter di-isopropílico (EDIP) situaram-se de $-5^{\circ}C$ a $40^{\circ}C$. Testaram-se solventes contendo éter isopropílico puro, a $10^{\circ}C$, e em misturas com álcoois como n-butanol, n-heptanol e n-octanol (n representando cadeia normal ou linear). Um coeficiente de distribuição (D) de 0,05 foi obtido quando se utilizou somente o éter isopropílico como solvente; o valor de D passou de 0,05 para 0,48 a 0,64 quando se utilizaram misturas com álcoois, demonstrando um aumento no coeficiente de distribuição de 10 a 13 vezes superior ao uso somente do éter.

3.2.2. Purificação de ácido fosfórico utilizando-se álcoois

Os processos Budenheim e Toyo-Soda empregam álcoois (puros ou misturados a outros reagentes) como solvente na etapa de purificação de ácido fosfórico. Além destes processos, alguns estudos também utilizando álcoois como solvente foram encontrados na literatura. A seguir, apresenta-se uma descrição destes processos.

O processo Budenheim utiliza o isopropanol como extratante para a purificação do ácido fosfórico (patente US 4.018.869), embora outros álcoois com números de carbono de 3 a 8 também possam ser empregados. O processo admite concentrações de ácido fosfórico na faixa de 20 a 55% de P_2O_5 ou mais, dependendo da concentração e características das impurezas presentes no ácido bruto. A relação volumétrica orgânico/aquoso (O/A) pode variar de 1:1 até 20:1, sendo a faixa de operação ideal entre 5:1 e 10:1; mais especificamente quando se utiliza ácido fosfórico com concentração entre 50% e 55% de P_2O_5 , a relação O/A é de 8:1 até 10:1. O processo Budenheim se diferencia dos demais na etapa de lavagem da fase orgânica. Para tal, se utiliza uma solução salina com a finalidade de transferir os cátions metálicos do extrato para a solução de lavagem. Os sais utilizados podem ser derivados do ácido fosfórico, do ácido sulfúrico e do ácido carbônico, sendo preferencialmente utilizados

os sais contendo magnésio, zinco, cálcio e alumínio. A razão de fases na lavagem pode variar bastante, no entanto, por razões econômicas, é desejável um maior volume de extrato por um menor volume de solução aquosa de lavagem; razões A/O de 1:80 são utilizados. Para garantir que os cátions metálicos originalmente presentes na solução de ácido fosfórico não estejam presentes na fase orgânica, esta fase passa ainda através de uma coluna de resina catiônica. A separação do solvente após a extração ocorre por destilação do solvente seguida de sua condensação, obtendo-se assim um ácido fosfórico purificado e isento de material orgânico. O solvente recuperado retorna ao processo de purificação.

Já no processo Toyo-Soda, o solvente utilizado consiste de um álcool puro (ou uma mistura de álcoois) com metil-isobutil cetona (MIBK) ou éter di-isopropílico (EDIP) (patente US 4.377.562). O álcool pode ser alifático com até 6 átomos de carbono e/ou alicíclico contendo entre 7 e 10 átomos de carbono. A característica principal da mistura álcool-cetona ou álcool-éter usada como solvente é que a solubilidade desta fase em água deve situar-se entre 3% e 10%. Abaixo de 3%, a distribuição do ácido fosfórico no solvente é dificultada e, para valores acima de 10%, quando contactados com ácido fosfórico concentrado, a separação das fases orgânica e aquosa torna-se difícil. O processo pode tratar soluções concentradas (com teores de P_2O_5 acima de 50%), bem como soluções mais diluídas. Para soluções de ácido fosfórico com concentrações menores que 50%, os seguintes álcoois podem ser utilizados: 3-pentanol, 3-hexanol, n-octanol. A mistura de reagentes faz com que a distribuição das impurezas no extrato seja menor; ao mesmo tempo, a seletividade do ácido fosfórico é maior. A mistura de reagentes torna ainda mais flexível a adequação das características do extratante como, por exemplo: o ajuste da solubilidade em água, a disponibilidade do solvente e a seleção quanto à estabilidade das fases. Para a estabilidade das fases, uma relação O/A entre 1,5 e 3,5 (relação mássica) é utilizada.

A seguir, apresentam-se os resultados de alguns estudos encontrados na literatura utilizando-se álcoois como extratante na purificação de ácido fosfórico.

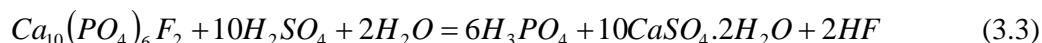
KHORFAN *et al.* (2003) estudaram o uso de álcoois de cadeia linear (n-C4 a n-C7) na purificação do ácido fosfórico produzido na Síria. Utilizaram-se duas soluções de ácido fosfórico, uma mais concentrada com 36,5% de P_2O_5 e outra mais diluída com 27,1% de P_2O_5 . A solução diluída foi utilizada nos ensaios de extração de metais pesados Zn, Cd e Cu com n-heptanol como solvente ($T = 25^\circ C$ e relação O/A = 5/1). Coeficientes de distribuição (D) para Zn, Cd e Cu da ordem de 0,08, 0,11 e 0,12 foram obtidos, respectivamente,

indicando uma extração muito baixa para as condições avaliadas. Nos ensaios com a solução concentrada ($T = 25^{\circ}\text{C}$, relação O/A = 5/1 e tempo de mistura variável), avaliou-se o efeito do peso molecular do álcool na extração e na separação de fases. Os resultados indicaram que o aumento no peso molecular do solvente, relacionado com o aumento no número de átomos de carbono de 4 para 7, acarreta em redução na extração de ácido fosfórico (D variou de 0,4 para 0,2) e em aumento no tempo de separação de fases (de 50 para 140 segundos). O efeito do tempo de mistura, avaliado no intervalo de 25 a 180 segundos, mostrou-se praticamente insignificante; os resultados apresentaram pequena variação entre 25 e 50 segundos ($0,55 < D < 0,57$), mantendo-se constante para tempos superiores a 50 segundos. Tal resultado indica uma reação de extração rápida e que a difusão (relacionada com a agitação do sistema) tem pouca influência na extração. O tempo de mistura foi fixado em 5 minutos para todos os ensaios subsequentes. O efeito da temperatura foi avaliado no intervalo entre 25 e 50°C , utilizando-se n-heptanol, tendo sido verificada uma redução praticamente insignificante na extração com o aumento da temperatura (para 25°C , o coeficiente de distribuição D foi de 0,201 e para 50°C de 0,198). Já o efeito da concentração do solvente n-heptanol, avaliado entre 50% e 100% (v/v, diluído em querosene), resultou em um aumento na extração (com coeficiente de distribuição D de 0,08 para concentração de 50% e de 0,22 para concentração de 100%). Por fim, avaliou-se o efeito da relação O/A de 1, 2 e 5 com o tempo de separação de fase contactando-se n-heptanol e solução de H_3PO_4 com 36,5% de concentração; verificou-se que o aumento na relação de O/A resultou em menores tempos de separação de fases.

ABDULBAKE e SHINO (2007) estudaram o efeito sinérgico de alguns álcoois como o isoamílico, pentanol, hexanol e heptanol em mistura com TBP (em proporções volumétricas variando desde 20% até 80% de TBP) na purificação do ácido fosfórico também produzido na Síria. A solução aquosa continha ácido fosfórico com 27% de P_2O_5 , 3ppm de urânio e densidade de 1,26g/mL. Como diluente foi utilizado querosene comercial (ponto de fulgor = 76°C e concentração de compostos aromáticos inferior a 5%). As fases foram agitadas por 5 minutos utilizando-se um agitador magnético e a mistura deixada em repouso em funil de separação por 20 minutos. A concentração do ácido fosfórico na fase aquosa foi determinada por titulação com solução NaOH 0,1N e a concentração de ácido fosfórico na fase orgânica calculada por balanço de massa. O estudo permitiu chegar às seguintes conclusões principais:

- A extração de ácido fosfórico é comparativamente maior em misturas TBP-álcool (utilizando-se álcoois isoamílico, pentanol, hexanol e heptanol) que TBP-querosene. A explicação dada baseou-se em sinergia. Por exemplo, quando se utilizou 20% TBP + 80% querosene, o percentual de extração foi de 10%, saltando para 50% quando se utilizou 20% TBP + 80% álcool (hexanol, ou pentanol ou isoamílico); invertendo-se as proporções, a extração passou para 50% com 80% TBP + 20% querosene e para 65% com 80% TBP + 20% álcool;
- O tempo de mistura teve efeito insignificante na extração, revelando que esta, nas condições avaliadas, não é controlada pela difusão;
- O tempo de separação de fases quando se utilizou mistura de TBP com álcoois foi menor quando comparada ao uso da mistura TBP-querosene, fixando-se a relação O/A em 5/1;
- A extração de urânio, arsênio, cádmio, cobre, íons fluoretos e sulfatos é pequena, e a mistura de solventes de 60% TBP + 40% álcool isoamílico é mais seletiva que a mistura de 80% de TBP + querosene (a seletividade para flúor e arsênio foi mais significativa com coeficiente de distribuição D para flúor de 0,03 quando se utilizou a mistura de solventes de 60% TBP + 40% álcool isoamílico para 0,08 quando se utilizou a mistura de solventes de 80% de TBP + querosene. Para o caso do arsênio, a variação foi de 0,25 para 0,37, na mesma sequência). A temperatura tem um efeito negativo na extração do ácido fosfórico e, por outro lado, tem um efeito positivo na reextração.

Um processo para a produção de ácido fosfórico a partir da solubilização de concentrados de fosfato utilizando-se ácidos sulfúrico e clorídrico, e posterior purificação via extração por solventes utilizando-se álcool isoamílico também foi proposto (patente US 3,338,674). Conforme se verificam nas reações a seguir, em que o concentrado de fosfato consiste de fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), as concentrações de cloreto de cálcio e de sulfato de cálcio na solução filtrada de ácido fosfórico dependem da participação dos ácidos clorídrico e sulfúrico na etapa de digestão:



A solução aquosa, após a etapa de filtração, contém, predominantemente, ácido fosfórico, ácido clorídrico (em excesso) e cloreto de cálcio. Esta solução alimenta a etapa de purificação com álcool isoamílico. A fase orgânica carregada com ácido fosfórico e com uma fração do ácido clorídrico é separada da fase aquosa contendo cloreto de cálcio e ácido clorídrico em equilíbrio na solução. O ácido clorídrico contido na fase aquosa é recuperado por destilação ou por extração por solventes. Já a fase orgânica é lavada com água, e o ácido fosfórico e a fração do ácido clorídrico são reextraídos para nova fase aquosa. Esta é aquecida e os ácidos são separados por destilação fracionada, obtendo-se uma solução de ácido fosfórico com 95% (p/p) de concentração de H_3PO_4 . A solução de ácido clorídrico é retornada ao processo de solubilização do concentrado de fosfato. O solvente recuperado retorna ao processo.

3.2.4. Purificação do ácido fosfórico utilizando-se MIBK

Além do TBP, processos de purificação de ácido fosfórico como o Albright & Wilson que utilizam metil-isobutil cetona (MIBK) são citados na literatura (AHMED *et al.*, 2007). Os dois solventes têm características que os tornam bastante atrativos como imiscibilidade em soluções aquosas, boa seletividade para ácido fosfórico, facilidade de separação de fases, baixa toxicidade e baixa inflamabilidade. A seletividade do TBP pelo ácido fosfórico, porém, é maior que a apresentada pelo MIBK. Porém, como TBP possui viscosidade elevada, seu uso isolado como solvente requer operação em temperaturas normalmente acima da ambiente. Assim, misturas TBP-MIBK como solventes possibilitam a operação de purificação de ácido fosfórico em temperatura ambiente. AHMED *et al.* (2007) avaliaram este sistema realizando ensaios a 30°C, na relação O/A = 3,5:1 e contactadas por 20 minutos. Em seguida, o extrato foi lavado com água na proporção de 5% (p/p) de água e 95% da fase orgânica. O ácido fosfórico contido no extrato lavado foi reextraído com água na proporção de 20% (p/p) de água e 80% de extrato lavado e a solução aquosa diluída de ácido fosfórico foi concentrada por evaporação. Os seguintes resultados foram obtidos:

- A proporção que proporcionou melhor resultado para a purificação de ácido fosfórico é 55% de MIBK e 45% de TBP (p/p);

- O solvente obtido com a mistura TBP-MIBK é mais seletivo que o solvente TBP puro, porém menos seletivo que o solvente contendo somente MIBK (como exemplo, para um refinado com 65% de H₃PO₄ a concentração de H₃PO₄ na fase orgânica foi de 22% quando se utilizou TPB, de 25% quando se utilizou uma mistura de 55% de MIBK e 45% de TBP e 29% para MIBK puro);
- Para as impurezas avaliadas (Fe, Al e Mg), o fator de separação ($\beta_{\text{H}_3\text{PO}_4/\text{impurezas}} = \frac{D_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{D_{\text{impurezas}}}$) aumentou de 47 para 90 para Mg, de 20 para 37 para Al e de 7 para 15 para Fe, com o decréscimo na concentração de ácido fosfórico da solução aquosa extraída de 26% para 15% p/p;

Embora o processo Albright & Wilson utilize MIBK como extratante para a purificação do ácido fosfórico (patente US 3.914.382), o metil n-butil cetona ou etil-propil cetona também podem ser empregados. A vantagem de se utilizar o MIBK é que, na faixa de temperatura de 25°C a 50°C, pode-se extrair ácido fosfórico de soluções muito concentradas, com acidez total variando de 70% (de H₃PO₄ mais H₂SO₄) até 85%, resultando num refinado (solução de ácido fosfórico contendo os íons metálicos e impurezas) com concentrações variando de 55% de H₃PO₄ (39,8% P₂O₅) até 65% de H₃PO₄ (47,1% P₂O₅) que pode ser empregado diretamente na produção de fertilizantes. Outra vantagem da utilização do MIBK é a baixa solubilidade em soluções aquosas de ácido fosfórico (da ordem de 1% até 2%). A relação O/A pode variar de 0,3 até 2:1, sendo o intervalo de 1,2 até 1,4:1 como ideal para o processo. Após a etapa de extração, a fase orgânica carregada é submetida à etapa de reextração utilizando-se água à temperatura ambiente, onde se obtém concentrações de ácido fosfórico purificado variando de 44% até 48% (p/p) em H₃PO₄ (32-35% P₂O₅) em um único estágio. Quando se faz a reextração em dois estágios, chega-se em concentrações variando de 55% até 59% (p/p) em H₃PO₄ (40-43% de P₂O₅).

3.2.5. Purificação de ácido fosfórico utilizando-se aminas

O processo de extração por solventes utilizando aminas para a purificação de ácido fosfórico é conhecido (AGERS *et al.*, 1963). A etapa de reextração do ácido, porém, apresenta dificuldades na concentração do ácido acima da concentração inicial na entrada do processo de extração, o que requer estudos para sua otimização. Na Tabela III.3 é mostrada o efeito da

extração do ácido fosfórico com vários tipos de aminas. Assumindo-se que as espécies extraídas fossem as mesmas, seria esperado que a ordem de extração fosse: di-lauril amina > metil-di-lauril amina > tri-capril amina > tri-lauril amina. O maior carregamento obtido para o metil-di-lauril amina não se justifica. O efeito sinérgico do DBBP (di-butil, butil fosfonato) em misturas com aminas é mostrado na Tabela III.4. O aumento na concentração do DBBP na mistura de solvente aumentou a concentração da espécie H_2PO_4^- no extrato orgânico carregado.

Tabela III.3. Capacidade de carregamento do ácido fosfórico em aminas.

Tipo de amina	Carregamento do ácido H_2PO_4^- (g/L)
Alamine 204 (Dilaurilamina)	129,5
Alamine 304 (Trilaurilamina)	109,0
Alamine 336 (Tricaprilamina)	123,8
Alamine 504 (Metil, dilauril amina)	141,5

Condições dos ensaios: um estágio de extração, relação A/O = 1/1, concentração do ácido de 439g/L H_3PO_4 . Composição da fase orgânica (v/v):20% amina, 60% DBBP, 20% querosene

Tabela III.4. Efeito sinérgico do DBBP com aminas.

DBBP vol (%)	20%Alamine 336 + querosene	Querosene
	H_2PO_4^- g/L	H_2PO_4^- g/L
15	69	13,9
30	97	28,1
60	181	61,2

Condições dos ensaios: relação A/O=1, concentração do ácido fosfórico 439g/L H_3PO_4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado para a realização deste trabalho encontra-se dividido em: Coleta e caracterização das amostras de ácido fosfórico bruto (item 4.1), Pré-tratamento e caracterização do ácido fosfórico a ser purificado (item 4.2) e Purificação do ácido fosfórico por extração por solventes utilizando-se diferentes misturas de extratantes (item 4.3). Todos os ensaios foram realizados no Centro de Desenvolvimento de Pesquisas da Vale, localizado na rodovia BR 381, km 450, Santa Luzia MG.

4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO BRUTO

O presente estudo foi realizado utilizando-se amostras de ácido fosfórico produzido pela Fosfértil, empresa localizada na cidade de Uberaba-MG e que utiliza o processo dihidrato. A escolha por este processo deve-se ao seu uso em mais de 80% das unidades industriais existentes para produção de ácido fosfórico. Foram recebidas duas amostras distintas, uma de ácido diluído contendo 20 litros, com concentração de 25,5% em P_2O_5 coletada na saída do filtro, e outra de ácido concentrado contendo 20 litros, com concentração de 53,8% em P_2O_5 coletada após a etapa de evaporação.

