



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



YANÉ MAYANE DE BARROS SILVA LISBOA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE SUPERFOSFATO A
PARTIR DA AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO E DO CONSUMO
ENERGÉTICO**

Maceió
2023

YANÉ MAYANE DE BARROS SILVA LISBOA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DE SUPERFOSFATO A
PARTIR DA AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO E DO CONSUMO
ENERGÉTICO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências para a obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador. Dr. João Batista Maia Rocha Neto
Coorientador: Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

Maceió
2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

L769o Lisboa, Yané Mayane de Barros Silva.

Otimização do processo produtivo de superfosfato a partir da avaliação da conversão e do consumo energético / Yané Mayane de Barros Silva Lisboa. – 2023.

41 f. : il. color.

Orientador: João Batista Maia Rocha Neto.

Coorientador: Rodolfo Junqueira Brandão.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 40-41.

1. Rocha fosfática. 2. Superfosfatos simples. 3. Fertilizantes. I. Título.

CDU: 66.0 : 661.152

**Dedico esse trabalho a minha
iluminada e acolhedora mãe por
seu incentivo, cuidado e
compreensão.**

Agradecimentos

Agradeço a Deus por Seu infinito amor e por sua bondade, agradeço por suas misericórdias que se renovam a cada manhã e pela paz que excede todo entendimento que Ele me fez sentir em percursos tortuosos.

Agradeço a minha mãe, Jane, por ter me ensinado sobre amor da maneira mais simples que se poderia ensinar, me fazendo sentir amada. Agradeço por ter acreditado em mim quando ninguém mais o fez, e por ter sacrificado noites de sono para garantir que eu tivesse condições de estudar.

Agradeço aos meus irmãos Lilian Rebeca, Ricardo, Renata, Raquel e Rute por terem sido o sorriso necessário, o abraço indispensável e a força que eu precisava para não desistir.

Agradeço ao meu grande amor e amigo Matheus, por nunca ter soltado a minha mão, por ter me chamado de engenheira desde que eu fiz o vestibular e por todos os cafés divididos nas madrugadas de desespero em vésperas de prova.

Agradeço aos meus amigos de curso, aos que começaram comigo e me ajudaram a sobreviver ao monstro do cálculo 1, aos que eu topei em uma matéria ou outra no decorrer do curso e sempre estiverem dispostos a trocar figurinha sobre uma questão mal elaborada ou uma correção injusta de algum professor.

Agradeço ao Programa Especial de Capacitação Discente (PEC) por ter sido a minha casa durante quase todo o curso e por ter me dado amigos que levarei por toda vida, especialmente Sayonara Cavalcante, Karla Kamila e Natalia Santos.

Agradeço a Dayana Coelho pela representatividade, por ser o exemplo de mulher engenheira que me fez acreditar que existe um espaço sendo conquistado e que eu poderia fazer parte dele.

Agradeço a Timac Agro indústria e comércio de fertilizantes por me dar meios para que essa pesquisa fosse realizada, por ser minha escola de engenharia prática e pelos amigos que me deu, especialmente Ilana Carneiro, que foi a calma e a serenidade que eu precisava para não surtar em alguns momentos e Natalia Angelita que disse “Vai escrever esse TCC sim, e vai ser nesse ciclo!” obrigada Natalia, pelo cuidado de sempre.

Agradeço ao meu amigo e mentor Caíque Holanda por sua avidez em disseminar conhecimento, por ser porto seguro no início da minha caminhada profissional, por me mostrar a importância de “amolar o machado”.

Agradeço ao professor Roberaldo e ao PAESPE por ter me mostrado que o mundo é muito maior do que eu imaginava e que existem caminhos incríveis esperando para serem trilhados.

Por fim, agradeço a toda comunidade acadêmica por ter me acolhido e me oferecido todas as ferramentas para que esse sonho fosse possível.

Resumo

A rocha fosfática é uma das matérias-primas utilizadas no processo de fabricação dos superfosfatos simples. Para uma adequada avaliação da produtividade dos superfosfatos, é necessário a quantificação de fósforo presente na rocha, que é determinada e expressa como equivalente de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Esta variável, por sua vez, pode ser fortemente dependente da origem da rocha fosfática. Todavia, a utilização do fósforo presente na rocha apresenta baixa solubilidade no que diz respeito à absorção das plantas, inviabilizando sua aplicação direta na agricultura. Diante disso, torna-se necessária a realização de um tratamento químico a partir da utilização de ácidos fortes, elevando sua biodisponibilidade. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da granulometria, razão de acidulação e tipo de rocha fosfática sobre a conversão e consumo energético. Foram utilizados dois tipos de rochas fosfáticas: uma de origem nacional (Serra do Salitre) e outra de origem africana (Egito). Ambas foram caracterizadas quanto à sua reatividade no processo de acidulação, fluidez, densidade, umidade, facilidade de moagem da rocha e o teor de pentóxido de fósforo e enxofre, bem como quanto à presença de impurezas. A fim de avaliar a reatividade da rocha foram conduzidos testes de bancada para determinar a razão de acidulação ótima, que corresponde à condição experimental capaz de promover a maior conversão reacional sem grande excesso de acidez livre. De posse dos dados obtidos nas etapas de moagem e acidulação, este estudo sugere que os diferentes tipos de rochas possuem vantagens e desvantagens a depender da aplicabilidade. A rocha Egito apresenta seis vezes mais impurezas na forma de metais pesados (Fe_2O_3 e Al_2O_3), quando comparado a Salitre. A razão de acidulação (RA) de 0,60 apresentou conversão de 94% em 4 dias para a rocha Egito, enquanto, para a mesma RA a rocha Salitre demorou 24 dias para atingir o marco de 94% de conversão. Recomenda-se escolher o tipo de rocha de acordo com cada necessidade específica. Este estudo, ao propor a caracterização de diferentes rochas fosfáticas e otimização de variáveis de processo fornecer informações que podem ser valiosas na tomada de decisões comerciais de aquisição da matéria prima, economizando o tempo de adaptação da planta à rocha.

Palavras-Chave: Fertilizante; Rocha fosfática; Superfosfato simples; Otimização.

Abstract

Phosphate rock is one of the raw materials used in the manufacturing process of simple superphosphates. For an adequate evaluation of the productivity of superphosphates, it is necessary to quantify the phosphorus present in the rock, which is determined and expressed as phosphorus pentoxide equivalent (P_2O_5). This variable, in turn, may be strongly dependent on the origin of the phosphate rock. However, the use of phosphorus present in the rock has low solubility with regard to plant absorption, making its direct application in agriculture unfeasible. In view of this, it is necessary to carry out a chemical treatment based on the use of strong acids, increasing its bioavailability. In this context, the present work aims to evaluate the influence of granulometry, acidulation ratio and type of phosphate rock on energy conversion and consumption. Two types of phosphate rocks were used: one of national origin (Serra do Salitre) and another of African origin (Egypt). Both were characterized in terms of their reactivity in the acidulation process, fluidity, density, moisture, ease of grinding the rock and the phosphorus and sulfur pentoxide content, as well as the presence of impurities. In order to evaluate the reactivity of the rock, bench tests were conducted to determine the optimal acidulation ratio, which corresponds to the experimental condition capable of promoting the highest reactional conversion without a large excess of free acidity. With the data obtained in the grinding and acidulation steps, this study suggests that the different types of rocks have advantages and disadvantages depending on the applicability. The Egypt rock has six times more impurities in the form of heavy metals (Fe_2O_3 and Al_2O_3), when compared to Salitre. The acidulation ratio (AR) of 0.60 showed a conversion of 94% in 4 days for the Egypt rock, while, for the same RA, the Salitre rock took 24 days to reach the milestone of 94% conversion. It is recommended to choose the type of rock according to each specific need. This study, by proposing the characterization of different phosphate rocks and optimization of process variables, intends to provide information that can be valuable in making commercial decisions for the acquisition of raw materials, saving time for adapting the plant to the rock.

Key words: Fertilizer; Phosphate rock; Simple superphosphate; Optimization.

Lista de ilustrações

Figura 1 - Sistema de reação de acidulação de rochas fosfáticas	18
Figura 2 - Granulometria rocha Egito e Salitre antes da moagem.....	32
Figura 3 - Relação entre Razão de acidulação e conversão	10
Figura 4 - Gráfico dispersão conversão e RA (Rocha Salitre e Egito).....	11
Figura 5 - Tempo de cura para que a rocha Salitre atinja 94% de conversão.....	12

Lista de tabelas

Tabela 1 - Características das rochas Salitre e rocha Egito.....	31
Tabela 2 - Cálculo do custo de moagem para cada tipo de rocha	33
Tabela 3 - Legenda para o número de Hausner.....	33
Tabela 4 - Dados para obtenção da taxa de Hausner.....	10
Tabela 5 - Teste de acidulação em bancada para rocha Egito e Salitre	12

Sumário

1. Introdução.....	11
2. Objetivos.....	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. Revisão bibliográfica.....	14
3.1. Fertilizantes.....	14
3.1.1. Fertilizantes simples	14
3.1.2. Fertilizantes Compostos	14
3.2. Fósforo	15
3.2.1. Rochas Fosfáticas	16
3.3. Processo de produção do superfosfato.....	17
3.3.1. Granulometria da rocha fosfática.....	20
3.3.2. Razão de acidulação	21
3.3.3. Tempo de residência na correia de reação	21
3.3.4. Processo de cura.....	21
3.3.5. Variáveis do processo	22
3.3.6. Razão de acidulação (RA).....	23
3.3.7. Cálculo da vazão de matérias-primas a partir da RA.....	24
3.3.8. Conversão química.....	24
5. Metodologia	26
5.1. Caracterização das rochas fosfáticas.....	26
5.1.1. Procedimento para análise de P ₂ O ₅ total – método gravimétrico.....	26
5.1.2. Procedimento para análise de P ₂ O ₅ solúvel em ácido cítrico – método gravimétrico	27
5.2. Teste de bancada	28

5.3. Teste industrial.....	30
6. Resultados e discussão.....	31
6.1, Caracterização das rochas fosfáticas.....	31
6.2. Teste industrial.....	32
6.3. Teste de bancada.....	11
7. Conclusão.....	13
8. Referências.....	14

1. Introdução

A economia brasileira tem a contribuição dos mais diversos setores que dão aporte para o crescimento do país, dentre os quais se destaca o agronegócio. De acordo com a Confederação da Agricultura e Pecuária (CAP), o agronegócio contribuiu com 27,4% do total do PIB brasileiro em 2021 (CEPEA e CNA, 2022). Com o constante avanço de pesquisas no agronegócio, os agricultores têm sido capazes de identificar as necessidades nutricionais das plantas, sendo possível buscar meios para o aproveitamento máximo de colheitas.

Dezessete elementos são considerados nutrientes essenciais para o crescimento vegetal, ou seja, a planta não é capaz de completar um ciclo de vida na ausência de algum deles, e nenhum outro elemento pode substituí-lo. Além dos elementos adquiridos pelo ar e pela água (C, O, e H), os elementos nutricionais essenciais para a totalidade das plantas superiores são conhecidos por macro e micronutrientes (SCHUELER, 2019).

Levando em consideração a quantidade requerida pelos vegetais e a sua importância no processo de desenvolvimento, os nutrientes são divididos em duas principais categorias: os macronutrientes, que são necessários em elevadas quantidades às plantas; e os micronutrientes, requeridos em menores quantidades (HUGHES, 2015). Os macronutrientes são subdivididos em primários (nitrogênio, fósforo e potássio) e secundários (cálcio, magnésio e enxofre); já os micronutrientes são elencados pelos elementos: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e cobalto (KULAIF, 1999; REETZ JUNIOR, 2016).

Os macronutrientes são essenciais por serem constituintes de muitos componentes das plantas, tais como proteínas, ácidos nucléicos e clorofila, e são indispensáveis para diversas funções nos vegetais relacionadas à manutenção da pressão interna, ação enzimática e energética. Os micronutrientes, por sua vez, podem interferir nas funções metabólicas das plantas, e geralmente são utilizados em fertilizantes apenas com interesses e objetivos muito específicos. A carência de qualquer um destes nutrientes pode afetar diretamente o crescimento e desenvolvimento dos vegetais (ISHERWOOD, 2000).

Diante da crescente demanda por alimentos, justificada pelo aumento da população, se faz necessário obter meios para potencializar a agricultura. Ao longo dos anos, as variações em taxas pluviométricas e também o uso intensivo de terras para a agricultura têm promovido o empobrecimento nutricional do solo, inviabilizando seu uso para novas culturas. Nesse contexto, a adição à terra dos nutrientes faltantes é uma estratégia promissora a fim de obter êxito na plantação. Dentre os possíveis nutrientes, cabe enfatizar a importância da utilização de agrominerais, sobretudo

potássicos e fosfáticos, que, combinados com compostos nitrogenados, formam os fertilizantes básicos conhecidos como NPK.