Inicialmente as amostras de ácido fosfórico foram caracterizadas quimicamente. Para tal, utilizou-se o método colorimétrico (espectrofotômetro marca MICRONAL, modelo B572). O seguinte procedimento foi adotado: pesou-se cerca de 1g da solução de ácido fosfórico que foi transferido para um balão volumétrico de 50mL. Em seguida, adicionou-se 20mL de água destilada e 15mL de solução vanadomolibdica objetivando-se a formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela. O volume foi completado com água destilada e, depois de aguardado 15 minutos, efetuou-se a leitura no espectrofotômetro a 400nm.

Para a preparação da solução vanadomolibdica, dissolveu-se 20g de molibdato de amônio (NH_4MoO_4 , PA) em 200-250mL de água destilada a 80-90°C e deixou-se esfriar. Em paralelo, dissolveu-se 1g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , PA) em 120-140mL de água destilada a 80-90°C, esperou-se esfriar e adicionou-se 180mL de HNO_3 concentrado. Em seguida, adicionou-se a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos, sob agitação.

Por fim, transferiu-se para um balão volumétrico de 1000mL, completou-se o volume com água destilada e fez-se a homogeneização da solução.

Para a medição da densidade das amostras, pesou-se uma proveta graduada de 100mL. Em seguida, colocou-se 100mL de solução de ácido fosfórico e pesou-se novamente. A diferença em peso, dividida pelo volume, é a densidade da amostra.

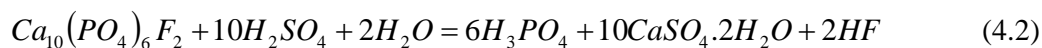
4.2. PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO A SER PURIFICADO

A purificação do ácido fosfórico obtido por via úmida envolve três etapas: pré-tratamento, extração por solventes e pós-tratamento. O pré-tratamento, descrito neste item, tem por finalidade a preparação do ácido para alimentar a unidade de extração por solventes e consiste na remoção de sulfato livre, na redução do teor de flúor e na redução da matéria orgânica. Na etapa de extração por solventes (descrita no item 4.3), o ácido fosfórico é extraído via contactação com um solvente orgânico adequado, a fase orgânica carregada (extrato) é lavada com água (ou outro meio mais apropriado) para extrair elementos metálicos co-extraídos pela fase orgânica e, finalmente, o ácido fosfórico é reextraído para uma segunda fase aquosa. Já o pós-tratamento objetiva a adequação do ácido fosfórico às especificações de mercado e não foi avaliada neste trabalho; consiste em aumentar a concentração do ácido via evaporação e reduzir sua coloração através de processos oxidativos ou adsorção em carvão ativado.

Para a etapa de pré-tratamento, uma amostra do ácido fosfórico bruto foi coletada do recipiente, tomando-se o cuidado para não agitar a amostra evitando o arraste de sólido decantado. A amostra foi filtrada em funil de buchner utilizando-se papel de filtro faixa azul. Um volume de 2L da amostra foi colocado em um béquer de 3L e iniciada agitação lenta sob aquecimento, e em seguida foi adicionado 50g de diatomita, proveniente do depósito de fosfato de Bayóvar no Peru e 80g de concentrado de fosfato moído de mesma procedência. A desfluorização é a etapa de retirada parcial do flúor contido no ácido fosfórico onde a diatomita contendo a sílica reage com o flúor, conforme a reação (4.1), formando o SiF_4 que é evolado mediante aquecimento da solução. Foi considerado um excesso de 40% em relação a estequiometria. As amostras de concentrado de fosfato e de diatomita foram cominuídas até a granulometria de 95% passante em malha 325 mesh Tyler (0,044mm).



Para a dessulfatação, foi utilizado um concentrado de fosfato para reagir com o SO_4 livre (solução diluída de ácido sulfúrico), conforme a reação (4.2).



Foi considerado em excesso de 40% em relação à estequiometria, sendo que a massa de concentrado de fosfato não reagida ficou retida no filtro como resíduo e o ácido filtrado apresentou uma redução do teor de sulfato.

A mistura foi aquecida até 85°C sob agitação durante uma hora e deixada em repouso por 24 horas para decantação dos sólidos contidos na solução ácida. Em seguida, a solução foi filtrada. O sólido retido no filtro (torta) foi lavado com 300ml de água deionizada, deixado secar em estufa a 65°C por 6 horas, depois resfriado em dessecador e pesado. Alíquotas do ácido filtrado e da torta foram submetidas à caracterização química (ICP-OES), tendo sido analisados os teores de P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_4 , MgO , CaO , Mn , F , SiO_2 , Sr , Cd , Cl , Ba , Th e U . O resíduo sólido restante foi descartado conforme procedimentos de descarte de resíduos e efluentes. Outra alíquota do ácido fosfórico filtrado foi retirada para medição da densidade, que foi feita através de densímetro de bulbo em mercúrio, tomando-se o cuidado de anotar a temperatura no momento da medição para corrigir o valor medido em função da variação de temperatura.

Após a etapa de pré-tratamento, o ácido filtrado apresentou coloração amarronzada, característica da presença de material orgânico provavelmente provinda do concentrado de fosfato utilizado para a dessulfatação. Para sua clarificação, o ácido pré-tratado foi alimentado a duas colunas em série (colunas cilíndricas construídas em acrílico com altura de 40cm e diâmetro de 5cm), utilizando carvão ativado como agente de adsorção. A vazão da solução de ácido fosfórico de alimentação das colunas foi fixada em 33mL/min utilizando-se uma bomba peristáltica (Watson Marlow). A massa de carvão utilizada na coluna foi de aproximadamente 40g (vide Tabela IV.1). Foram realizadas duas passagens do ácido pela coluna de carvão ativado. Terminado o procedimento, a coloração da solução ficou levemente esverdeada.

Tabela IV.1. Condições dos ensaios de clarificação do ácido com carvão ativado.

Clarificação das amostra com carvão ativado.		
	Ensaio 1	Ensaio 2
Massa de carvão (g)	42	39
Vazão de ácido na coluna (mL/min)	33	33

4.3. ENSAIOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES UTILIZANDO-SE MISTURAS DE EXTRATANTES

Nos ensaios de extração por solventes, amostras de ácido fosfórico obtidas após o pré-tratamento foram contactadas com diferentes fases orgânicas, constituídas por misturas de extratantes comerciais. Os ensaios foram realizados contactando-se volumes pré-especificados de fase aquosa (no caso, a solução de ácido fosfórico após o pré-tratamento) e fase orgânica (no caso, misturas em diferentes proporções volumétricas de extratantes diversos), em temperatura especificada. Ensaios com alguns extratantes puros também foram realizados. Os seguintes extratantes foram investigados, tendo sido utilizados nos testes conforme recebidos:

- Tributílfosfato (TBP), marca VETEC, pureza 99%
- Alamina 336, marca Cognis, pureza 95-100%
- Metilisobutilcetona (MIBK), marca FMAIA, pureza 98,5%
- Éter di-isopropílico (EDIP), marca VETEC, pureza 99%
- n-Hexanol, marca VETEC, pureza 98%
- n-Heptanol, marca ACROS, pureza 98%

A composição volumétrica das fases orgânicas estudadas, assim como detalhes dos ensaios, encontra-se apresentados em tabelas no início da discussão dos resultados (item 5.3), para facilitar a compreensão da lógica adotada no estudo. O intuito destes ensaios foi determinar potenciais misturas de extratantes aplicadas à purificação do ácido fosfórico produzido pela Fosfertil. A escolha do sistema extrator se baseou em critérios como percentagem de extração, coeficiente de distribuição de ácido fosfórico, seletividade frente às impurezas presentes na fase aquosa, estabilidade e separação de fases em função da composição da fase orgânica.

As fases foram contactadas em um béquer de 250mL, sob agitação constante, por 20 minutos. Para a agitação das fases utilizou-se um sistema de agitação magnética com controle da intensidade de agitação através de um potenciômetro. Ao final da extração, o agitador era desligado e as fases transferidas para um funil de separação. Um esquema da montagem dos ensaios é mostrado na Figura 4.1. Como as espécies de ácido fosfórico encontram-se dissociadas, o pH na fase aquosa foi medido antes e depois da execução do ensaio. Após separação das fases, uma alíquota da fase aquosa foi encaminhada para análise, tomando-se o cuidado de efetuar a diluição da amostra em cinco vezes ou mais, com água bidestilada. O conteúdo da fase orgânica foi determinado por balanço de massa. Ao todo, foram realizados 50 ensaios, sem repetição.

A maioria dos ensaios foi realizada a temperatura ambiente, no entanto, para os ensaios realizados onde a temperatura foi de 10°C, utilizou-se um banho termostático, marca Lauda, modelo Posline RP855 com controle de temperatura. Nesta condição, os extratantes, já misturados nas proporções definidas e antes da contactação foram mantidos em geladeira para estabilização da temperatura. Após a estabilização, os ensaios foram conduzidos inserindo-se o béquer no banho termostático e, após o equilíbrio, foram adicionadas a fase aquosa, seguida pela fase orgânica. O sistema de agitação foi instalado na parte superior da estrutura do banho termostático, conforme mostrado na Figura 4.2. Após a fase de contactação (20 minutos para todos os ensaios), o béquer foi mantido imerso no banho para a separação das fases, não utilizando neste caso o funil de separação. A amostra da fase aquosa coletada para análise química foi retirada utilizando-se uma pipeta; esta foi introduzida no recipiente, atravessando a fase orgânica (parte superior) e atingindo o seio da fase aquosa onde a amostra desta fase foi coletada.

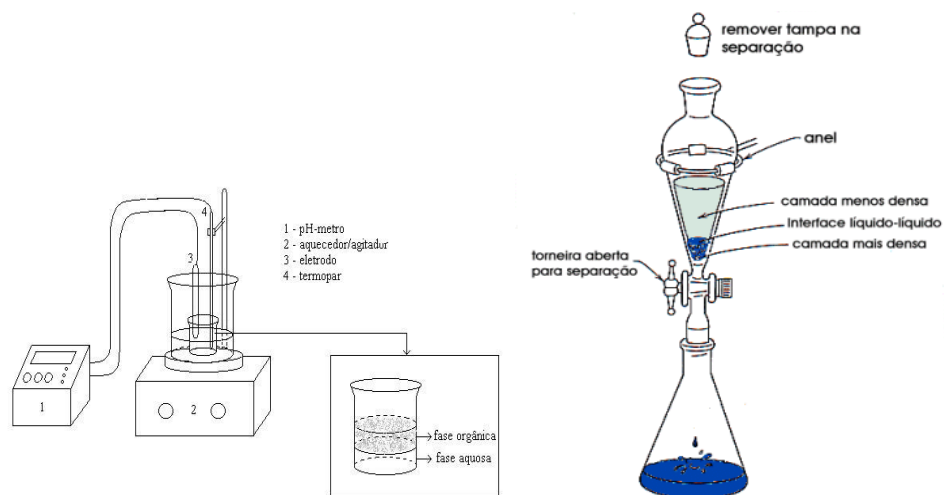


Figura 4.1. Montagem utilizada para a obtenção dos dados de equilíbrio.



Figura 4.2. Montagem do agitador e do bico no banho termostático.

4.4. MATERIAIS E REAGENTES.

Materiais utilizados na etapa de pré-tratamento:

- Agitador modelo marca Heidolph modelo RZR 2021
- Manta aquecedora marca FISATON modelo 647

- Bomba peristáltica marca WATSON MARLOW
- Espectrofotômetro marca MICRONAL modelo B572
- Estufa marca FANEM modelo 320
- Papel filtro faixa azul
- Papel filtro faixa Branca
- Carvão ativado FMAIA
- Ácido clorídrico PA
- Ácido Nítrico PA
- Molibdato de amônio
- Metavanadato de amônio

Equipamentos e materiais utilizados nos ensaios de extração por solventes:

- Agitador modelo marca Heidolph modelo RZR 2021
- Balança analítica digital
- Banho termostatizado marca Lauda modelo Poshine RP 855
- Vidraria: béquer Laborglas (250 mL, 100mL e 3000mL), funil de separação (250 mL), pipetas graduadas e volumétricas, provetas (50 mL), balões volumétricos de diversos volumes
- Cronômetro digital
- Agitador com haste e hélice (três pás) construídos em teflon
- pHmetro digital, marca Digimed, modelo DM20 com eletrodo fechado
- Papel de filtro, faixa azul
- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), de tocha radial, marca Varian, modelo Vista-Pro

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos encontram-se analisados e discutidos neste capítulo. No item 5.1, encontram-se analisados os resultados referentes à coleta e caracterização das amostras de ácido fosfórico bruto. Os resultados da etapa de pré-tratamento e caracterização do ácido fosfórico a ser purificado encontram-se analisados no item 5.2. Os resultados referentes à purificação do ácido fosfórico por extração por solventes utilizando-se diferentes misturas de extratantes estão apresentados e discutidos no item 5.3. Por fim, no item 5.4, discute-se a metodologia analítica empregada no trabalho.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO BRUTO.

A composição das amostras de ácido fosfórico bruto diluído (Amostra 1) e concentrado (Amostra 2), conforme recebido pela Fosfértil, encontra-se mostrada na Tabela V.1.

Tabela V.1. Caracterização inicial do ácido fosfórico bruto.

Parâmetros	Unidade	Amostra 1	Amostra 2
P ₂ O ₅ Total	%	25,50	53,89
Fe ₂ O ₃	%	1,10	1,80
Al ₂ O ₃	%	0,33	0,47
MgO	%	0,20	0,60
SO ₄	%	2,04	1,76
Flúor	%	1,40	1,20
CaO	%	0,48	0,10
Densidade a 20°C	g/cm ³	1,294	1,684

Resultados recebidos da Fosfertil

Optou-se por utilizar nos ensaios subseqüentes somente o ácido fosfórico diluído (Amostra 1) em função da sua menor densidade e também pela sua menor viscosidade (visualmente aparente, não medida), o que deverá facilitar na separação de fases após a operação de extração por solventes. O teor de impurezas (principalmente Fe, Al, Mg) no ácido diluído é relativamente maior. Apesar dos teores de sulfato e flúor serem maiores no ácido diluído, estes deverão ser diminuídos na etapa de pré-tratamento. Embora não sejam disponíveis os teores de SiO₂ das amostras, estima-se, com base nos estudos de SCHORR

(1993); HALASEH (1997); HALASEH e DUKHGAN (1998) que o ácido diluído seja mais corrosivo que o concentrado. Além disso, vale comentar que o ácido diluído constitui a fase aquosa comumente usada nos processos de purificação de ácido fosfórico por extração por solventes, sendo a concentração do ácido por evaporação realizada somente após a sua purificação.

5.2. PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO DILUÍDO.

As condições dos ensaios da etapa de pré-tratamento descritas no item 4.2 encontram-se apresentadas na Tabela V.2 e os resultados analíticos da torta gerada na etapa de pré-tratamento do ácido fosfórico diluído encontram-se mostrados na Tabela V.3. Foram realizados 2 ensaios com o objetivo de gerar um volume de ácido fosfórico tratado suficiente para os ensaios subsequentes. Observa-se pelos valores listados na Tabela V.2 que os ensaios 1 e 2 apresentaram resultados equivalentes do ponto de vista prático. Assim, os licores obtidos foram armazenados conjuntamente após homogeneização.

Tabela V.2. Condições dos ensaios da etapa de pré-tratamento.

Condições dos ensaios da etapa de pré-tratamento		
Dados de processo	Ensaio 1	Ensaio 2
Massa de ácido (g)	2545,0	2581,1
Massa de rocha (g)	80,0	80,0
Massa de diatomita (g)	50,1	50,0
Massa de polpa inicial.(g)	2675,1	2711,1
Massa de polpa após ensaio (g)	2568,7	2678,0
Massa de ácido após ensaio (g)	2166,9	2240,3
Massa de resíduo sólido gerado (g)	177,5	187,3
Resíduo sólido gerado em relação à massa de ácido inicial (%)	7,0	7,3

Com relação aos teores na torta obtida, verifica-se, além da remoção considerável de sulfato, um teor significativo de P_2O_5 (ambas correspondem a 50,9% do total da torta). Outras impurezas com teores significativos na torta são SiO_2 (20,2%) e CaO (15,8%). O teor de flúor, porém, ficou abaixo do esperado.

Tabela V.3. Caracterização química da torta gerada na etapa de pré-tratamento.

Determinação	Unidade	Resíduo sólido gerado
		após a dessulf. e desfluorização
Al ₂ O ₃	%	0,34
CaO	%	15,80
Fe ₂ O ₃	%	0,82
MgO	%	0,34
Mn	%	0,03
P ₂ O ₅	%	25,90
SiO ₂	%	20,20
F	%	2,99
SO ₄	%	25,00

Após a etapa de filtração do ácido fosfórico, a coloração da solução ácida resultante apresentou aspecto turvo indicando a presença de material orgânico proveniente dos aditivos utilizados no pré-tratamento. Para a redução da turbidez ou clarificação do ácido, este passou por colunas de carvão ativado, seguindo o procedimento descrito no item 4.2 e, após isto, o ácido foi enviado para nova caracterização química. Os resultados analíticos antes e depois da etapa de pré-tratamento são apresentados na Tabela V.4.