São conhecidos como NPK fertilizantes que têm em sua formulação qualquer porcentagem de nitrogênio, fósforo e potássio. Cada um dos macronutrientes citados têm uma matéria prima como fonte principal do nutriente, no caso do fósforo, destaca-se a utilização da rocha fosfática. Ressalta-se ainda a notoriedade da relação produção-consumo destes fertilizantes na agricultura brasileira, onde a produção atende menos de 40% do seu consumo (SCHUELER, 2019).

A rocha fosfática é a matéria prima básica usada para a fabricação dos fertilizantes fosfatados. A quantidade de fósforo presente na rocha é determinada e expressa como equivalente de pentóxido de fósforo (P_2O_5), que varia de acordo com a sua origem. Entretanto, o fósforo presente na rocha é muito insolúvel, o que demanda tratamentos químicos drásticos, fazendo uso de ácidos fortes, a fim de produzir fertilizantes fosfatados solúveis. Os superfosfatos e o ácido fosfórico são os principais produtos obtidos pela acidulação das rochas fosfatadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) (LUZ, 2004).

Ressalta-se ainda a notoriedade da relação produção-consumo destes fertilizantes na agricultura brasileira, onde a produção atende menos de 40% do seu consumo. Dessa forma, constata-se uma contraposição, em que o Brasil segue como um dos maiores produtores mundiais de alimentos, porém com solos extremamente carentes de nutrientes e insuficientes em matéria-prima para a produção de fertilizantes (ISHERWOOD, 2000; CHAVES, 2010; ALMEIDA et al., 2015).

Nesse viés, por mais que a matéria-prima para a produção do fertilizante seja a mesma – rocha fosfática – é importante fazer a caracterização baseada em sua origem. Este estudo, ao propor a caracterização de diferentes rochas fosfáticas e otimização de variáveis de processo, pretende fornecer informações que podem ser valiosas na tomada de decisões comerciais de aquisição da matéria prima, economizando o tempo de adaptação da planta à rocha, visto que a depender das características da matéria prima as dosagens de ácido e rocha serão influenciadas, também a carga circulante na planta, rotação do separador e tempo necessário para a massa reacional se tornar sólida.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral verificar a viabilidade da utilização das rochas fosfáticas da Serra do Salitre e do Egito na a produção de fertilizantes fosfatados, bem como a identificação de suas características econômicas e de eficiência.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterização geral das rochas fosfáticas Egito e da Serra do Salitre quanto aos teores de metais pesados (Fe_2O_3 and Al_2O_3), P_2O_5 Total, P_2O_5 Solúvel em Citrato Neutro de Amônia (CNA), P_2O_5 Solúvel em ácido cítrico e umidade
- Identificação da influência da granulometria das rochas fosfáticas na conversão do P_2O_5 total presente na rocha em P_2O_5 solúvel em CNA.
- Verificação da influência da razão de acidulação em cada tipo de rocha fosfática.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Fertilizantes

Os fertilizantes, que são algumas vezes chamados de adubos, referem-se a quaisquer substâncias sólidas, líquidas ou gasosas que contenham um ou mais nutrientes vegetais. A legislação brasileira, de acordo com o decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, define os fertilizantes como substâncias minerais ou orgânicas, de origens naturais ou sintéticas que necessariamente forneçam aos vegetais os nutrientes essenciais ao seu desenvolvimento (COLEÇÃO DE LEIS DO BRASIL, 1982). Os fertilizantes podem ser classificados como simples ou compostos.

3.1.1. Fertilizantes simples

Os Fertilizantes Simples são divididos em 3 grupos: Nitrogenados, Fosfatados e Potássicos (CUNHA, 2017).

- Nitrogenados: São produtos que contêm Nitrogênio (N) disponível para a planta. Nessa categoria, estão presentes os seguintes produtos: Nitrato de Amônio, Ureia, Sulfato de Amônio e Nitrocálcio.
- Fosfatados: São produtos que contêm o Fosfato disponível para a planta. Nessa categoria, estão presentes os seguintes produtos: Super Simples (SSP), Super Triplo (STP) e Termofosfato.
- Potássico: São produtos que contêm o Potássio (K) disponível para a planta. Nessa categoria, estão classificados os seguintes produtos: Sulfato de Potássio (K_2SO_4) e Cloreto de Potássio (KCl).

3.1.2. Fertilizantes Compostos

São os fertilizantes que possuem mais de um Macronutriente em sua fórmula, disponível à planta. Nesta categoria, estão os fertilizantes sólidos granulados, as misturas e os fluidos (CUNHA, 2017).

Os Fertilizantes granulados são produzidos a partir da fusão das matérias primas sólidas em um único grão, fazendo com que cada grão tenha em sua composição todos os nutrientes oferecidos pelo fertilizante. As misturas são

fertilizantes que possuem grânulos de N, P e K misturados formando o adubo NPK. As misturas podem ser fareladas (pó) ou granulada(CUNHA, 2017).

Por sua vez, os fertilizantes fluidos são os que possuem o NPK solubilizado em solução ou suspensões. Segundo KULAIF (2010), o nitrogênio é proveniente da indústria de gás natural e petróleo, já o potássio e o fósforo são oriundos principalmente de *commodities* minerais, conhecidas como rochas potássicas e fosfáticas, que integram, juntamente com as matérias-primas de enxofre e calcário, os agrominerais.

3.2. Fósforo

O fósforo se apresenta distribuído na crosta terrestre sob as formas iônicas de ortofosfato monovalente ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) e divalente (PO_4^{3-}), sendo mais comumente encontrado em compostos na forma de sais denominados de fosfatos. Os fosfatos são os grandes responsáveis pela produção de energia para a produção vegetal e são usualmente expressos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo (P_2O_5) (HEDLEY, 1988).

O fósforo é um elemento essencial para o crescimento de qualquer vegetal e por esse motivo é classificado como um macronutriente os que são consumidos em maior quantidade pela planta. O Brasil apresenta uma carência na produção desse nutriente e, por isso, importa cerca de 50% do conteúdo de fósforo para fins agrícolas (SOUSA, 2018). Dentre os agrominerais conhecidos, os fosfatos são um dos recursos minerais altamente requeridos no setor primário da economia, levando em consideração que os minerais fosfáticos são responsáveis por fornecer o elemento fósforo ao solo e, por conseguinte, às plantas(KLAIC, 2017).