Tabela V.4. Caracterização do ácido fosfórico antes e após a etapa de pré-tratamento.

Determinação	Unidade	Ácido fosfórico	
		Antes	Após dessulfatação e desfluorização
P ₂ O ₅	%	24,09	26,32
SO ₄	%	1,49	0,15
F	%	1,92	1,63
Fe	%	0,66	0,97
Al	%	0,11	0,10
Ca	%	0,10	0,41
Mg	%	0,18	0,16
Si	%	0,26	0,17
Ba	ppm	< 0,05	< 0,05
Cd	ppm	< 0,05	< 0,05
Mn	ppm	285,39	193,13
Sr	ppm	106,07	111,17
Th	ppm	61,00	63,00
U	ppm	18,00	21,00

Comparando-se os teores apresentados na Tabela V.1 (análises realizadas na Fosfertil) com os da Tabela V.4 (análises realizadas neste trabalho), observa-se que o teor de P₂O₅ total apresentou uma diminuição de 5,5%, enquanto que o de SO₄ diminuiu consideravelmente, em torno de 27%. Os teores de Fe, F, Ca, Al e Mg também apresentaram variações significantes. Considerando que o licor foi transportado e analisado alguns dias após estocagem, além de que pequenas variações na metodologia de análise e leitura das amostras possam interferir nos resultados, adotou-se considerar os valores apresentados na Tabela V.4 como representativos da amostra sob estudo.

Com base nos valores mostrados na Tabela V.4, tem-se que a etapa de pré-tratamento conferiu uma redução acentuada no teor de sulfato, de aproximadamente 90%, o que demonstra a efetividade do tratamento para este íon. No entanto, a redução de flúor foi pequena, de apenas 15%. Isto pode ter sido ocasionado pela condensação dos gases contendo flúor, pois o recipiente foi mantido fechado durante a etapa de aquecimento. Portanto, recomenda-se fazer a operação em aberto. O aumento de alguns teores pode ser justificado pela concentração do ácido fosfórico devido ao aquecimento da solução na etapa de pré-tratamento, ou mesmo pela solubilização dos elementos contidos no concentrado de fosfato utilizado na etapa de dessulfatação, dentre eles o ferro e o cálcio.

O ácido fosfórico é um ácido poliprótico, ou seja, possui mais de um próton ionizável. A estrutura do ácido fosfórico é tal que, removendo-se um próton, resulta, na molécula, uma carga negativa distribuída sobre todos os oxigênios. Isto significa que remover um segundo próton torna-se mais difícil, sendo ainda mais difícil a remoção de um terceiro, como pode ser notado pelos valores das constantes de dissociação (BUTLER e COGLEY, 1998) mostrados a seguir. Como os valores das constantes das reações (5.2) e (5.3) são relativamente pequenos, somente a primeira dissociação (reação 5.1) tem efeito significativo na composição da fase aquosa em soluções industriais. Isto quer dizer que as espécies iônicas HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} estarão presentes em concentrações significativas somente em soluções muito diluídas.



No caso particular de soluções concentradas, tais quais as utilizadas nos processos industriais de purificação de ácido fosfórico, é preciso considerar a existência de uma associação entre as espécies H_3PO_4 e $H_2PO_4^-$ que resulta na formação do íon complexo $H_5P_2O_8^-$, conforme mostrado na reação (5.4) (ELMORE *et al.*, 1965; PTIZER e SILVESTER, 1976; CHERIF *et al.*, 2000):



CHERIF *et al.* (2000) propuseram um modelo termodinâmico para prever a composição teórica do sistema H_3PO_4 - H_2O a $25^\circ C$, válido para concentrações de até 9 mol/kg de H_3PO_4 (molalidade aparente). O modelo considera apenas a existência das espécies H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ e $H_5P_2O_8^-$, cujos coeficientes de atividade são calculados utilizando-se o modelo de Pitzer. Verifica-se na Figura 5.1 que o modelo (curvas) concorda satisfatoriamente com os dados experimentais (pontos).

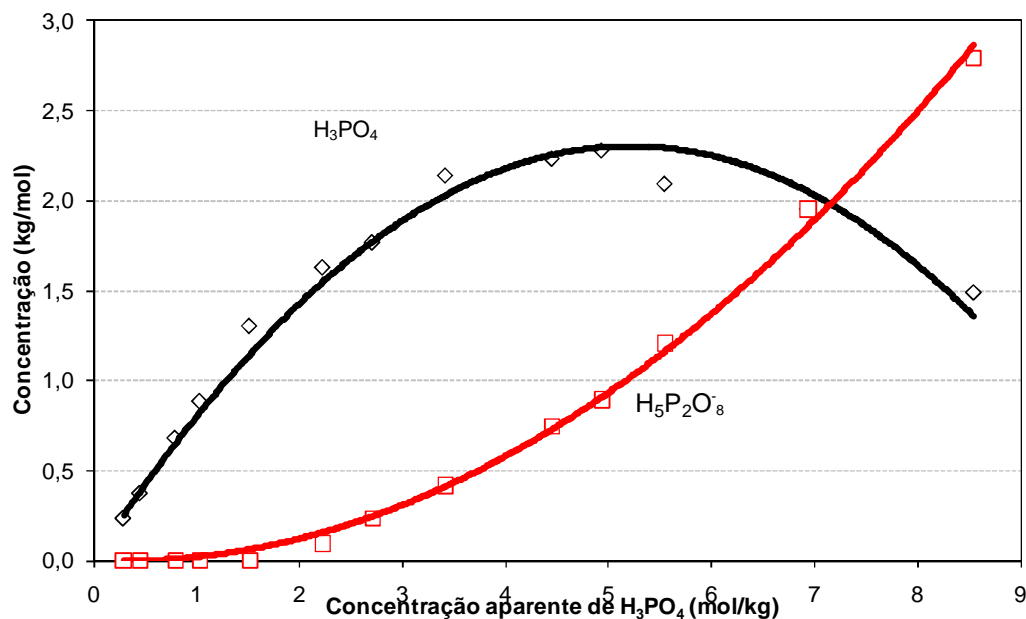


Figura 5.1. Composição teórica do sistema H₃PO₄-H₂O segundo CHERIF et al. (2000).

De acordo com os teores mostrados na Tabela V.4, tem-se que, para o licor diluído após o pré-tratamento (26,32% de P₂O₅ ou aproximadamente 3,7 mol/kg de H₃PO₄), 62,5% das espécies de ácido fosfórico encontram-se em solução sob a forma neutra H₃PO₄ enquanto que o restante está sob a forma aniônica, a saber, 25,0% como H₂PO₄⁻ e 12,5% como H₅P₂O₈⁻. Portanto, para a extração do ácido fosfórico, o uso de extratantes neutros (ou de solvatação) e aniônicos deve se mostrar mais adequado. Como observado na revisão da literatura, todos os extratantes usados nos diversos processos de purificação de ácido fosfórico se enquadram nestas classes: aniônico (Alamina 336) e neutro (TBP, EDIP, MIBK e álcoois).

5.3. ENSAIOS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Os ensaios de extração por solventes foram realizados em 4 etapas, variando-se o tipo de extratante, a composição da fase orgânica, a temperatura e a relação volumétrica de fases orgânica/aquosa O/A.

Na etapa I avaliou-se o efeito dos seguintes extratantes: TBP (tributil fosfato), EDIP (éter di-isopropílico), Alamina 336 (amina terciária) e MIBK (metil-isobutil cetona). Foram

realizados 16 ensaios sem repetição a temperatura ambiente ($T = 25^{\circ}\text{C}$) mantendo-se constante a razão volumétrica A/O = 1 (30mL de cada fase). A composição em volume da fase orgânica para cada ensaio é mostrada na Tabela V.5.

Na Figura 5.2 é mostrada a extração do elemento fósforo (que está diretamente relacionada à extração de ácido fosfórico) em cada ensaio. Observa-se que na maioria das condições avaliadas a extração de fósforo situa-se entre 15 e 30%, apenas nos ensaios E13 e E14 (TBP + Alamina 336) é que se obtêm extrações na faixa de 40-45%. O sucesso da operação, contudo, está mais relacionado à seletividade da extração de fósforo frente às impurezas presentes no licor, o que é analisado a seguir.

Tabela V.5. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa I.

Ensaio	TBP (mL)	EDIP (mL)	Alamina 336 (mL)	MIBK (mL)
E1		30		
E2	10	20		
E3	20	10		
E4	30	0		
E5		20		10
E6		10		20
E7				30
E8		20	10	
E9		10	20	
E10			30	
E11	20			10
E12	10			20
E13	20		10	
E14	10		20	
E15			10	20
E16			20	10

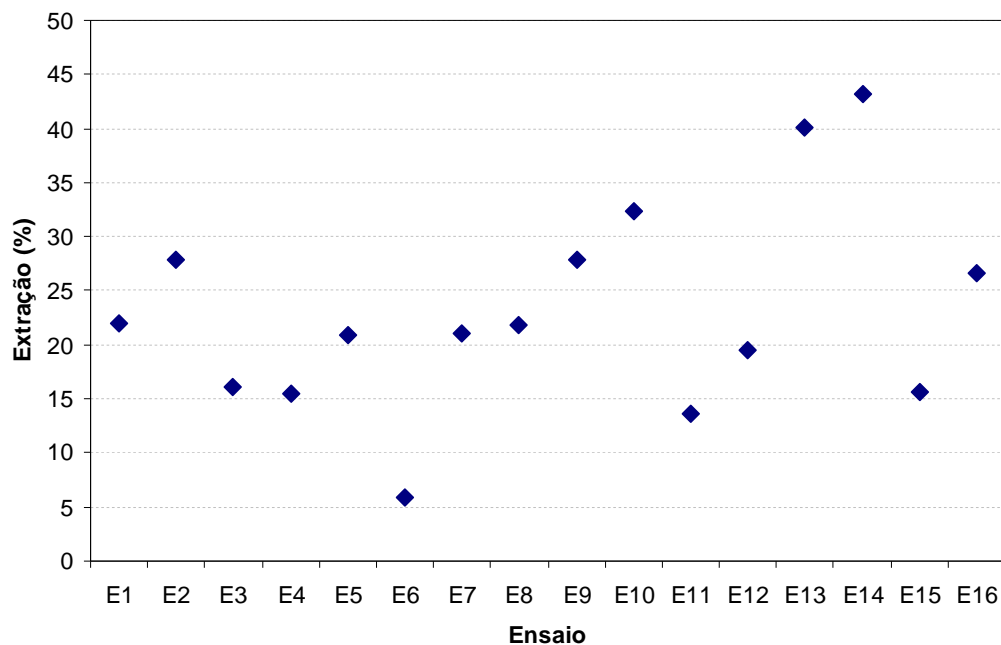


Figura 5.2. Extração de fósforo nos ensaios da etapa I.

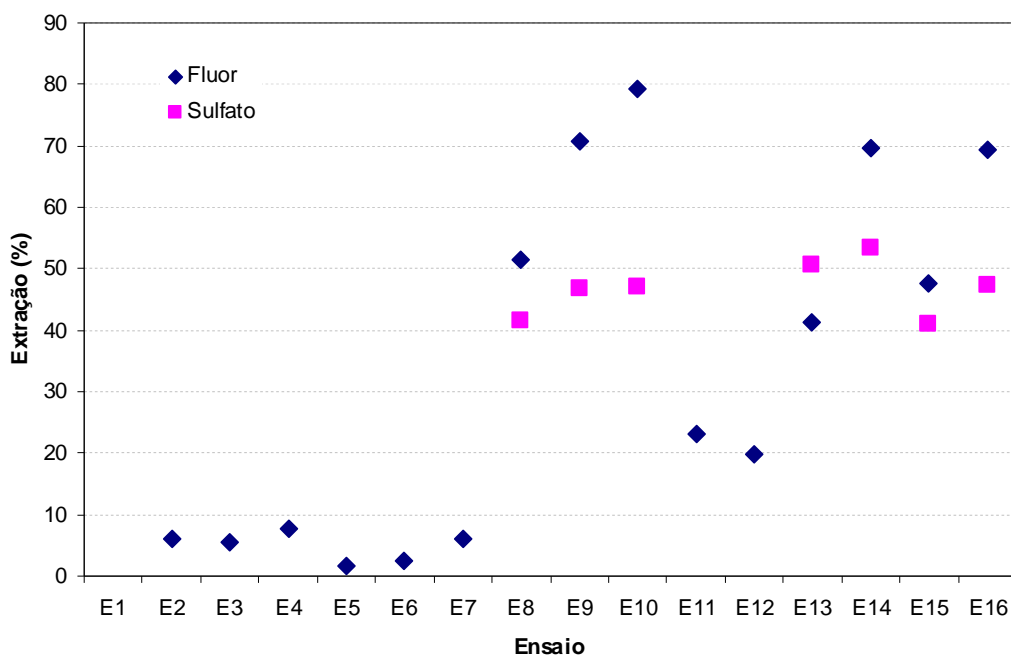
Na Figura 5.3(a) é mostrado o efeito da composição da fase orgânica na extração de flúor e sulfato. Observa-se nitidamente a existência de 2 regiões: (i) nos ensaios E2-E7 e E11-E12, a extração de flúor é inferior a 25%; (ii) nos ensaios E8-E10 e E13-E16, esta varia entre 40 e 80%. Muito embora a maior parte do flúor já deveria ter sido retirada na etapa de desfluorização, a presença de Alamina 336 aumentou a sua extração. Mas de maneira mais significativa foi a extração de ferro sendo a Alamina 336 um extratante de natureza aniônica que tem preferência na extração de ânions, o que afeta negativamente a seletividade da extração de fósforo em relação ao ferro e neste caso também o flúor, vide Figura 5.3(b). Embora algumas análises de sulfato não possam ser consideradas (extrações negativas foram encontradas justamente nos ensaios E2-E7 e E11-E12), pode-se supor que tais extrações tenham sido baixas o suficiente para serem detectadas pelo método analítico empregado, daí espera-se um comportamento para o sulfato análogo ao observado para o flúor. As extrações de sulfato nos ensaios E8-E10 e E13-E16 situaram-se entre 40-55%.

Na Figura 5.4(a) é mostrada a extração das espécies Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr para os sistemas extrativos considerados na Tabela V.5. Extrações inferiores a 5% foram obtidas nos ensaios E1-E7 (resultados negativos também foram obtidos, evidenciando possivelmente que as extrações tenham sido baixas). Extrações acima de 5% porém de no máximo 21% concentraram-se nos ensaios E10-E14 e E16. Estas se apresentaram mais elevadas nos ensaios

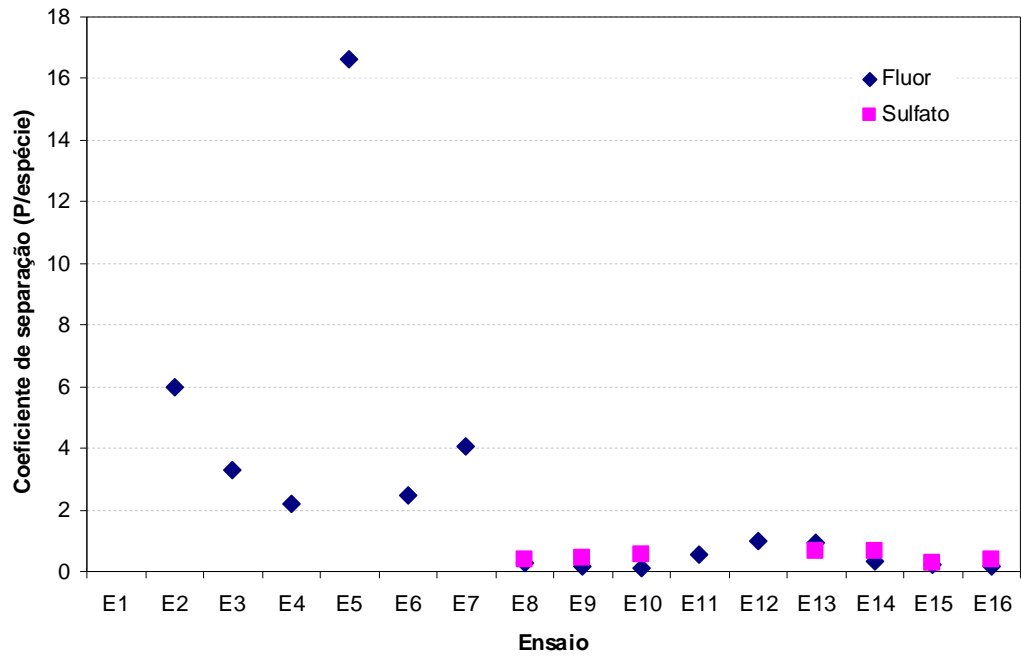
contendo Alamina 336, e principalmente para o íon ferro que, segundo análises utilizando-se o banco de dados do HSC *Chemistry*, encontra-se sob a forma $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa. Com relação à seletividade frente ao fósforo, verifica-se na Figura 5.4(b) que esta depende da espécie, tendo sido baixa somente nos ensaios E10-E15. Nos demais, verificou-se um comportamento muito variável, com resultados predominantemente superiores a 10.

Na Figura 5.5(a) tem-se que a extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti foi elevada ($> 50\%$), salvo em algumas situações para Ni e Ti, resultando em baixa seletividade, vide Figura 5.5(b). Análises de Cr, K, Pb e Si resultaram em valores negativos logo não puderam ser avaliados.

Observa-se pela Figura 5.6(a) uma variação significativa nos tempos de separação de fases a depender da fase orgânica usada, sendo esta inferior a 5 minutos somente nos ensaios E1-E4, E6-E7, E12 e E15-E16. Este parâmetro é crucial na definição de um sistema extrator por afetar a operação contínua em larga escala e exigir mixer-settlers com sedimentadores relativamente grandes. Por fim, variações nos volumes das fases são mostradas na Figura 5.6(b), sendo estas mais significativas na fase orgânica que na aquosa. Tais alterações de volume são comuns em se tratando de extratantes de solvatação, uma vez que as reações podem envolver as moléculas de água de hidratação que envolvem as espécies extraídas.

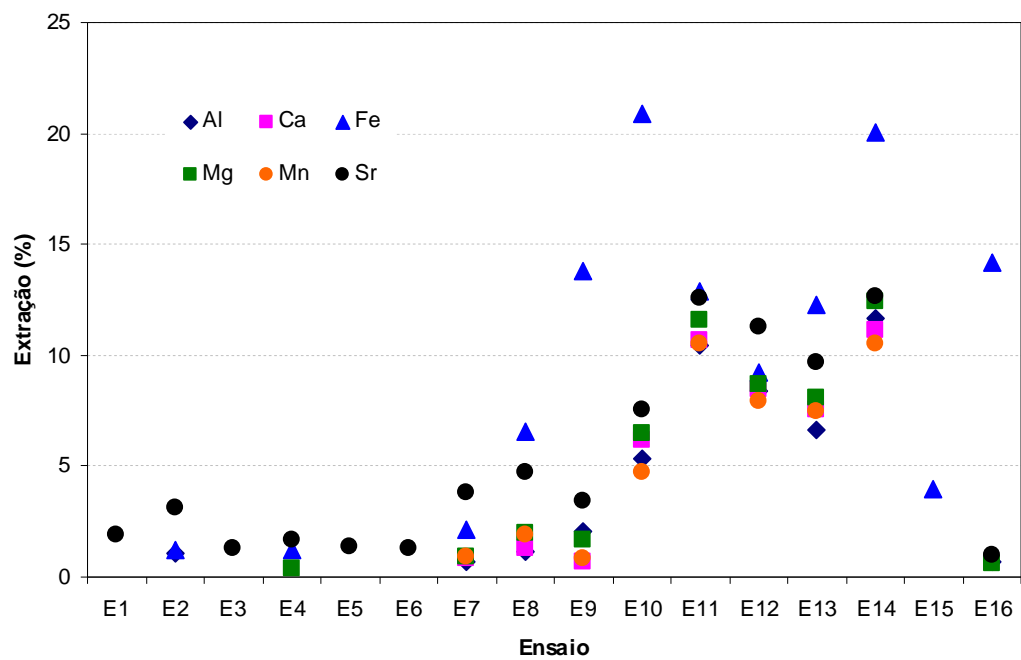


(a)

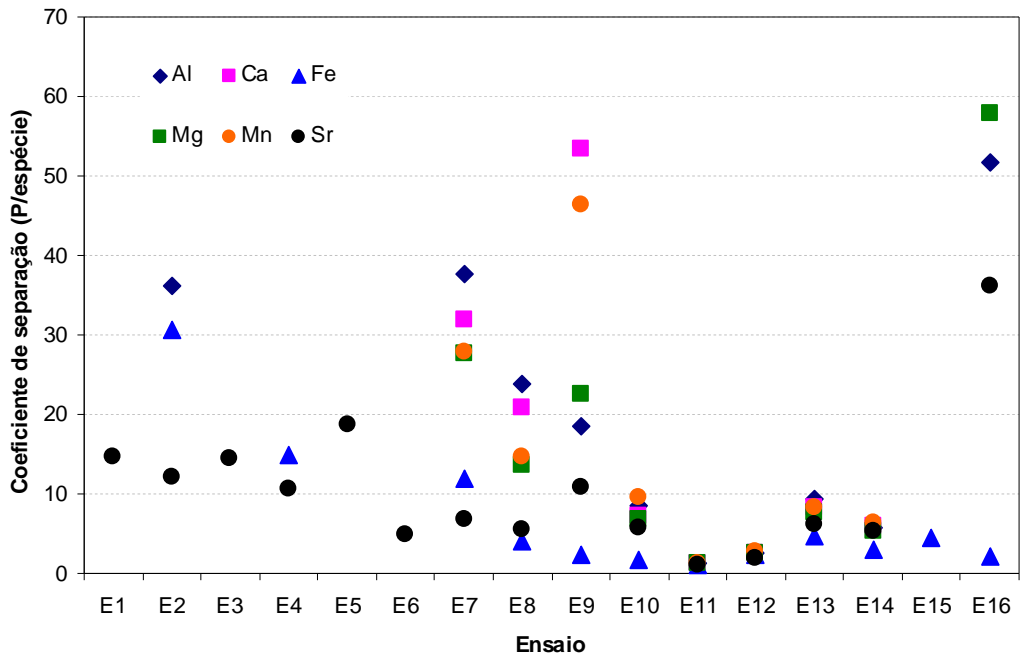


(b)

Figura 5.3. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

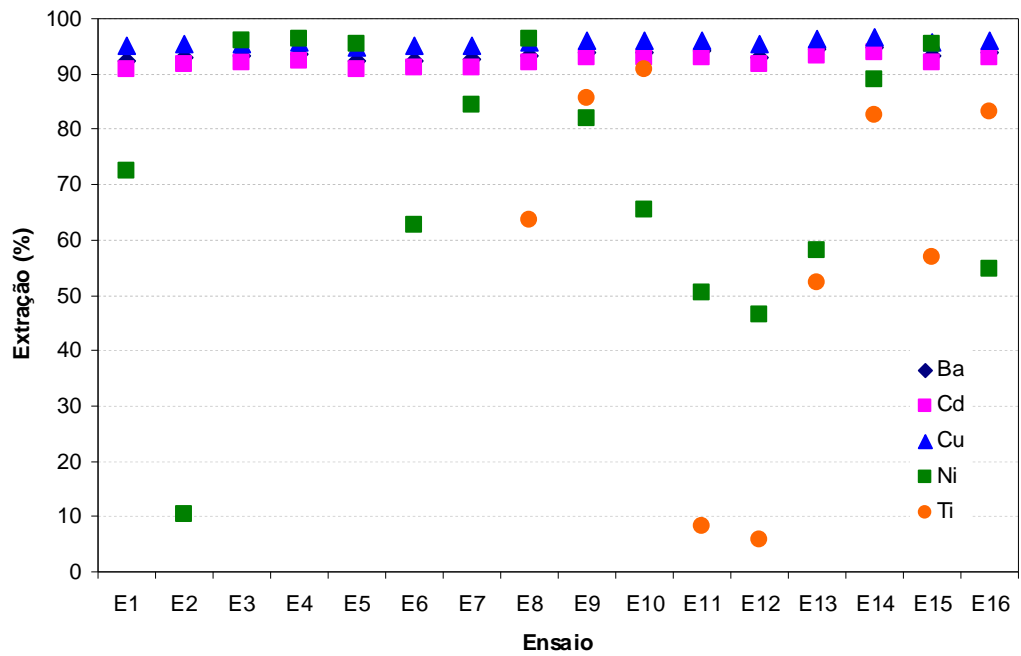


(a)

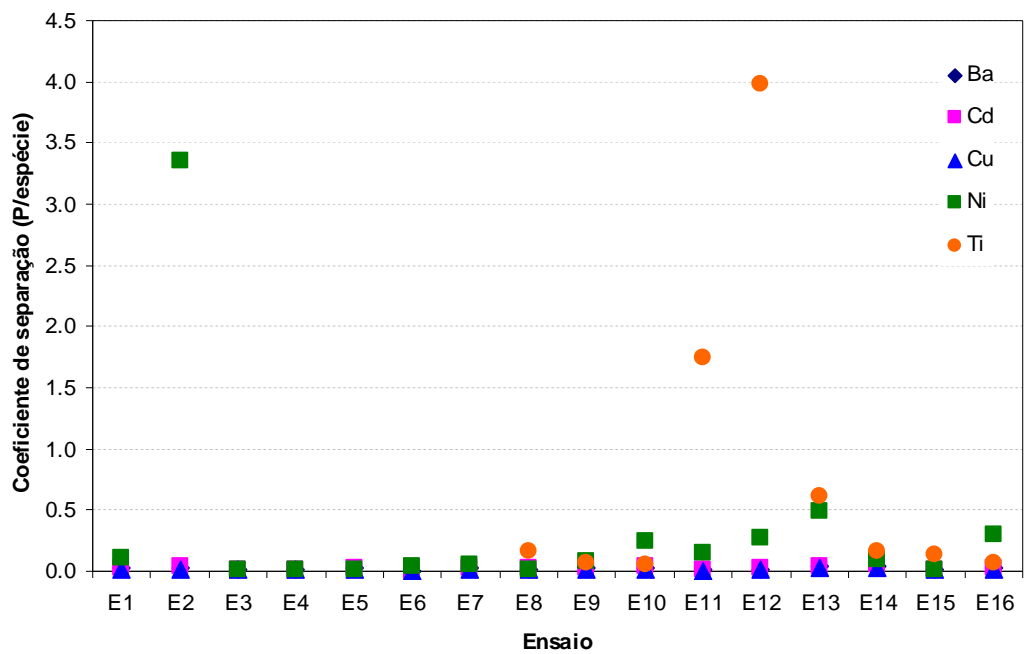


(b)

Figura 5.4. Extração de Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

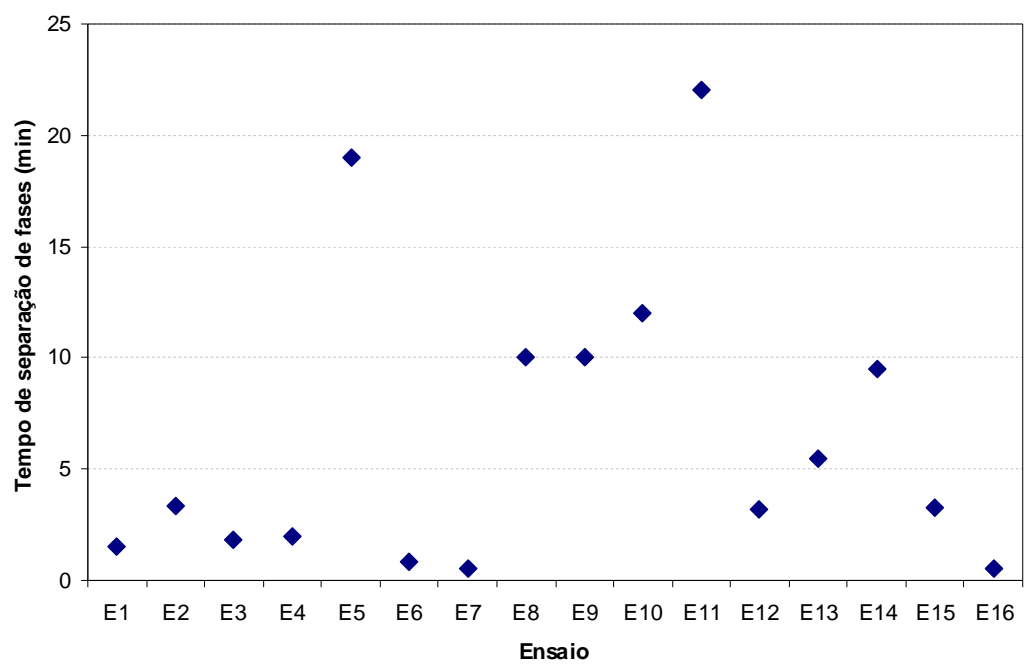


(a)

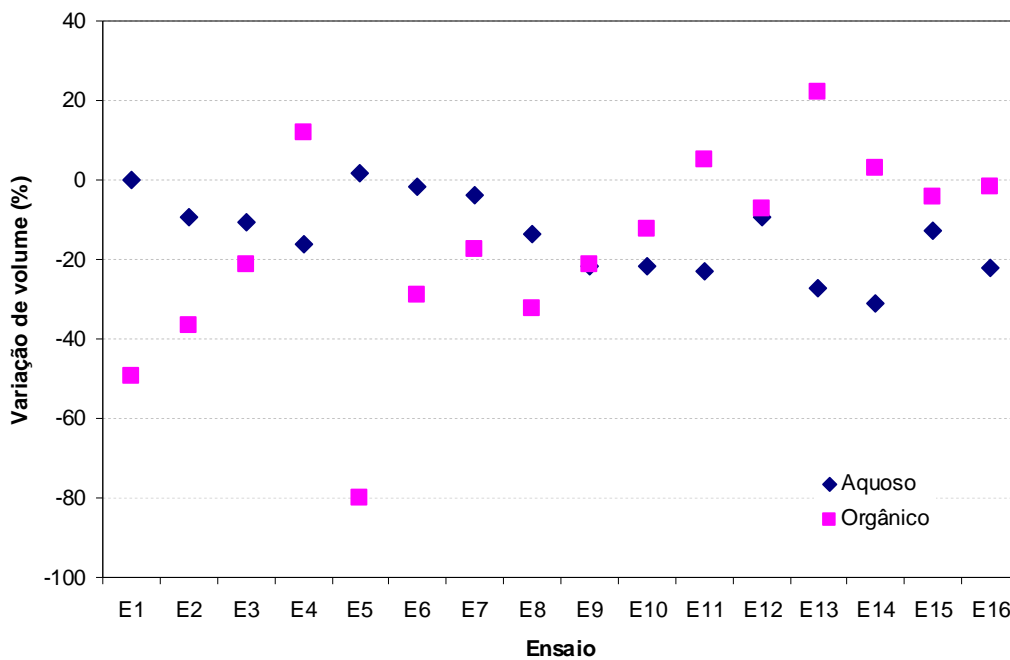


(b)

Figura 5.5. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa I: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.



(a)



(b)

Figura 5.6. Comportamento do (a) Tempo de separação de fases e (b) Variação de volume das fases nos ensaios da etapa I.

A conclusão que se chega analisando os resultados da etapa I é de que TBP e EDIP são os extratantes mais indicados para a purificação de ácido fosfórico, embora MIBK também tenha se mostrado interessante em algumas composições. A presença de Alamina 336 se mostrou desvantajosa por aumentar consideravelmente a extração de flúor e também de ferro. Assim, na etapa II, ensaios com TBP, EDIP e MIBK foram realizados na presença dos álcoois hexanol e heptanol. A composição em volume das fases orgânicas avaliadas na etapa II é mostrada na Tabela V.6 e os ensaios foram realizados com relação A/O = 1 e T = 25°C.

Tabela V.6. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa II.

Ensaio	TBP (mL)	EDIP (mL)	MIBK (mL)	Hexanol (mL)	Heptanol (mL)
E17					30
E18		10			20
E19		20			10
E20		15			15
E21	10				20
E22	20				10
E23	15				15
E24			10		20
E25			20		10
E26			15		15
E27				30	
E28		10		20	
E29		20		10	
E30	10			20	
E31	20			10	
E32			10	20	
E33			20	10	

A percentagem de extração de fósforo é mostrada na Figura 5.7. Observa-se que na maioria das condições avaliadas a extração de fósforo situa-se entre 10 e 25%, apenas nos ensaios E19 e E20 (EDIP + Heptanol) e E29 (EDIP + Hexanol) é que se obtêm extrações abaixo de 10%. Comparando-se com os resultados mostrados na Figura 5.2, a presença de álcoois pouco afetou a extração de fósforo, contudo o sucesso da operação está mais relacionado à seletividade da extração de fósforo frente às impurezas presentes no licor, o que é analisado em seguida.