O fósforo é o principal macronutriente no que diz respeito ao processo de conversão de energia solar em alimento, bem como na produção de fibra e óleo pelas plantas. Além disso, garante papel importante em funções vitais e desenvolvimento dos vegetais, sendo necessário para fotossíntese, metabolismo de açúcares, armazenamento e transferência de energia, divisão celular, alargamento das células e a transferência de informação genética (POTAFOS, 2009).

O Brasil é o quinto maior produtor de concentrado fosfático, apresentando uma produção correspondente a 5,2 milhões de toneladas que, em 2016, contribui com aproximadamente 2% da produção mundial (USGS, 2018). As maiores reservas mundiais estão em países como Marrocos (60%), China (15%), Estados Unidos (4%), África do Sul (4%) e Jordânia (2%), que detêm 85% das reservas da rocha. Os três

maiores produtores mundiais são os Estados Unidos, a Rússia e Marrocos (ALBUQUERQUE, 2005).

As reservas de fosfatos naturais do Brasil possuem estimativas variáveis e crescentes devido ao melhor estudo dos depósitos conhecidos e a descoberta de novas jazidas. A concentração de P_2O_5 no minério é variável conforme a sua origem.

3.2.1. Rochas Fosfáticas

As fontes de fósforo são rochas fosfáticas, que, por sua vez, são provenientes de depósitos sedimentares, geralmente de fácil acesso e processamento simplificado. O Brasil conta com grandes depósitos de fosfato, porém, de origem ígnea, que possuem concentração de fósforo baixa quando comparada às sedimentares e requerem um processamento mais custoso por demandar o uso de outras matérias primas (SOUSA, 2018).

As rochas fosfáticas sedimentares possuem grande porosidade, logo, menor peso específico e maior área superficial, alto grau de substituição isomórfica e grande reatividade. As ígneas são duras com cristais grandes, não porosas, de baixa reatividade, pequena área superficial específica e com estrutura de cristais mais arranjada (CHIOSSI, 2008).

De acordo com o Banco de Dados de Minerais ao Microscópio da UFRGS, as rochas fosforitas sedimentares são formadas por sedimentos químicos depositados em ambiente marinho raso. Formam uma areia, onde há um teor de fosfato que justifica sua mineração, por exemplo, 13% de P_2O_5 . De uma maneira geral, os níveis de P_2O_5 variam entre 5 e 20%. Uma vez extraída, a areia fosfática é enriquecida até chegar a 28 ou 30% de P_2O_5 .

De acordo com o Banco de Dados de Minerais ao Microscópio da UFRGS, as rochas fosforitas ígneas são plutônicas, formadas por carbonatitos que contêm um teor economicamente viável de apatita. Geralmente nestas ocorrências o manto residual, sobre a rocha inalterada, está enriquecido com apatita, enquanto o teor de apatita da rocha sã é bem mais baixo. A formação destes depósitos é cônica e seus cristais apresentam-se duros. Esse tipo de rocha fosfática é a única encontrada no Brasil em condições de exploração.

3.3. Processo de produção do superfosfato

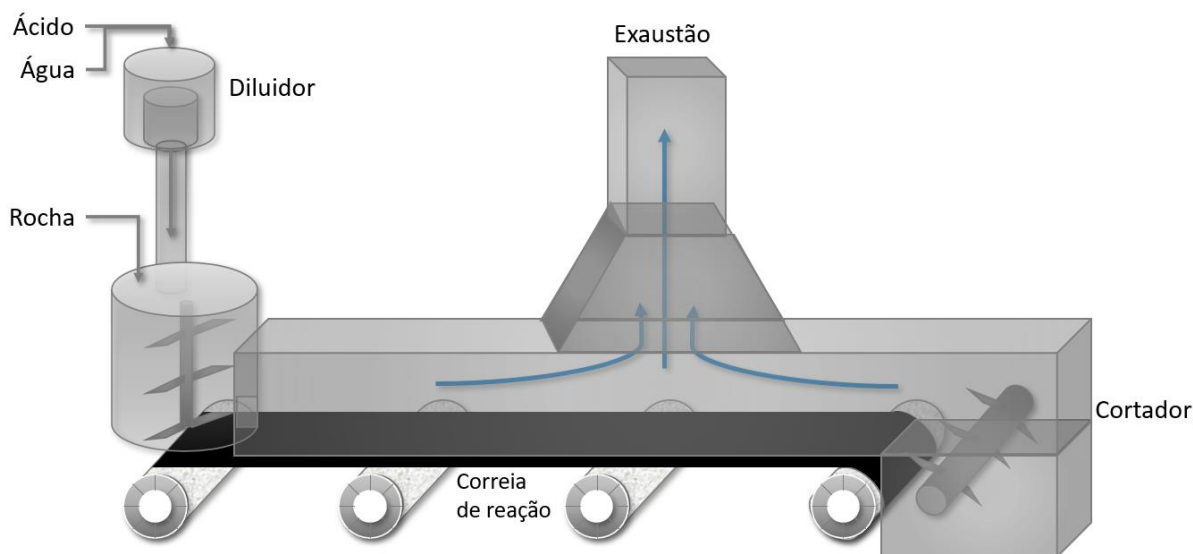
Superfosfato é o termo genérico usado para denominar um fertilizante fosfatado simples (sólido), obtido a partir da reação de concentrado fosfático com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. O produto obtido do ataque com ácido sulfúrico é denominado superfosfato simples (SSP) e o resultante da solubilização com ácido fosfórico é denominado superfosfato triplo (TSP)(PORTO, 2017).

A solubilização ou ataque da rocha fosfática (minério de fósforo) também pode ser chamado como processo de acidulação. O processo de acidulação consiste na adição de ácido a uma substância, rocha fosfática no caso dos fertilizantes fosfatados, com o objetivo de promover uma reação química para se obter outra substância com propriedades físico-químicas mais adequadas ao propósito (NORTH, 1987) .

Na indústria de fertilizantes, a acidulação é amplamente utilizada para solubilizar os fosfatos insolúveis presentes na rocha fosfática, formando fosfatos solúveis e possibilitando, conseqüentemente, a absorção deste nutriente pelas plantas.