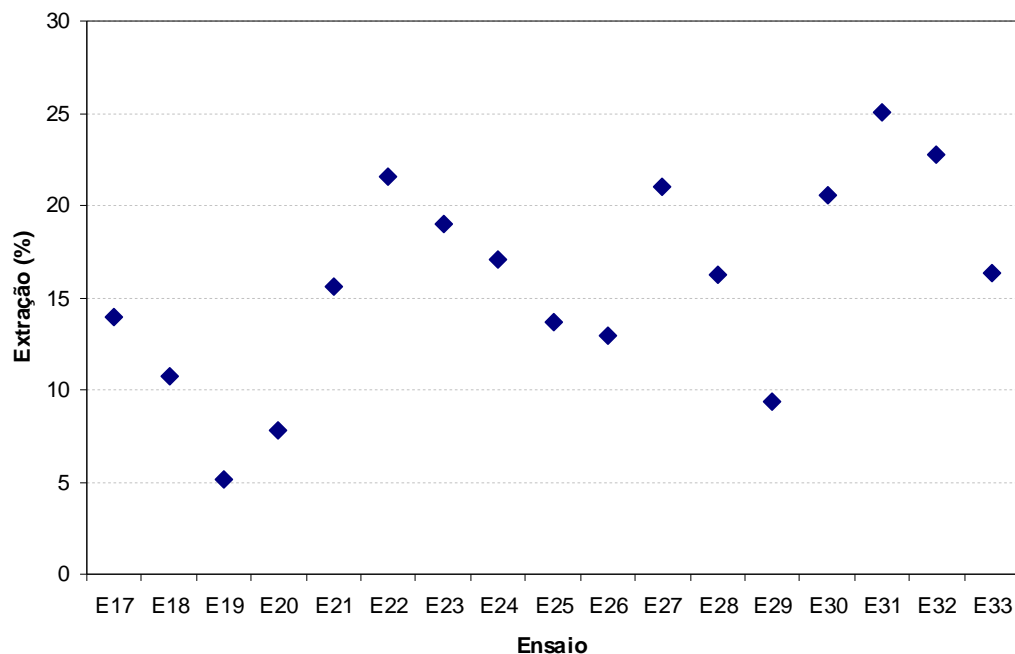
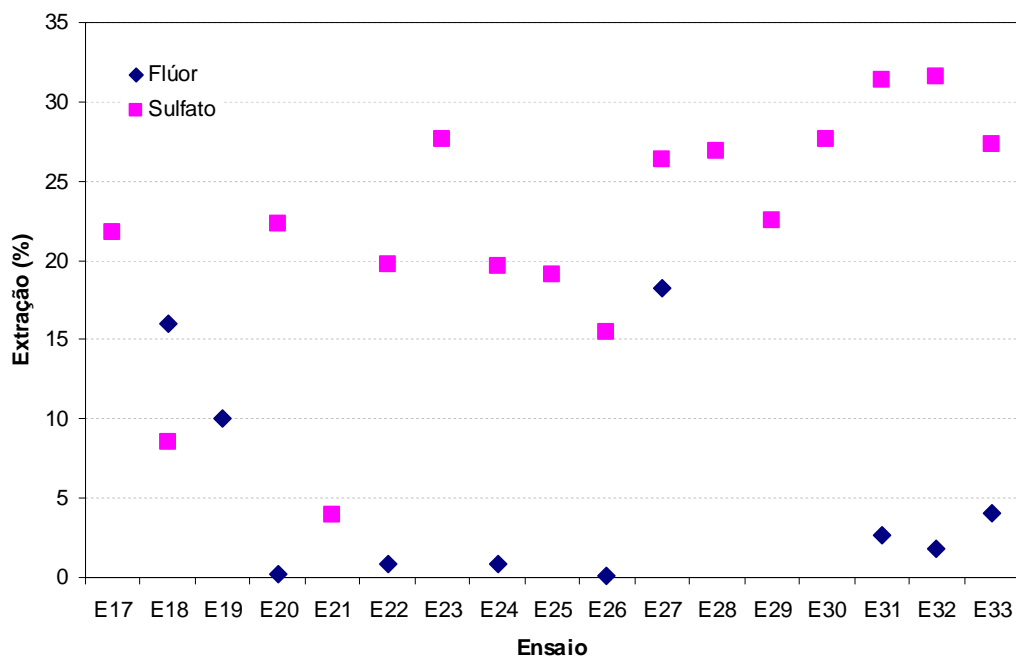


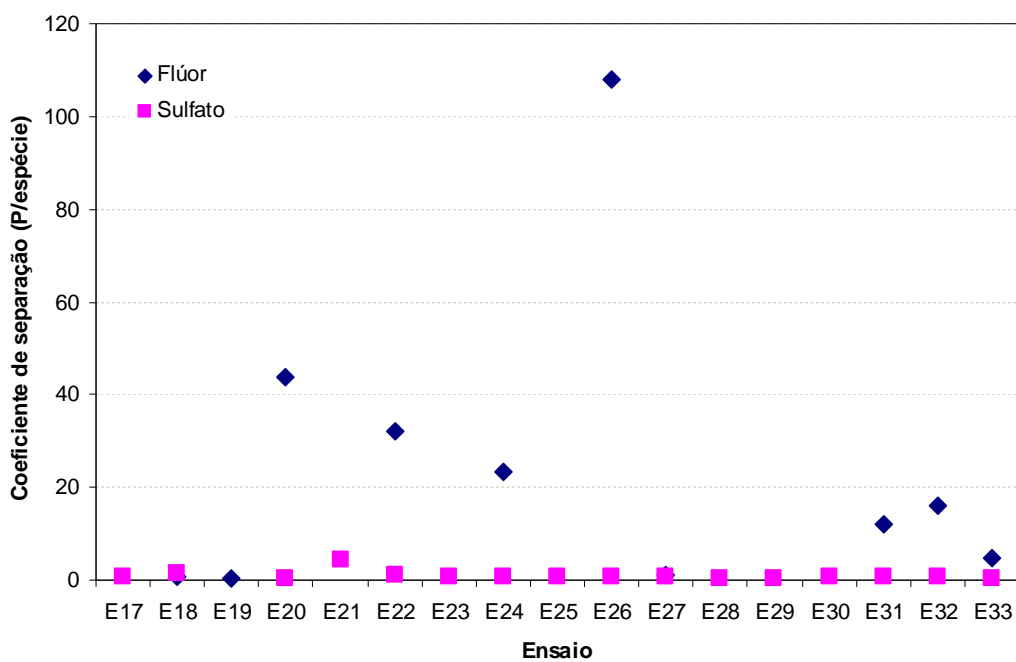
Figura 5.7. Extração de fósforo nos ensaios da etapa II.

Na Figura 5.8(a) é mostrado o efeito da composição da fase orgânica na extração de flúor e sulfato. Observa-se em todos os ensaios que a extração de flúor é inferior a 20%, sendo que, nos ensaios E20-E26 e E31-E33, a extração ficou abaixo de 5%. Tais resultados corroboram o comportamento mostrado nos ensaios sem a presença de Alamina 336 mostrado na Figura 5.3(a). A baixa extração de flúor resultou em elevada seletividade conforme mostrado na Figura 5.8(b), tendo sido encontrados nos ensaios E20-E26 valores acima de 20, sendo que apenas o ensaio E33 apresentou resultado abaixo de 5. Conclui-se, portanto, que a baixa extração de flúor está diretamente relacionada à presença de álcoois, que atuam como extratantes neutros. A presença de álcoois também resultou em menores extrações de sulfato, quando se compara os resultados mostrados nas Figuras 5.3(a) e 5.8(a). Comparando-se ao flúor, a extração de sulfato foi superior à de flúor, exceto no ensaio E18 (EDIP+Heptanol) em que ficou abaixo de 10%. A extração mais elevada de sulfato resultou numa baixa seletividade, conforme mostrado na Figura 5.8(b); os valores ficaram abaixo de 2, exceto o ensaio E21 que resultou num valor de 4,5. Embora algumas análises de flúor não possam ser consideradas (extrações negativas foram encontradas nos ensaios E17, E21, E23, E25, E28,

E29 e E30), logo se supõe que estas tenham sido baixas o suficiente para serem detectadas pelo método analítico empregado.



(a)

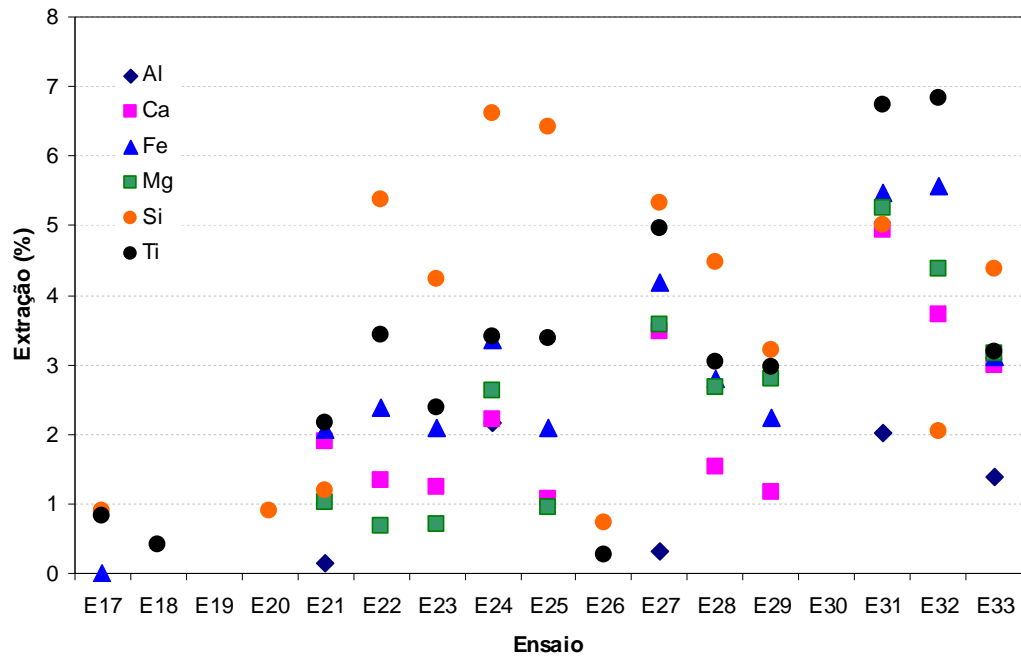


(b)

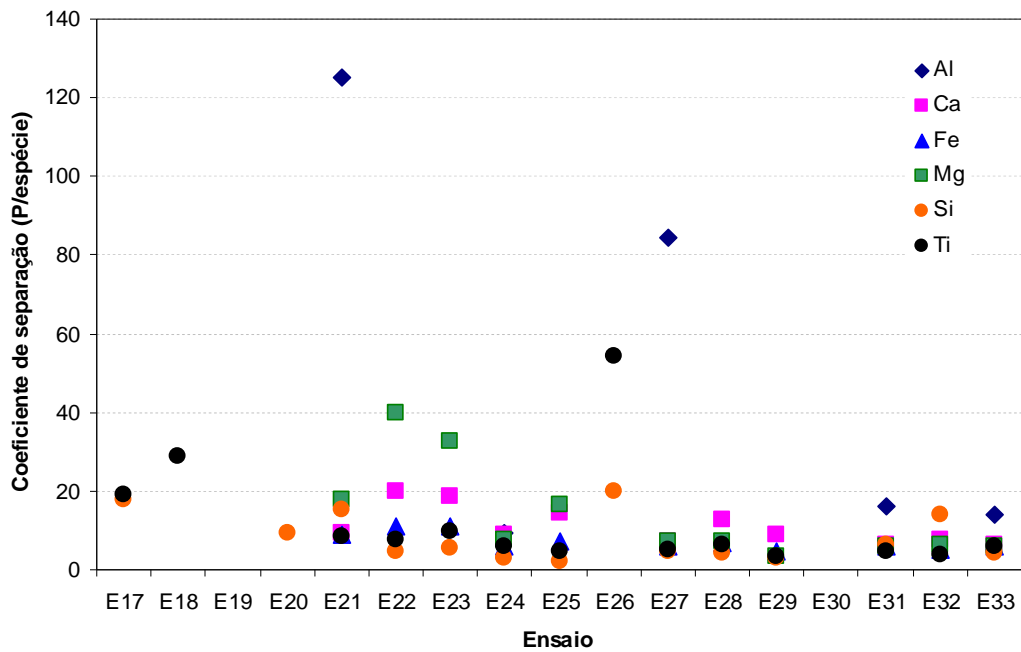
Figura 5.8. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa II: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

A presença de álcoois na extração de Al, Ca, Fe, Mg, Si e Ti é mostrada na Figura 5.9(a). A extração foi baixa, inferior a 10%, e a seletividade bastante satisfatória. No ensaio E17 a seletividade P/Fe foi de 1730. Embora as extrações tenham sido baixas em todos os ensaios, alguns deles como o E31 (TBP+Hexanol) e o E32 (MIBK+Hexanol) apresentaram maiores extrações para o Fe, Ti e Mg, enquanto os ensaios E24 e E25 (MIBK+Heptanol) foram relativamente maiores para o Si. Os ensaios E21-E23 (TBP+Heptanol) apresentaram baixas extrações, principalmente para Mg, Ca, Fe e Al. Conclui-se nesta etapa que misturas contendo MIBK e álcoois apresentaram maiores extrações para Fe, Ti, Si e Mg enquanto misturas contendo TBP e álcoois apresentaram menores extrações para a maioria dos elementos analisados. Resultados negativos foram encontrados, principalmente para o Al, evidenciando possivelmente que as extrações tenham sido baixas e em alguns ensaios (E30 e E31) os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do instrumento. Com relação à seletividade frente ao fósforo, verifica-se na Figura 5.9(b) que esta depende do metal, e em todos os ensaios o coeficiente de separação ficou acima de 2,3, tendo sido elevada nos ensaios E21 (TBP+Heptanol) e E27 (Hexanol puro) para o Al, e nos ensaios E21-E23 (TBP+Heptanol) para o Mg.

De uma maneira geral a presença de álcoois não interferiu no tempo de separação das fases, levando em média 2,3 minutos para a total separação das mesmas. Portanto, pode-se concluir que a presença dos álcoois hexanol ou heptanol se mostrou benéfica ao processo de purificação de ácido fosfórico em mistura com TBP e EDIP, com resultados praticamente indiferentes quanto ao tipo de álcool avaliado. Assim, na etapa III, adotou-se investigar misturas ternárias entre EDIP, TBP e heptanol, em diferentes temperaturas. Em todos os ensaios, EDIP foi o extratante usado na maior proporção (no mínimo 85%v/v). Esta justificativa foi baseada na patente da Prayon (US 3.970.741. 1976). A composição em volume da fase orgânica para cada ensaio é mostrada na Tabela V.7. Os ensaios foram realizados na razão A/O = 1 (30mL de cada fase) e nas temperaturas de 25°C (ensaios rotulados com a) e a 10°C (ensaios rotulados com b).



(a)



(b)

Figura 5.9. Extração de Al, Ca, Fe, Mg, Si e Ti nos ensaios da etapa II: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Tabela V.7. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa III.

Ensaio	EDIP (mL)	TBP (mL)	Heptanol (mL)
E34a	25,50	3,0	1,50
E35a	26,25	3,0	0,75
E36a	27,00	3,0	-
E37a	27,00	1,5	1,50
E34b	25,50	3,0	1,50
E35b	26,25	3,0	0,75
E36b	27,00	3,0	-
E37b	27,00	1,5	1,50

Conforme mostrado na Figura 5.10, a extração de fósforo situou abaixo de 5% exceto para o ensaio E36b (EDIP-TBP a 10°C) onde a extração foi de 18,7%. Para os demais ensaios não houve diferenças significativas em relação à variação na temperatura ou na composição da fase orgânica. Comparando-se aos resultados anteriores, mostrados nas Figuras 5.2 e 5.7, observa-se que a extração de fósforo foi significativamente pequena, o que deve interferir na seletividade das impurezas presentes no licor.

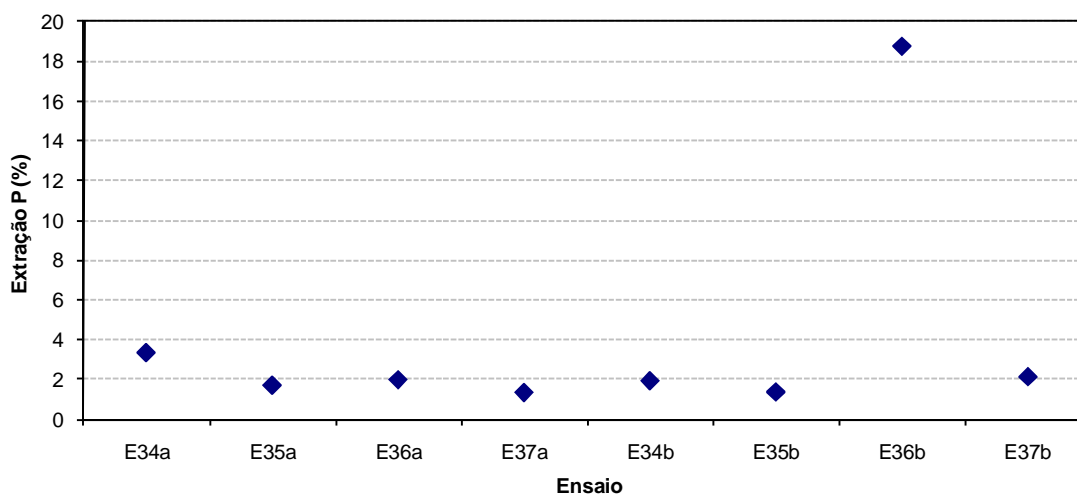
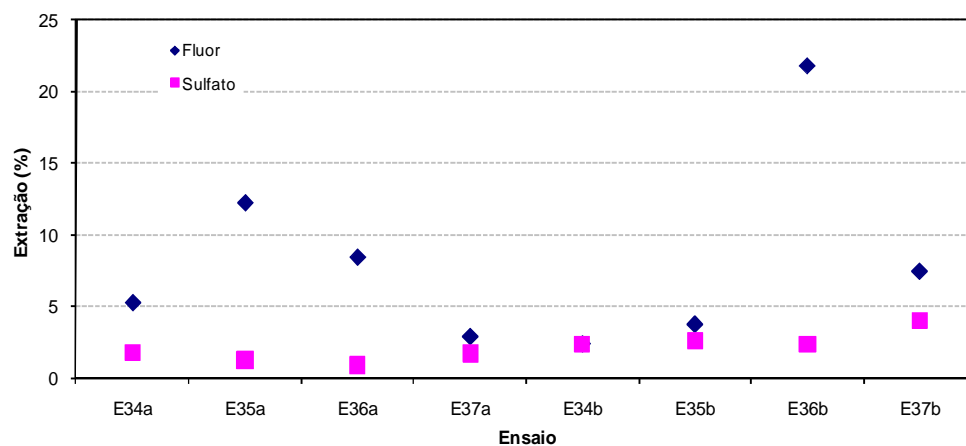


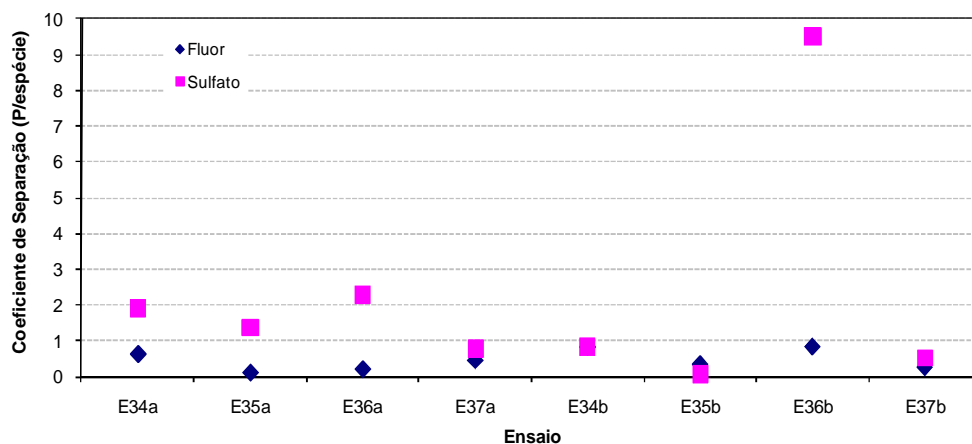
Figura 5.10. Extração de fósforo nos ensaios da etapa III.

Na Figura 5.11(a) é mostrado o efeito da temperatura e composição da fase orgânica na extração de flúor e sulfato. Observa-se em todos os ensaios que a extração de flúor é inferior a

25%, sendo que, nos ensaios E37a e E35b, a extração ficou abaixo de 5%. A elevada extração de flúor associada à baixa extração de fósforo resultou em baixa seletividade conforme mostrado na Figura 5.11(b), com valores inferiores à 1,0 em todos os ensaios. A presença de álcoois também resultou em baixas extrações de sulfato, quando se compara os resultados mostrados nas Figuras 5.3(a) e 5.8(a). A extração de sulfato foi inferior à de flúor em todos os ensaios, ficando abaixo de 5%, o que resultou numa seletividade um pouco maior, conforme mostrado na Figura 5.11(b); os valores, porém, ficaram abaixo de 3, exceto no ensaio E36b que ficou em 9,5. Apenas no ensaio E34b a análise de flúor não pode ser considerada.



(a)



(b)

Figura 5.11. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Na Figura 5.12(a) é mostrado o efeito da composição da fase orgânica na extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti. Observa-se em todos os ensaios que a extração de bário foi superior a 50%, sendo que, nos ensaios E36a e E34b, as extrações calculadas ficaram negativas. Para os demais elementos a extração ficou abaixo de 10%, exceto para o ensaio E36b onde a extração de Cd, Cu, Ni e Ti situaram-se abaixo de 20%. A alta extração de bário se caracterizou em baixa seletividade, vide Figura 5.12(b), com valores abaixo de 1 em todos os ensaios. A seletividade ficou abaixo de 5 para a maioria dos elementos, exceto para os ensaios E36a e E35b nos quais a seletividade para Cu e Ti foi superior a 5.

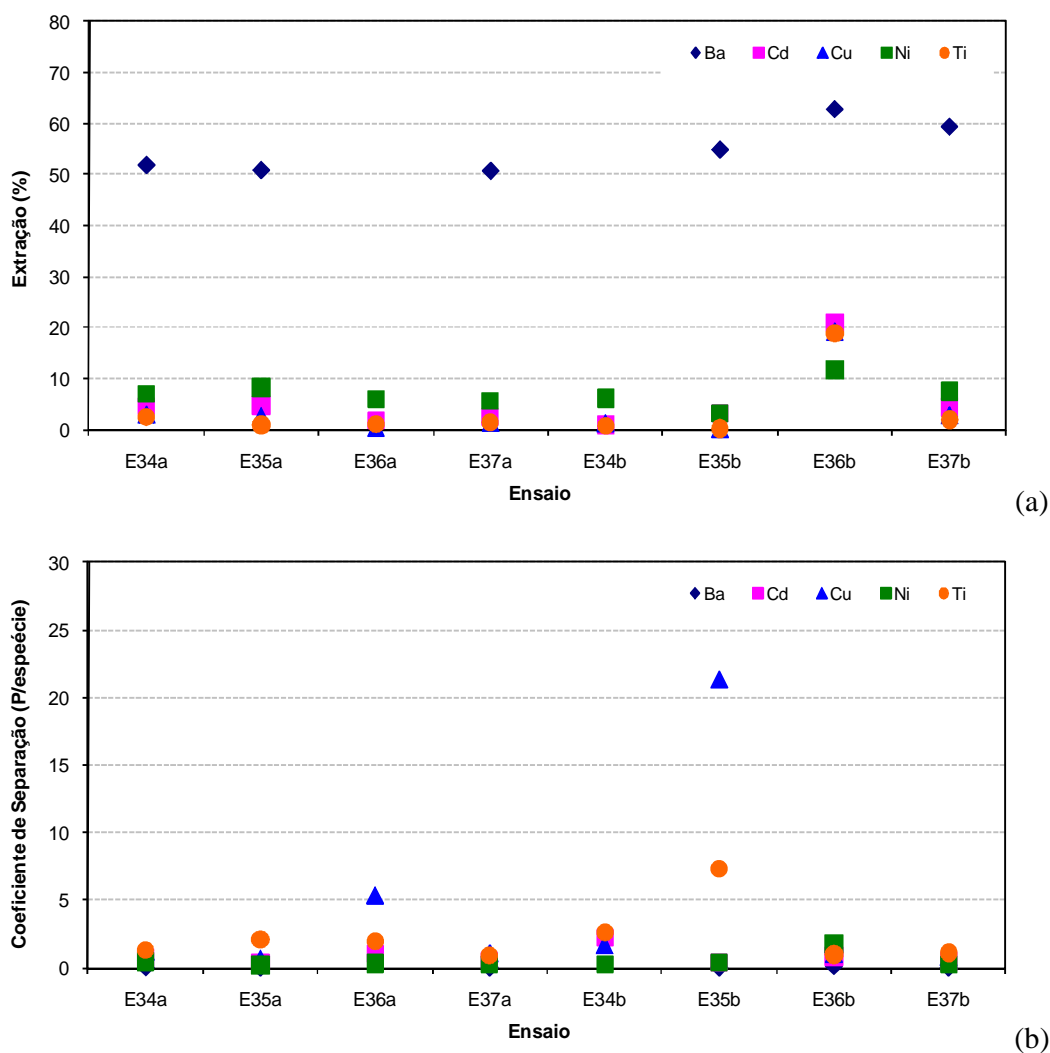
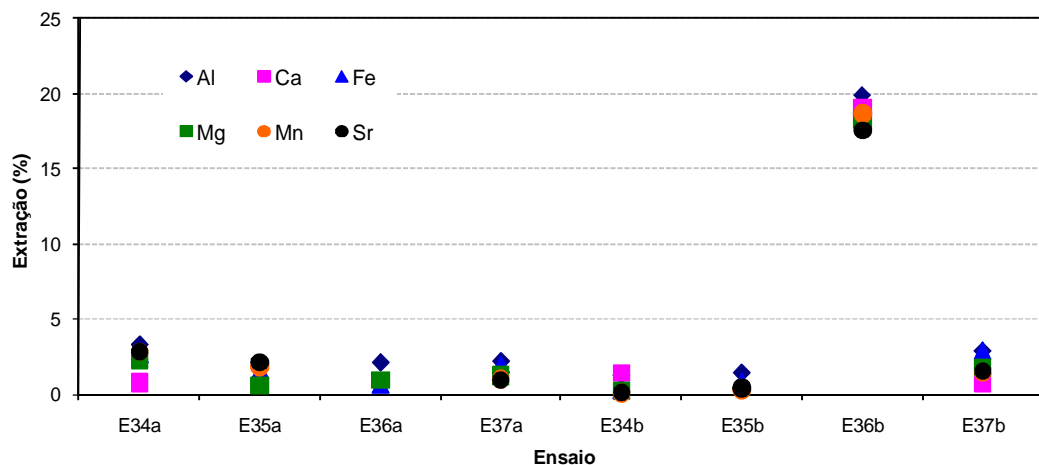
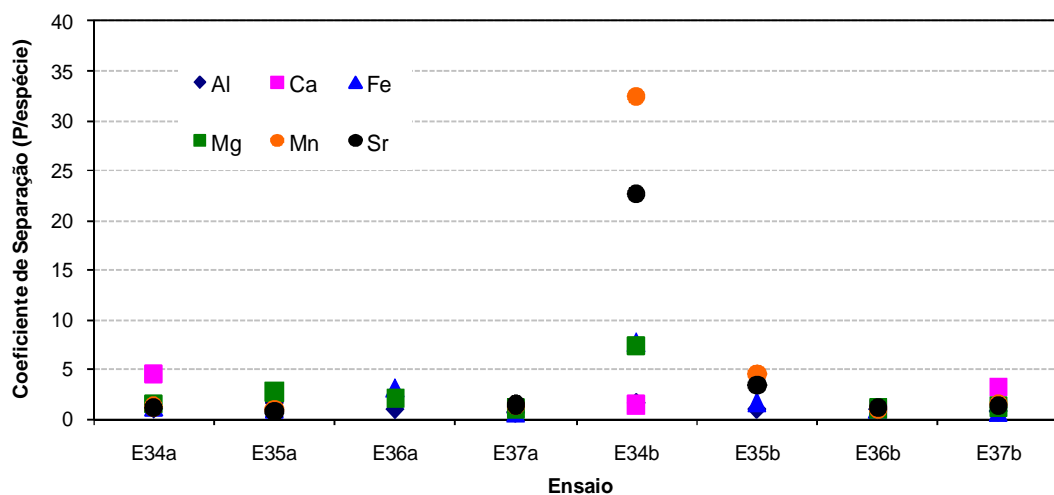


Figura 5.12. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Na Figura 5.13(a) é mostrado o efeito da composição da fase orgânica na extração de Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr. Observa-se em todos os ensaios que a extração ficou abaixo de 5%, exceto apenas no ensaio E36b onde as extrações ficaram entre 15-20% para todos os elementos. Conforme a Figura 5.13(b) a seletividade ficou abaixo de 5 para a maioria dos elementos, apenas para o ensaio E34b onde a seletividade para Mg, Mn e Sr foi superior a 5.



(a)



(b)

Figura 5.13. Extração de Al, Ca, Fe, Mg e Mn e Sr nos ensaios da etapa III: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Por fim, a etapa IV dos ensaios consistiu na manutenção da temperatura e da mistura de extratantes utilizadas na etapa III, variando-se a relação volumétrica O/A de 1 a 10. Os

mesmos ensaios foram realizados a temperatura ambiente (ensaios rotulados com a) e a 10°C (ensaios rotulados com b), conforme mostrados na Tabela V.8.

Tabela V.8. Composição volumétrica da fase orgânica nos ensaios da etapa IV.

Ensaio	EDIP (mL)	TBP (mL)	Heptanol (mL)	Relação O/A
E38a	27	3,0	-	1
E39a	27	1,5	1,5	1
E40a	27	3,0	-	10
E41a	27	1,5	1,5	10
E38b	27	3,0	-	1
E39b	27	1,5	1,5	1
E40b	27	3,0	-	10
E41b	27	1,5	1,5	10

Conforme mostrado na Figura 5.14 a extração do fósforo ficou abaixo de 10% para todos os ensaios sendo que a maior extração foi obtida no ensaio E40a (relação O/A de 10 e temperatura ambiente). A presença de heptanol reduziu a extração de fósforo (ensaios E39a e E39b e relação O/A de 1). Para os ensaios com a presença de heptanol e relação O/A de 10, (ensaios E41a e E41b), os valores situaram-se entre 5-7%. No ensaio E38b a extração de fósforo apresentou resultado negativo no balanço de massa.

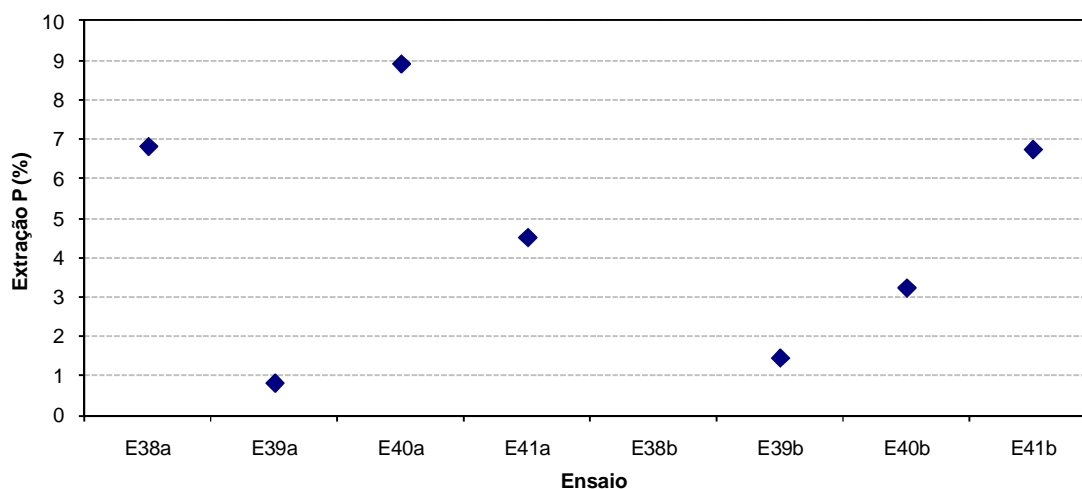
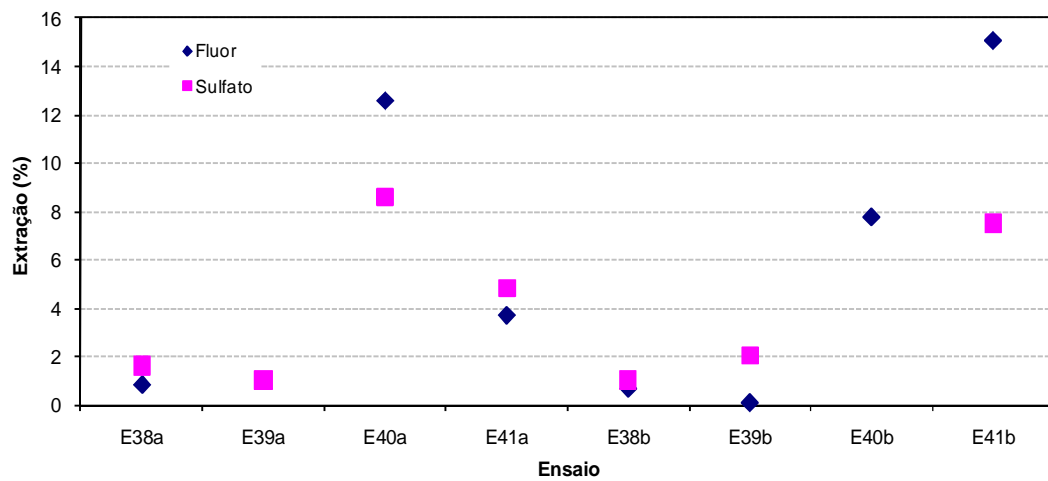


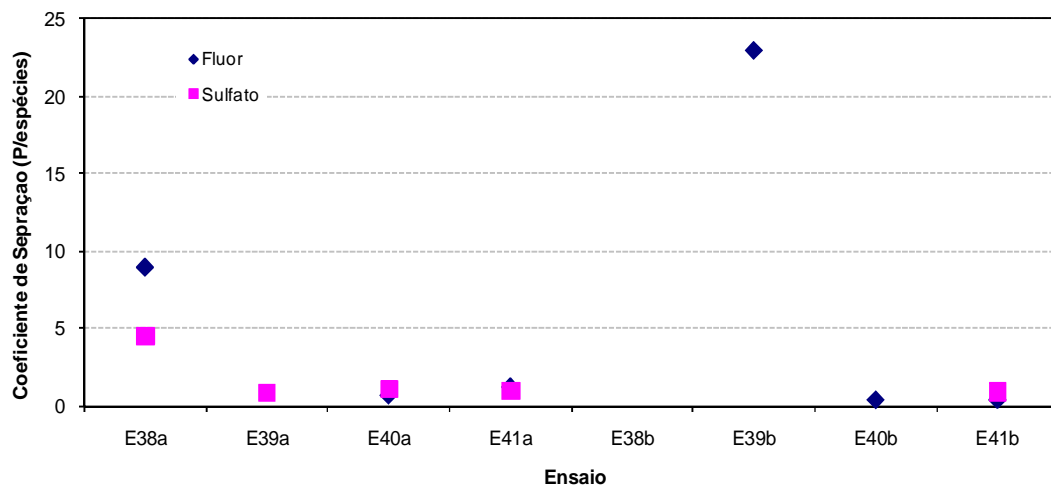
Figura 5.14. Extração de fósforo nos ensaios da etapa IV.