O sistema de reação de acidulação de rochas fosfáticas pode ser ilustrado de acordo com a Figura 1. A rocha fosfática moída é armazenada em uma moega que dosará a rocha por meio de balança dosadora e transportadora de correia no reator. O reator é tipo tanque agitado contínuo (CSTR), nele é dosado além da rocha fosfática o ácido diluído que após a mistura é transportado pela correia de reação enclausurada mais conhecida como "DEN". A correia enclausurada confina os gases liberados pela reação, permitindo posteriormente a lavagem dos gases para serem liberados na atmosfera de maneira a não trazer danos ao meio ambiente.

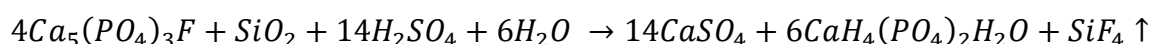
Figura 1 - Sistema de reação de acidulação de rochas fosfáticas



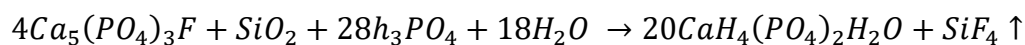
Fonte: Autor, 2023

O processo de fabricação do TSP ocorre num sistema similar, porém o reator de mistura é do tipo Kuhlmann, que promove um tempo de mistura menor quando comparado ao reator do tipo CSTR. O objetivo principal na fabricação do SSP e do TSP é a transformação do fosfato tricálcico (insolúvel) contido na rocha em fosfato monocálcico (solúvel) (SANTOS, 2018). As reações principais entre a rocha fosfática ($4Ca_5(PO_4)_3F$) e ácido podem ser representadas da seguinte maneira:

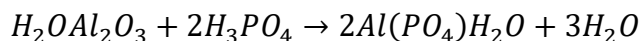
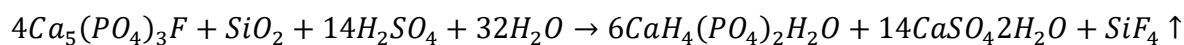
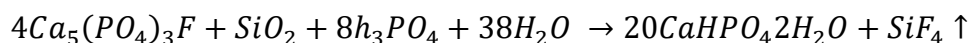
Acidulação com ácido sulfúrico para o SSP:



Acidulação com ácido fosfórico para o TSP:



No processo de produção destes fertilizantes ocorrem também reações secundárias, devido ao período de tempo necessário para se completar a reação, além dos contaminantes presentes na rocha fosfática e no ácido fosfórico. Algumas dessas reações secundárias estão apresentadas abaixo (RIBEIRO, 2010):



O tetrafluoreto de silício (SiF_4), proveniente das reações químicas acima, em altas concentrações pode se tornar um gás nocivo. Dessa forma, torna-se necessário um sistema de captação dos gases gerados durante a reação com um posterior tratamento em sistemas de lavagem de gases, antes de ser lançado para a atmosfera.

No processo de acidulação, a massa reacional comporta-se dentro de três estágios bem definidos:

1º estágio – Fluido

2º estágio – Plástico

3º estágio – Sólido

Os três estágios devem ocorrer ao longo da correia de reação. À medida que a reação ocorre, há liberação de energia (calor), que é absorvida pela água presente na massa reacional. À medida que a água absorve energia, sua temperatura se eleva e inicia-se um processo de evaporação que continua ao longo do DEN.

À medida que a água evapora, ocorre a transição entre os estágios fluido e plástico, de modo que ao final dele tenha-se o produto no estágio sólido. Porém, é desejável que se tenha um estágio líquido o mais longo possível, para o maior contato entre os reagentes e maximização da conversão química (SANTOS, 2018). Dessa forma, torna-se importante a otimização do ponto em que há o equilíbrio entre o estágio fluido, que deve ser o mais longo possível, e o teor de umidade na saída do DEN.

O período do estágio fluido é afetado pelas propriedades químicas, mas aparentemente é controlado principalmente pelos fenômenos físicos, que entre os mais importantes é provavelmente o de absorção do ácido pela rocha fosfática movido pela fase sólida (SCHUELER, 2019).

Quando o ácido reage com a rocha fosfática forma-se um filme de solução sobre a superfície da partícula da rocha. O ácido então deve difundir-se através desta camada para reagir com a rocha. A velocidade de reação (R) é então proporcional à área da superfície da rocha (S), do coeficiente de difusão de ácido através da camada que recobre a partícula de rocha (D) e a concentração do ácido (A). A velocidade de reação é, portanto, inversamente proporcional à espessura do filme (Y), conforme apresentado na equação 1 (RIBEIRO, 2010):

$$R \propto \frac{SDA}{Y} \quad (1)$$

O coeficiente de difusão é fortemente afetado pela concentração do ácido, decrescendo rapidamente quando a concentração do ácido é aumentada. Esse efeito ocorre provavelmente devido à viscosidade do filme que aumenta. Como a

viscosidade do ácido fosfórico aumenta com a concentração, o aumento de concentração diminui a velocidade de reação. Porém, a velocidade de reação aumenta até a concentração de 48,0%, quando então inicia o decréscimo (PADILHA, 2005).

O estágio fluido também exerce forte influência, pois a fase líquida proporciona o contato mais eficaz entre os reagentes, dificultando a cristalização dos sais envolvidos sobre as partículas de rocha. O que se pode concluir, sobre o comportamento geral na acidulação, é a necessidade de se obter um equilíbrio entre as variáveis, para que se tenha tempo suficiente de estágio fluido sem permitir que a eficiência da reação (conversão) diminua ou modifique as características físicas do produto (RIBEIRO, 2010).

São muitas as variáveis que atuam num processo de acidulação de rocha fosfática, porém existem algumas que influenciam de maneira mais significativa na cinética de reação. São elas:

- Granulometria da rocha fosfática;
- Razão de acidulação;
- Tempo de residência na correia de reação;
- Tempo de cura.

3.3.1. Granulometria da rocha fosfática

Toda reação entre sólido e líquido é diretamente influenciada pela superfície de contato da parte sólida, por esse motivo, quanto maior a superfície de contato maior a velocidade da reação.

A reação acontece na superfície das partículas de rocha, o que reduz ainda mais o diâmetro original das partículas e expõe novas superfícies, durante o tempo de cura. O ácido, por sua vez, continua difundindo na rocha, reagindo com partes da partícula que inicialmente não haviam sido atacadas por ele (SCHUELER, 2019).

Quanto mais finos os grãos da rocha mais completamente ela será tomada pelo ácido, fazendo com que a reação seja mais eficiente e, conseqüentemente, garantindo máxima conversão de fósforo insolúvel em solúvel. A granulometria da rocha utilizada deve contemplar o tempo de reação ótimo (reação imediata no reator + correia de reação + período de cura) para que haja a possibilidade de atingir ao final a melhor conversão econômica (RIBEIRO, 2010).

No entanto, o processo de moagem da rocha requer grande investimento no processo, principalmente no que diz respeito a equipamentos e despesas operacionais, além de baixar consideravelmente a produtividade da unidade industrial (KLAIC, 2017). Portanto, alcançar granulometrias extremamente baixas nem sempre compensa.

3.3.2. Razão de acidulação

A razão de acidulação (RA) relaciona a vazão de ácido e rocha fosfática que são as matérias-primas principais na fabricação do SSP. A razão de acidulação interfere diretamente no aspecto físico da massa reacional. Estando em excesso, o tempo entre o estágio fluido e o estágio plástico é aumentado, podendo nem atingir o estágio sólido na esteira de reação, o que traz prejuízos às transportadoras e causa derrames na unidade industrial. No caso de dosagem insuficiente a mistura no reator não acontece completamente dificultando tanto a reação instantânea como a reação durante o tempo de cura, visto que, para que a rocha continue reagindo no estoque é indispensável que haja acidez livre durante o tempo de cura (NORTH, 1987).

3.3.3. Tempo de residência na correia de reação

O conhecimento do tempo e da composição da fase fluida é importante para o projeto da correia de reação, pois se for muito longo, poderá promover derrames no início da correia, sendo então importante estabelecer o volume e as vedações nesta área. Por outro lado, na fase fluida é que temos a maior eficiência de conversão (RIBEIRO, 2010), o que reforça a importância da definição das variáveis (taxa de acidulação, concentração do ácido, temperatura do ácido e granulometria da rocha), bem como sua otimização quanto à eficiência e operacionalidade.

3.3.4. Processo de cura

A cura é o processo de armazenamento do superfosfato em pó com acidez livre adequada para que com o tempo (7 a 21 dias) haja possibilidade de ocorrer o contato do ácido com partes da rocha que não reagiram durante a primeira fase da acidulação e promover a solubilização dos fosfatos (GODOFREDO, 2011). Ao final da correia de

reação, o produto se encontra na fase sólida. Então, ele é desintegrado num cortador de “grumos”, descarregado em outra correia e direcionado ao armazém de cura. Em razão de não ser completa a reação na correia de reação, em virtude das condições físicas que diminuem a velocidade de reação, um período de cura torna-se necessário para complementação da reação.

Durante este período, ocorre a difusão do ácido através da película que recobre os grânulos de fosfato, proporcionando então o ataque ácido. Em consequência disto, existe um acréscimo do P_2O_5 solúvel e um decréscimo da acidez livre. É possível então, de acordo com as condições de processo e características das matérias primas, dois produtos com análises químicas diferentes (rendimentos diferentes) na saída da correia de reação que são direcionados ao processo de cura podem apresentar um mesmo resultado após um período determinado de tempo, que pode ser maior para um produto do que para o outro.

Vale destacar que duas variáveis experimentais principais dominam este processo. São elas:

- Tempo de cura – Com a redução da concentração de acidez livre e água livre, as reações remanescentes se tornam muito lentas, exigindo um tempo de cura maior. Porém, períodos muito longos de cura exigiriam grandes áreas de estocagem de material. Entretanto, não é uma situação economicamente favorável, uma vez que o ganho de conversão diminui muito após os primeiros dias de cura (RIBEIRO, 2010);
- Remontes – Devido as diferentes condições de temperatura e pressão do produto estocado no armazém de cura, a remontagem ou tombamento do material permite a redução de pressão e temperatura sobre o superfosfato, promovendo o escape dos gases e vapores gerados nas reações residuais, o que desloca a reação no sentido de formação dos produtos (RIBEIRO, 2010).

3.3.5. Variáveis do processo

Existem várias maneiras de se expressar as concentrações de fósforo em fertilizantes, porém a mais difundida é aquela em termos de P_2O_5 que pode se encontrar em sua totalidade (P_2O_5 Total), solúvel em água ou solúvel em citrato neutro de amônio. A expressão dos resultados das análises químicas baseia-se na

determinação dos compostos fosfatados presentes nos fertilizantes sob equivalente em P_2O_5 em diferentes perspectivas:

- P_2O_5 Total é a soma de todos os componentes fosfatados do fertilizante (solúvel e não solúvel): fosfatos tricálcico, bicálcico, monocálcico, ácido fosfórico (acidez livre) e impurezas fosfáticas, expressas em % P_2O_5 .
- P_2O_5 AS é a quantidade de fósforo solúvel em água, ou seja, a forma prontamente assimilável pelos vegetais expressos em % P_2O_5 .
- P_2O_5 SCAN é o fósforo solúvel em Citrato Neutro de Amônio. Consiste na soma de fosfatos bicálcico, monocálcico e ácido fosfórico, expressos em % P_2O_5 . Este é o extrator utilizado para determinar, com maior exatidão, o P assimilável dos fosfatos acidificados nos superfosfatos.
- Acidez Livre é a quantidade de ácido livre, presente ainda no SSP, expresso em porcentagem.
- Umidade é a quantidade de água livre presente no SSP, expresso em porcentagem da massa total.

O fósforo determinado pelo laboratório não expressa fielmente a eficiência agrônômica do produto, porém fornece informações sobre sua disponibilidade e, principalmente, controle dos diversos adubos fosfatados.

3.3.6. Razão de acidulação (RA)

Entre os principais parâmetros de controle, a RA é o mais importante no processo de acidulação, toda reação precisa de umidade para acontecer e a razão de acidulação é a maneira de calcular a matéria prima líquida para a reação, assim essa variável tem influência direta na conversão química, nos teores de P_2O_5 , e no próprio custo final do produto.

RA no processo SSP pode ser calculada a partir da equação 1 que

$$RA = \frac{\text{Massa de ácido sulfúrico}}{\text{Massa de rocha fosfática seca}} \quad (2)$$

Onde: Massa de ácido sulfúrico pode ser calculada pelo produto entre a vazão (m^3/h) do ácido e sua densidade (t/m^3)

Por se tratar de uma vazão mássica, a RA é uma ferramenta utilizada pela operação no dia a dia para o cálculo das vazões das matérias-primas (ácido e rocha).