Conforme os dados da Figura 5.15 (a), a extração de flúor ficou acima de 12% para os ensaios E40a (EDIP-TBP-heptanol, relação O/A = 10 e T = 25°C) e E41b (EDIP-TBP, relação O/A = 10 e T = 10°C). Para estes ensaios a seletividade foi muito baixa, com valores menores que 1, conforme mostra a Figura 5.15(b). A presença de heptanol no ensaio E39b (O/A = 1 e T = 10°C) reduziu a extração de flúor e aumentou em muito sua seletividade. Para o sulfato as extrações seguiram a mesma tendência para o flúor, embora os valores de seletividade tenham situado-se abaixo de 5. Os valores não mostrados nas figuras significam que houve alguma inconsistência analítica.

Conforme mostrado na Figura 5.16(a), os ensaios de extração para Ba, Cd, Cu, Ni e Ti ficaram abaixo de 10% e a seletividade, conforme a Figura 5.16(b) para Cu e Ti ficou acima de 7 para os ensaios E40a e E41b.



(a)



(b)

Figura 5.15. Extração de flúor e sulfato nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

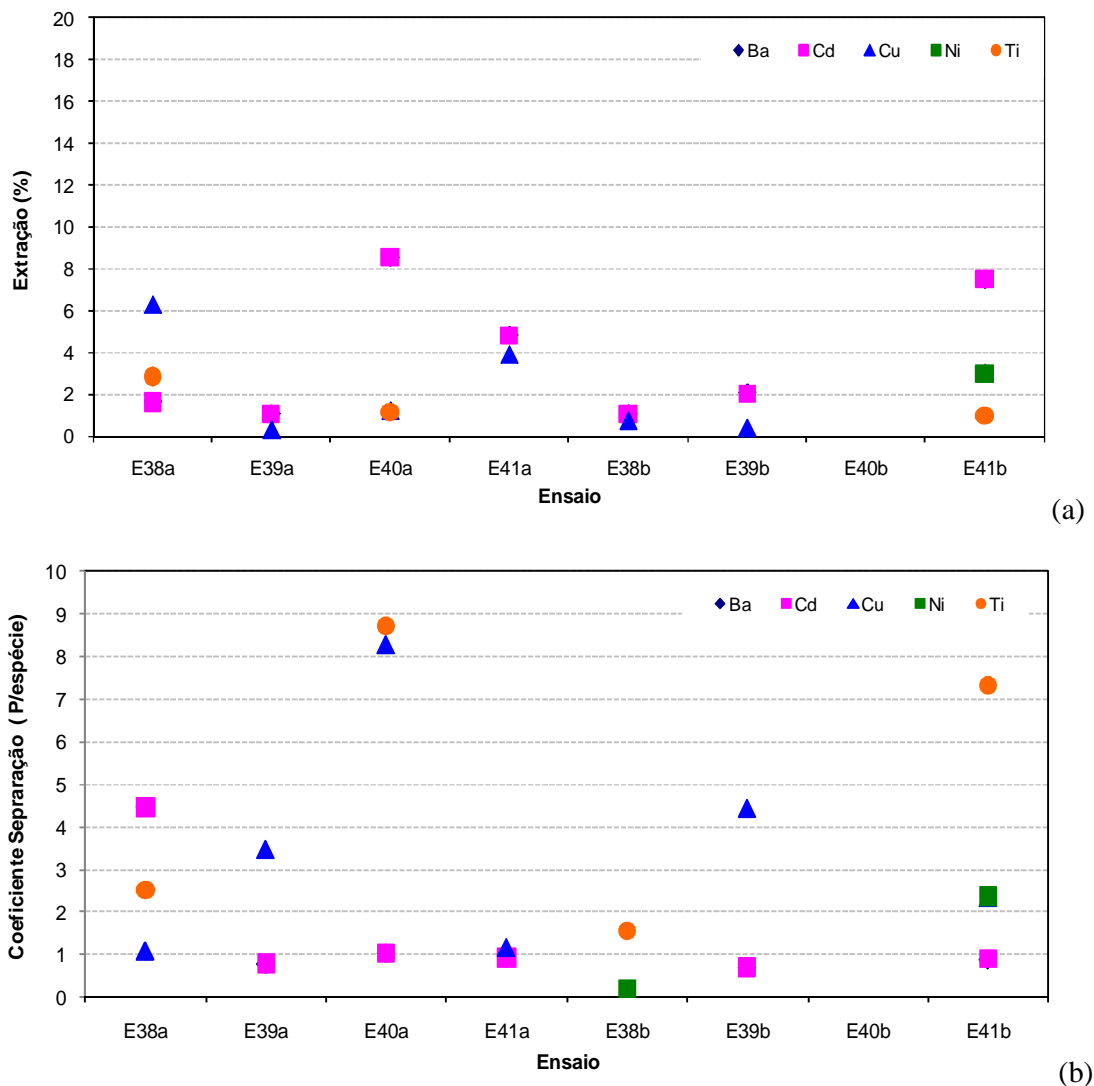
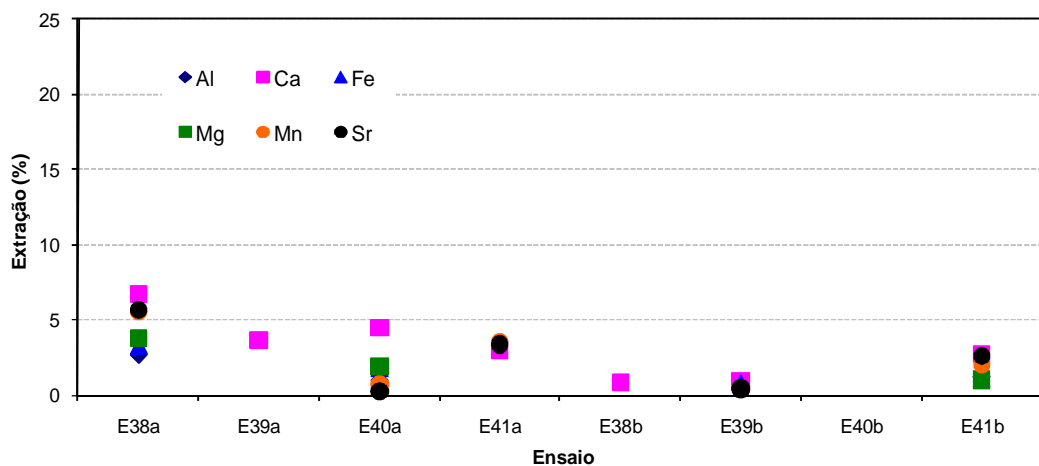


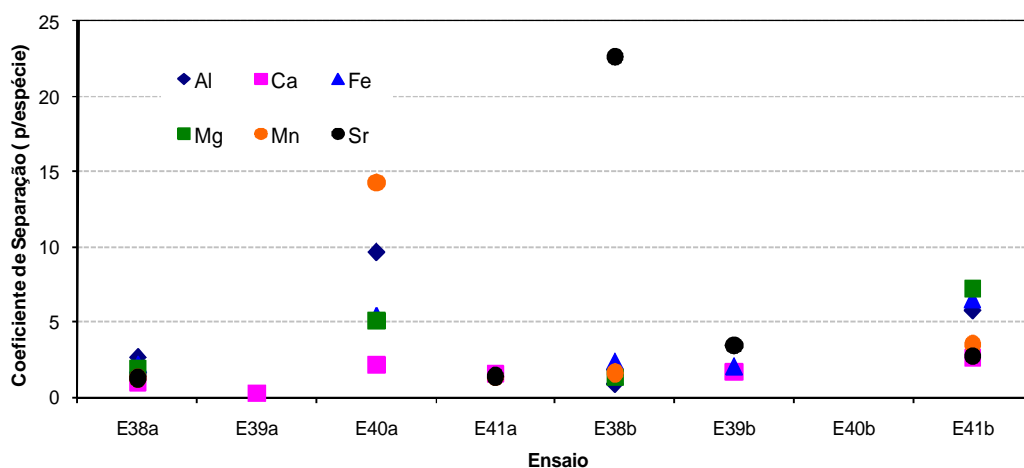
Figura 5.16. Extração de Ba, Cd, Cu, Ni e Ti nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Conforme a Figura 5.17(a), a extração dos elementos Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr ficou abaixo de 7% em todos os ensaios. A seletividade para o estrôncio ficou acima de 20 para o ensaio E38b (EDIP-TBP, O/A = 1 e T = 10°C) e acima de 5 para Mn, Al, Mg e Fe no ensaio E40a (EDIP-TBP, O/A = 10 e T = 25°C), de acordo com a Figura 5.17(b).

Pode-se concluir com base nos resultados da etapa IV que o aumento da relação O/A para 10 elevou a extração de P, F e SO₄. Não houve, porém, diferenças significativas quando a temperatura foi reduzida para 10°C, mesmo com o aumento na relação O/A.



(a)



(b)

Figura 5.17. Extração de Al, Ca, Fe, Mg e Mn e Sr nos ensaios da etapa IV: (a) Extração; (b) Coeficiente de separação frente ao fósforo.

Com base no conjunto de resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que EDIP e TBP são os extratantes mais adequados à purificação de ácido fosfórico estudado, logo o processo Prayon aparentemente é mais indicado no seu tratamento. Porém, extrações relativamente elevadas de sulfato e flúor foram obtidas com estes reagentes em algumas situações. Neste caso, é crucial que a etapa de pré-tratamento seja eficiente, apesar da perda significativa de P_2O_5 verificada nas condições usadas neste trabalho. A presença de álcoois também parece inibir a extração de sulfato e flúor, porém pode resultar em menores extrações de fósforo, o que pode ser compensado com o aumento na relação volumétrica de fases O/A.

O uso de aminas mostrou-se desvantajoso, enquanto que a diminuição na temperatura não apresentou o resultado esperado com base na literatura. Tais conclusões, porém, não podem ser tomadas como conclusivas. Durante o trabalho, verificou-se que a análise química adotada para a quantificação das concentrações das espécies presentes nas amostras apresentou vários resultados discordantes. De fato, não houve reprodutibilidade satisfatória nas análises de todos os elementos analisados quando alguns ensaios foram repetidos nas mesmas condições operacionais, o que prejudicou todo o andamento da pesquisa. Por esta razão, um tópico sobre métodos analíticos foi incluído nos Anexos desta Dissertação relatando alternativas de métodos para a determinação de fósforo, as dificuldades analíticas encontradas neste trabalho e os procedimentos que foram adotados no intuito de resolvê-los. Porém, é importante recomendar que se realize uma investigação mais aprofundada no tocante à quantificação analítica de espécies diversas presentes em soluções industriais de ácido fosfórico.

6. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas com base nos resultados encontrados neste estudo:

- As etapas de dessulfatação e a desfluorização do ácido fosfórico bruto se fazem fundamentais como etapas precedentes ao processo de extração por solventes para purificação de ácido fosfórico, considerando apenas uma etapa de extração. O processo de dessulfatação utilizado nesta trabalho se mostrou efetivo, com redução acima de 90% no teor de sulfato. Para a desfluorização, o processo utilizado, porém, não se mostrou muito efetivo provavelmente devido à etapa de aquecimento em que se realizou em recipiente fechado, o que provocou a condensação e retorno do flúor para o meio líquido;
- A presença de amina (Alamina 336) em misturas com EDIP e TBP apresentou uma elevada extração de flúor e ferro;
- A presença de Alamina e/ou MIBK em misturas com EDIP e/ou TBP resultaram em variações significativas nos tempos de separação de fases a depender da fase orgânica utilizada, sendo esta inferior a 5 minutos somente para poucos ensaios. Este parâmetro pode ser crucial na definição de um sistema extrator por afetar a operação contínua em larga escala, além de exigir mixer-settlers com sedimentadores relativamente grandes;
- A presença de Alamina e/ou MIBK em misturas com EDIP e/ou TBP resultaram em grande variações nos volumes das fases, sendo estas mais significativas na fase orgânica que na aquosa. Tais alterações de volume são comuns em se tratando de extratantes neutros (ou de solvatação), uma vez que as reações podem envolver as moléculas de água de hidratação que envolvem as espécies extraídas;
- Os extratantes TBP e EDIP são os mais indicados para a purificação de ácido fosfórico, embora MIBK também tenha se mostrado interessante em algumas composições. A presença de Alamina 336 se mostrou desvantajosa por aumentar consideravelmente a extração de flúor;

- A presença de álcoois em misturas com EDIP e TBP pouco afetou a extração de fósforo, contudo o sucesso da operação está mais relacionado à seletividade da extração de fósforo frente aos contaminantes presentes no licor. A baixa extração de flúor está diretamente relacionada à presença de álcoois que são extratantes neutros. A presença de álcoois também resultou em menores extrações de sulfato, quando se compara os resultados quando se utilizou Alamina e MIBK. Comparando-se ao flúor, a extração de sulfato, porém, foi superior à de flúor;
- A presença de álcoois quando em misturas com EDIP e TBP, não interferiu no tempo de separação das fases, levando em média 2,3 minutos para a total separação das mesmas. Portanto, pode-se concluir que a presença dos álcoois hexanol ou heptanol se mostrou benéfica ao processo de purificação de ácido fosfórico em mistura com TBP e EDIP, com resultados praticamente indiferentes quanto ao tipo de álcool usado;
- A presença de álcoois em misturas com EDIP e TBP e temperaturas ambiente e a 10°C não contribuiu para aumentar a extração de fósforo que se situou entre 5% e 18,7% em um único estágio de contactação;
- A presença de álcoois em misturas com EDIP e TBP e temperaturas ambiente e a 10°C mostrou que a extração de Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Sr situou-se abaixo de 5%, para quase todos os elementos analisados;
- A presença de heptanol na condição do ensaio ($O/A = 1$ e $T = 10^{\circ}\text{C}$) reduziu a extração de flúor e aumentou em muito a seletividade. Para o sulfato, as extrações seguiram a mesma tendência, embora os valores de seletividade ficaram abaixo de 5 em decorrência da baixa extração de fósforo;
- Maiores relações O/A favorecem a extração de fósforo, de flúor e de sulfato. Não houve diferenças significativas quando a temperatura foi reduzida para 10°C, nos ensaios realizados neste estudo, mesmo com o aumento na relação O/A.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A etapa de dessulfatação e desfluorização que atualmente se faz na prática industrial através de processos de precipitação química é um processo considerado dispendioso em termos de tempo e de energia, porém essencial para garantir seletividade de sulfato e flúor. Processos de extração por solventes merecem ser estudados em conjunto com estas duas etapas consideradas importantes no processo como um todo;
- Os métodos analíticos utilizados para o controle de processo utilizam a técnica de ICP para a determinação dos elementos de controle. No entanto, devido possivelmente à presença de traços de solventes na fase aquosa, principalmente nas etapas intermediárias do processo, verificou-se que a operação dos equipamentos para análise e os resultados encontrados podem apresentar discrepâncias dos valores reais. Sugere-se o desenvolvimento de práticas analíticas no sentido de avaliar a influência da presença de material orgânico acompanhando a fase aquosa, bem como outros interferentes;
- Investigar a atuação dos extratantes (em separado e em mistura) na extração de ácido fosfórico frente às impurezas solubilizadas dos concentrados de fosfatos utilizando-se métodos de caracterização analítica como infravermelho e/ou Raman, de modo a explicar como os extratantes atuam quimicamente em combinação com outros reagentes;
- Procurar o entendimento dos efeitos sinérgicos relatados na literatura e propor a definição de mecanismos de reação que expliquem os comportamentos observados experimentalmente;
- Desenvolver processos de extração por solvente para a retirada/redução do teor do elemento cádmio presente no ácido fosfórico purificado utilizado para produção de compostos para alimentação animal ou humana. A tendência é que a especificação, tanto em nível nacional quanto internacional para este contaminante seja mais restritiva que a legislação atual;

- Desenvolver estudos em extração por solventes para extração e purificação de tório contido nos concentrados de fosfatos e no ácido fosfórico originários da solubilização destes concentrados;
- Desenvolver análises comparativas de métodos analíticos utilizados para caracterização química do ácido fosfórico purificado tais como: métodos gravimétricos (Quimociac), método por espectrofotômetro, por ICP, por RX com amostras líquidas, etc.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFPC, 2001. Association of Fertilizer and Phosphate Chemists, *Methods manual analytical procedure, 8th edition, Methods of analysis for phosphate rock n° 3*.
- Abdulbake, M., Shino O. 2007. *Synergistic effect of some alcohols on the extraction of H₃PO₄ from Syrian wet phosphoric acid by TBP*, Chemical Engineering, 51(1), 3-6.
- Agers, D. W., House, J. E., Drobnick, J. L., Lewis, C. J. 1963. *The purification of inorganic acids by the amine liquid ion exchange process*. Unit Processes in Hydrometallurgy, 515-529.
- Ahmed, H., Diamonta, H., Chaker, C., Abdelhamid, R. 2007. *Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures*. Separation and Purification Technology, 55, 212-216.
- Becker, P., 1997. *Phosphate raw materials, their impurities and related effects on commercial product qualities*, AFA Tenth Annual Technical Conference, Amman, May 1997 apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Becker, P., Duthoit, M., Gauron, M., DE Villele, H., 1980. *Fateurs qui reigissent les vitesses de corrosion des aciers inoxydables au cours de la production d'acide phosphorique par voie humide*, ISMA Conference, 1980 apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Bourgot, A., Smith, P. A., 1991. *Basic philosophy of phosphoric acid production*, Prayon Technical Symposium on Phosphoric Acid Technology apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Butler, J. N., Cogley, D. R. 1988. *Ionic equilibrium solubility and pH calculations*. John Wiley&Sons Inc. 1, 163-182.
- Cheng, C., 2006. *Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime*. Hydrometallurgy, 84, 109–117.
- Cherif, M.; Mgaidi, A.; Ammar, M. N.; Abderrabba, M.; Furst, W. 2000. *Modelling of the equilibrium properties of VLE and liquid phase composition*. Elsevier Fluid Phase Equilibria 175 e 197-212.