3.3.7. Cálculo da vazão de matérias-primas a partir da RA

O valor da RA adotado para produção de SSP depende fortemente da origem da rocha. De acordo com a literatura, os valores de RA variam entre 0,60 e 0,70 (ALBUQUERQUE, 2015). O valor exato é obtido a partir de testes de bancada e depende da reatividade (teores de P_2O_5 e CaO) da rocha fosfática utilizada, aliada aos dados empíricos obtidos experimentalmente.

Definições:

$$mP_2O_5R = mR \times \%P_2O_5R$$

$$mP_2O_5SSP = mSSP \times \%P_2O_5TSP$$

Abaixo estão as equações para cálculo de RA e o balanço de massa global (2):

$$RA = \frac{mS}{mR} \rightarrow mS = RA * mR \quad (3)$$

$$mSSP = mR + mS \quad (4)$$

Substituindo (3) em (4), chega-se em:

- Vazão de rocha (t/h) $\rightarrow mR = \frac{RA+1}{mSSP}$ (5)

- Vazão de ácido sulfúrico (t/h) $\rightarrow mS = RA * mR$ (6)

3.3.8. Conversão química

A conversão química pode ser definida como a quantidade de P_2O_5 proveniente da rocha fosfática que é solubilizada, ou seja, a quantidade de fosfato tricálcico que é convertido em fosfatos bicálcico e monocálcico, considerando que todo o fosfato constituinte da rocha é tricálcico.

Conversão no superfosfato (SSP):

$$Conversão = \frac{P_2O_5 \text{ Solúvel}}{P_2O_5 \text{ Total}} \quad (7)$$

Nomenclatura:

m_S = massa de ácido sulfúrico

m_R = massa de rocha seca

m_{SSP} = massa de SSP

$m_{P_2O_5R}$ = massa de P_2O_5 da rocha

$m_{P_2O_5SSP}$ = massa de P_2O_5 do SSP

umid.SSP = porcentagem de água livre no SSP curado

$\%P_2O_5R$ = concentração de P_2O_5 da rocha

QH_2O = vazão volumétrica de água para reação

ρ_s = densidade do ácido sulfúrico

5. Metodologia

5.1. Caracterização das rochas fosfáticas

A rocha fosfática natural de origem ígnea e de origem sedimentar foi analisada para que fosse possível identificar a influência das características naturais de origem de cada tipo de fosfato natural. Na Tabela 1, estão expressas as principais informações sobre cada uma das rochas.

As análises de P_2O_5 total e P_2O_5 solúvel em ácido cítrico foram realizadas em laboratório interno da unidade Timac Agro em Santa Luzia do Norte utilizando método gravimétrico. As análises de SO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e Flúor foram enviadas para laboratório externo por não ter os equipamentos e reagentes necessários para realização das análises. Detalhes sobre o procedimento para análise de P_2O_5 total e P_2O_5 solúvel em ácido cítrico podem ser vistos nas próximas sessões.

5.1.1. Procedimento para análise de P_2O_5 total – método gravimétrico

Para as análises de P_2O_5 total foram pesadas aproximadamente 1,00g de amostra e transferida para béquer de 400mL. Foi adicionado 25mL de HNO_3 P.A. e 5mL de HCl P.A., a mistura foi tapada com um vidro de relógio deixando ferver em chapa aquecedora dentro da capela com exaustão até destruir toda a matéria orgânica, visualizada pelo desprendimento de fumos amarronzados;

Foi adicionado 50mL de água deionizada e fervida por 5 minutos, após esfriar o líquido foi transferido para balão volumétrico de 250mL e o volume foi completado com água deionizada; O volume foi filtrado desprezando os primeiros 20-30mL do filtrado e pipetado uma alíquota para béquer de 400mL, foi adicionado 50mL de água deionizada, e aquecido, no início da fervura foi adicionado 50mL de solução Quimociac e fervido por 1 minuto, depois a mistura foi posta para esfriar em banho-maria

O cadinho de placa porosa previamente seco a $250^\circ C$ foi pesado (P_1), a mistura foi filtrada a vácuo e seca em mufla a $250^\circ C$ por 30 minutos. Após esfriar em dessecador o cadinho foi pesado (P_2).

O cálculo da porcentagem de P_2O_5 total foi feito a partir da equação 8 retirada do procedimento de análise do laboratório da Timac Agro Brasil registrado no SeSuite, assim como todo o procedimento citado.

$$\%P_2O_5 (Total) = \frac{(P_2 - P_1) \times 801,75}{P.A. \times A} \quad (8)$$

Onde :

A: Alíquota (g) ;

P₁: Massa inicial do cadinho (g);

P₂: Massa final do cadinho (g);

P.A.: Massa da amostra em gramas (g).

5.1.2. Procedimento para análise de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico – método gravimétrico

Para as análises de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico foi pesado 1,00g de amostra e transferida para garrafa de *Stolhman* de 500mL; Foi adicionada 2,00g de ácido cítrico e em seguida, 100mL de água deionizada; A garrafa de *Stolhman* foi tapada e colocada no agitador de Wagner por exatamente 30 minutos, regulado entre 30 e 40rpm.

A mistura foi filtrada desprezando os primeiros 20-30mL do filtrado e pipetado uma alíquota para ser transferida a um béquer de 400mL; No béquer foi adicionado 50mL de água deionizada e 10mL de ácido nítrico, e posto para ferver por 10 minutos.

Após a fervura adicionar 50mL de solução Quimociac e ferver por 1 minuto. Após esfriar em banho-maria o cadinho de placa porosa previamente seco a 250°C foi pesado(P₁). A mistura foi filtrada a vácuo e seca em mufla a 250°C por 30 minutos.

O filtrado esfriou em dessecador e o cadinho foi pesado(P₂).

O cálculo da porcentagem de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico foi feito a partir da equação 9 retirada do procedimento de análise do laboratório da Timac Agro Brasil registrado no SeSuite, assim como todo o procedimento citado.

$$\%P_2O_5 (Sol. \acute{A}c. Cít.) = \frac{(P_2 - P_1) \times 320,7}{P.A. \times A} \quad (9)$$

Onde:

A: Alíquota (g);

P₁: Massa inicial do cadinho (g);

P₂: Massa final do cadinho (g);

P.A.: Massa da amostra em gramas

5.2. Teste de bancada

Foram realizados testes de acidulação em bancada com o objetivo de avaliar o comportamento da rocha e identificar um ponto de partida para os parâmetros de taxa de acidulação e diluição para produção industrial.