- Cherif, M.; Mgaidi, A.; Ammar, N.; Vallée, G.; Furst, W. 2000. *A new investigation of aqueous orthophosphoric acid speciation using Raman spectroscopy*. Journal of Solution Chemistry, 29, (3).
- Davister, A., 1992. *Inventaires des études et recherches sur les procédés d'élimination du cadmium dans l'acide phosphorique*, Report for the European Communities and the Institut Mondial du Phosphate (IMPHOS) apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses* – Prayon Technologies S.A.
- Elmore, K. L., Hatfield, J. D., Dunn, R. L., Jones, A. D., 1965. *Dissociation of phosphoric acid solutions at 25°C*, J. Phys. Chem. 69, vol. 10, 3520-3525
- Feijó, F. 2008. *Alternativas de purificação de ácido fosfórico contendo urânio e tório* – Relatório interno Vale.
- Fukuma, H. T. 2004. *Purificação de ácido fosfórico a partir do concentrado de fosfato de Itataia – Ceará*, tese de doutorado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP.
- Halaseh, K., 1997. *WPA production using jordanian phosphate rocks*, The Arab Fertilizer Association – AFA, Tenth Annual Technical Conference Phosphate rock, Phosphoric Acid and Phosphatic, Potassic & Compound Fertilizers Technology, Amman – Jordan apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses* – Prayon Technologies S.A.
- Halaseh, K., Dukhgan, H., 1998. *Operating experience of processing low grade jordanian phosphate in the manufacture of WPA production*. IFA Technical Conference, Marakesh apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses* – Prayon Technologies S.A.
- Halaseh, K., Naber, G., 1996. *Comparative evaluation of jordanian phosphate as raw material for wet process phosphoric acid production*, Jordan Phosphate Mines CO, Fifth International Fertilizer Seminar, Amman-Jordan apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses* – Prayon Technologies S.A.
- Khorfan, S., Shino, O. Wahoud, A. 2003. *Extraction of H_3PO_4 from wet phosphoric acid by n-C4- n-C7 alcohols*, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. 45 (2), 139–148.

- Kossir, A., 2008. *The removal of phosphoric acid impurities: challenges and opportunities*. Cerphos. Beneficiation of Phosphate V, RJ apud Feijó, F. 2008. *Alternativas de purificação de ácido fosfórico contendo urânio e tório – Relatório interno Vale*.
- Kruger, A., Focke, M. W., Kwela, Z., Fowles, R., 2000. *Effect of ionic impurities on the crystallisation of gypsum in wet process phosphoric acid*, American Chemical Society apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Ministério da Agricultura, Lei n°. 6.894, de 1980, *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*,
- Pallú, E. 2005. *Otimização experimental da purificação do ácido fosfórico, por extração líquido-líquido*, dissertação de mestrado, UFPR.
- Preston, C. M., Adams, W. A., 1977. *A laser Raman spectroscopic study of aqueous phosphoric acid*, Can. J. Spectrosc 22, 125-136 apud Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M. N., Abderraba, M., Fürst, W., 2000. *Modelling of the equilibrium properties of the system $H_3PO_4-H_2O$: representation of VLE and liquid phase composition*, *Fluid Phase Equilibria*, 175, 197-202.
- Ptizer, K. S., Silvester, L. F., 1976. *Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H_3PO_4* , J. Sol. Chem. 5, 269-278 apud Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M. N., Abderraba, M., Fürst, W., 2000. *Modelling of the equilibrium properties of the system $H_3PO_4-H_2O$: representation of VLE and liquid phase composition*, *Fluid Phase Equilibria*, 175, 197-202.
- Ritcey, G.M. 2006. *Solvent extraction in hydrometallurgy: present and future*. Tsinghua Science and Technology, 11(2), 137-152.
- Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W. 1984. *Solvent extraction; principles and applications to process metallurgy – Part I*. Amsterdam: Elsevier.
- Schorr, M., 1993. *Mineral modifiers improve WPA production*, phosphorus & potassium, 187 apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Sinden, J. 2003., Personal communication apud Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*

- Singh, S. K., Dhami, P. S., Tripathi, S. C., Dakshinamoorthy, A. 2009. *Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium using synergistic mixture of (2-Ethyl hexyl) Phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester (PC88A) and Tri-n-butyl phosphate (TBP)*. Hydrometallurgy, 95, 170-174.
- Smith, P.A., 1991. *What is a high grade phosphate? On are impurities a bonus or a penalty*, 3rd International Fertiliser Seminar, Amman 1991, *apud* Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Technical Symposium on Phosphoric Acid Technology – May 1991 *apud* Theys, Tibaut. 2003 *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*
- US 3.338.674. 1967, patente. Baniel, A., Blumberg, R., Alon, A. *Process for preparations of substantially pure phosphoric acid*. Haifa Israel.
- US 3.903.247. 1975, patente. Blumberg, R., Baniel, A. M. *Cleaning of phosphoric acid*. IMI (TAMI) Institute for Research and Development, Haifa, Israel.
- US 3.914.382. 1975, patente. Williams, T. A. *Purification of wet process phosphoric acid using methyl-iso-butyl ketone*. Albright&Wilson Limited.
- US 3.970.741. 1976, patente. Povonet, E. W. *Method for purifying phosphoric acid*. Flemalle-Haute, Belgium
- US 4.018.869. 1977, patente. Beltz, K., Frankenfeld, k., Taurus, K. G. *Process for the extractive purification of phosphoric acid containing cation impurities*. Chemische Fabrick Budenheim.
- US 4.377.562. 1983, patente. Hiraga, Y., Watanabe, O. *Solvent extraction method of phosphoric acid*. Toyo Soda Manufacturing Company.
- US 4.769.226. 1988, patente. Winand, L., Achard, B., Ferron, D. *Purification of wet process phosphoric acid*. Rhone-Poulenc Chimie de Base.
- Van Kauwenbergh, S. J., 2002. *Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers*, IFA, Technical Conference, Chennai, India *apud* Theys, T. 2003. *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses – Prayon Technologies S.A.*

Witkamp, G. J. 1989. *Crystallization of calcium sulphate and uptake of impurities*, Kanters, by, Alblasterdam, PhD Thesis, Delft University of Technology. apud Theys, T. 2003 *Influence of the rock impurities on the phosphoric acid process, products and some downstream uses* – Prayon Technologies S.A.

ANEXO A - Métodos Analíticos

A representação analítica do fósforo contido nos concentrados de fosfatos, no ácido fosfórico e nos fertilizantes foi convencionada da seguinte forma (AFPC, 2001):

- Para concentrados de fosfatos ou rocha fosfática, a representação internacional se faz através do conteúdo de fosfato tricálcico contido $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e que se denomina de BPL (do inglês, Bone Phosphate of Lime). Convencionou-se no Brasil representar-se por P_2O_5 e o fator de conversão de P_2O_5 para BPL é de 2,185;
- Para fertilizantes fosfatados incluindo o ácido fosfórico, a representação é P_2O_5 ;
- Para produtos fosfatados utilizados para alimentação, a representação é P.

Para o ácido fosfórico, a análise do óxido refere-se ao P_2O_5 total. Três são os principais métodos analíticos utilizados para a determinação do fósforo:

- Pelo método Quimociac, considerado o método analítico oficial pelo Ministério da Agricultura no Brasil;
- Por espectrofotômetro;
- Por Plasma de Acoplamento Indutivo – ICP

A seguir é apresentada uma síntese de cada método, sendo que a utilização de cada um deles depende da estrutura laboratorial de cada unidade de produção, centros de pesquisa ou universidade.

O método Quimociac consiste na solubilização do fósforo contido na amostra (no caso de amostras sólidas) em meio fortemente ácido (quatro partes de solução de ácido nítrico 1:1 e uma parte de ácido clorídrico) e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

O reagente "quimociac" é preparado da seguinte forma. A solução 1 é obtida dissolvendo-se 70g de molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 150 mL de água destilada. A solução 2 é obtida dissolvendo-se 60g de ácido cítrico cristalizado monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico concentrado e 150 mL de água destilada, que deve ser esfriada e adicionada aos poucos, com agitação, à solução

1. A solução 3 é formada dissolvendo 5 mL de quinolina sintética (C_9H_7N) em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar a solução 3, aos poucos, à solução de molibdato e ácido cítrico e nítrico. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 litro com água destilada e homogeneizar. Esta solução deve ser acondicionada em frasco de polietileno.

Pipetar uma alíquota do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferir para béquer de 400 mL, ajustar o volume a 100 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura; adicionar 50 mL de reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela; esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente, 3 a 4 vezes durante o resfriamento; filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a $250^\circ C$ e tarado; lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente; secar durante 30 minutos a $250^\circ C$, esfriar em dessecador e pesar como $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4.12 MoO_3]$.

O método por espectrofotômetro consiste na abertura química da amostra mediante o ataque ácido (quatro partes de solução de ácido nítrico 1:1 e uma parte de ácido clorídrico) a quente, visando a extração de todo o seu conteúdo de fósforo. Em seguida procede-se à formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção de escórias básicas devido à presença significativa de ferro. Utiliza-se espectrofotômetro com luz uv visível (Ministério da Agricultura, lei 6.894 de 1980).

A solução vanadomolibdica consiste em: (i) dissolver 20g de molibdato de amônio (NH_4MoO_4) em 200-250 mL de água destilada a $80-90^\circ C$ e deixar esfriar, (ii) dissolver 1g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em 120-140 mL de água destilada a $80-90^\circ C$, esperar esfriar e adicionar 180 mL de HNO_3 concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e com agitação. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

Para a preparação da solução padrão utiliza-se o fosfato de potássio (KH_2PO_4) nas concentrações contendo 20, 25, 30, 35 e 40 ppm de P_2O_5 . Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400 nm, empregando como branco a solução que contenha 20 ppm de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução). A partir dos pontos obtidos, calcula-se a equação de regressão conforme mostrada na Figura A.1.

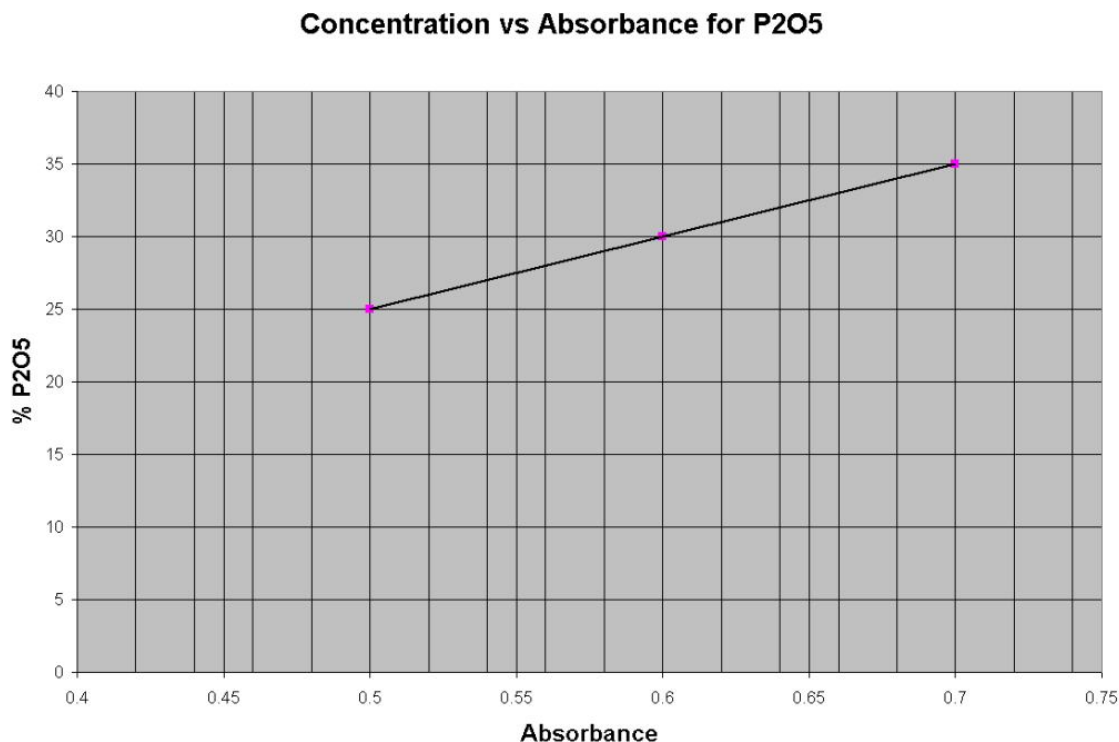


Figura A.1. Ilustração de uma curva de calibração de um espectrofotômetro (Ref. AFPC – 2001).

A determinação se faz (i) transferindo um volume do extrato que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 para balão volumétrico de 50 mL, (ii) adicionar a todos os balões 20 mL de água destilada e 15 mL da solução vanadomolibdica, (iii) completar o volume com água destilada e agitar, (iv) aguardar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400 nm empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução), e (v) calcular a concentração em ppm de P_2O_5 na solução através de leitura direta na curva de calibração ou através da equação de regressão.

O ICP é uma técnica analítica utilizada para determinações elementares, cujo princípio consiste na conjunção de (i) uma fonte geradora de plasma através da ionização do gás argônio a altas temperaturas (7.000-15.000°K) formado o plasma - Plasma de Acoplamento Indutivo (Inductively Coupled Plasma - ICP), e (ii) um espectrômetro de massa – ICP-MS ou um espectrômetro de emissão óptica – ICP-OES ou o espectrômetro de emissão atômica – ICP-AES. Devido a altas temperaturas, os átomos das amostras são convertidos em íons, que ao retornarem ao estado fundamental, emitem radiação característica que é medida frente a

radiações de padrões em meio semelhante ao material em estudo. A vantagem do método por ICP é a possibilidade de análise multielementar, podendo determinar vários elementos em uma única operação e com uma ampla cobertura de concentração, usualmente de 0,1 a 1000 $\mu\text{g/mL}$. O levantamento das curvas de calibração através do método de padrões múltiplos consiste na preparação de soluções sintéticas padrão para cada elemento de interesse onde são feitas as diluições e a seleção das linhas de intensidade para cada elemento analisado. Outros métodos também podem ser utilizados como o (i) método da correção de matriz em que consiste em adicionar padrões sintéticos no branco das amostras ou (ii) método das adições em que consiste em construir a curva de calibração baseada no mesmo licor ou seja, submeter o analito do padrão sintético a mesma (possível) interferência que o analito presente na própria amostra sofre, devido à complexidade da matriz.

Após definir os elementos a determinar, escolhe-se a melhor linha de análise (linhas de intensidades) em função da concentração do elemento, observando-se aquela que possui menos interferentes, relativas à amostra. Caso necessário, indica-se mais de uma linha para observar a performance de cada uma delas e seleciona-se a melhor. A sequência analítica consiste em: (i) colocar em um béquer de 100 ml a amostra cuja massa depende da concentração (variando de 1,5g até 20g), (ii) adicionar 10 ml de ácido nítrico 1:1 e levar a aquecimento até início de fervura, (iii) esfriar, transferir para balão volumétrico e diluir conforme a concentração inicial da amostra podendo variar de 100mL até 250mL.

A técnica analítica através de ICP-OES foi utilizada no presente trabalho para as determinações dos seguintes elementos e, em alguns casos por convenção da forma de representação, foram convertidos a óxidos: Al_2O_3 , BaO , CaO , Cd , Cr , Cu , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Ni , P_2O_5 , Pb , SiO_2 , SrO e TiO_2 .

Problemas que comumente ocorrem na leitura em plasma de soluções provenientes de tratamentos com solvente orgânico é a carbonização de material orgânico nos orifícios do equipamento, podendo levar a entupimentos e resultar em leituras incorretas. Vários procedimentos foram utilizados procurando minimizar este problema:

- levar a amostra líquida até seca e posterior solubilização. Isto além de resultar em procedimento demorado, para pequenas concentrações dos elementos de interesse, ocorria em erros nas fases de seca e redissolução;
- a utilização de carvão ativado para retirada de material orgânico presente nas amostras. Neste caso a passagem da amostra, contendo solvente, através da coluna

de carvão pode provocar a solubilização de substâncias também orgânicas presentes no carvão trazendo como consequência a contaminação das amostras;

- a centrifugação das amostras também pode levar a contaminações e não garante a completa separação do material orgânico devido sua miscibilidade;
- a adição de ácido nítrico na amostra se mostrou com a melhor solução encontrada, considerando que este procedimento já é utilizado em indústrias que aplicam o processo de extração por solventes e que se mostrou o mais adequado durante o desenvolvimento do processo para a eliminação de solvente orgânico presente na fase aquosa. O método consiste em (i) pesar uma amostra de ácido fosfórico (podendo variar de 1,5g até 20, dependendo da concentração do ácido), transferir para um bequer e (ii) adicionar 10 ml de ácido nítrico 1:1 e (iii) aquecer até início de fervura. Esfriar, transferir para balão volumétrico, avolumar e homogeneizar.