Para o teste em bancada, a produção do superfosfato inicialmente foi realizada utilizando a RA igual a 0,60, baseada em dados históricos de testes realizados na Timac Agro unidade de Rio Grande com a utilização da rocha nacional Morro Verde. Abaixo, estão elencadas as etapas realizadas:

- Uma massa de 150g de rocha fosfática 90% passante na malha de 200# foi pesada.
- Uma massa de 90g de ácido sulfúrico 98% concentrado foi pesada.
- O ácido foi diluído em 57g de água para que o ácido ficasse 60% concentrado.
- A rocha foi misturada ao ácido diluído em um Becker de 500mL utilizando uma espátula.
- Após trinta segundos de mistura, a massa reacional ficou por 10 minutos no Becker dentro da capela para simular a esteira de reação.
- Após os 10 minutos foi retirada uma amostra para analisar P₂O₅ total, P₂O₅ solúvel em CNA, utilizando análise gravimétrica, acidez, utilizando a técnica de titulação e umidade pesando a amostra antes e depois de secar na estufa. O procedimento para análise de P₂O₅ total pode ser encontrado na sessão 5.1.1, a seguir o procedimento de análise para P₂O₅ solúvel em CNA e acidez.

5.2.1. Procedimento para análise de P₂O₅ solúvel em CNA

Para as análises de P₂O₅ solúvel em Citrato Neutro de Amônio (CNA) foi pesada 1,00g da amostra e transferida para Erlenmeyer 125mL; Foi adicionado 25mL de solução de CNA e colocada na chapa aquecedora até uma temperatura média de 80°C, foi adicionado ao Erlenmeyer uma barra magnética agitando por 10 minutos com aquecimento nível 3 do agitador magnético.

Depois de esfriar a mistura foi transferida para o balão volumétrico de 250mL, avolumar com água deionizada e homogeneizado; A mistura foi filtrada, desprezar os primeiros 20-30mL e retirado uma alíquota para um béquer de 400mL; Foi adicionado 50mL de água deionizada, 10mL de ácido nítrico e fervido por 10 minutos.

Após fervura foi adicionado 50mL de solução Quimociac e fervido por 1 minuto, o cadinho de placa porosa previamente seco a 250°C foi pesado(P₁); A mistura foi filtrada a vácuo e seca em mufla a 250°C durante 30 minutos. Após esfriar em dessecador do cadinho foi pesado(P₂).

O cálculo da porcentagem de P₂O₅ solúvel em CNA foi feito a partir da equação 11 retirada do procedimento de análise do laboratório da Timac Agro Brasil registrado no SeSuite, assim como todo o procedimento citado.

$$\%P_2O_5 = \frac{(P_2 - P_1) \times 801,75}{P.A. \times A} \quad (11)$$

Onde:

A: Alíquota (g);

P₁: Massa inicial do cadinho (g);

P₂: Massa final do cadinho (g);

P.A.: Massa da amostra em gramas.

5.2.2. Procedimento para análise de acidez

Para as análises de acidez foi pesado 1,00g da amostra e transferida para Erlenmeyer de 125mL; Foi adicionado 25mL de acetona e colocado no agitador magnético por 10 minutos.

A amostra foi filtrada com papel de filtro recolhendo o filtro na proveta graduada de 25mL até obter um volume de filtrado de 12,5mL; Foi adicionado 50mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína 1%.

A mistura foi titulada com solução de NaOH 0,1N até a mudança de coloração para levemente rosa e anotar o volume gasto.

O cálculo da acidez foi feito a partir da equação 12 retirada do procedimento de análise do laboratório da Timac Agro Brasil registrado no SeSuite, assim como todo o procedimento citado.

$$\%Acidez\ livre = \frac{V \times 0,98 \times F}{PA} \quad (12)$$

Onde :

V = Volume de NaOH gasto na titulação;

F = Fator de Correção da solução de NaOH 0,1N;

PA = Peso da amostra em gramas.

O teste de bancada foi feito para os dois tipos de rochas.

5.3. Teste industrial

Foi realizado o teste de capacidade de moagem a fim de determinar se de fato haveria ganho com a utilização da rocha nacional. O teste foi realizado através da pesagem de 10 toneladas da rocha na balança rodoviária, seguida da operação com o moinho da marca Bradley até que o silo fora esvaziado.

O moinho operou com o separador a 575 rpm associado com uma amperagem de 270A. Ambas as produções de moagem apontadas ocorreram com média de 90% passante na malha 200#.

6. Resultados e discussão

6.1, Caracterização das rochas fosfáticas

Neste trabalho foi conduzido estudos específicos sobre duas rochas fosfáticas de origens diferentes a rocha da serra do Salitre de origem nacional, ígnea, retiradas das reservas de Minas Gerais e a rocha fosfática Egito, importada das reservas do continente africano, rocha de origem sedimentar.

Os resultados da caracterização expostos na Tabela 1 são a média de dez análises realizadas em laboratório para cada tipo de rocha,

Tabela 1 - Características das rochas Salitre e rocha Egito.

	Rocha Salitre	Desvio padrão	Rocha Egito	Desvio Padrão
P ₂ O ₅ Total	32,5	± 0,48	28,2	± 0,45
Solubilidade em ác. Cítrico	2,03	± 0,31	10,5	± 0,78
SO ₃	0,72	± 0,15	7,9	± 0,10
Fe ₂ O ₃	0,18	± 0,20	3,8	± 0,20
Al ₂ O ₃	0,36	± 0,20	1,7	± 0,20
Umidade	0,15	± 0,10	2,6	± 1,14

Inicialmente, é possível perceber uma maior concentração de fósforo total na rocha Salitre quando comparada a rocha Egito. Essa condição permite o alcance de maiores concentrações de P₂O₅ Solúvel em CNA ao manter a conversão e utilizando menos fosfato natural, gerando economia no consumo de outras fontes de fósforo de maior concentração e custo para a produção de fertilizantes fosfatados.

De acordo com os dados da Tabela 1, a soma dos metais na forma de óxido de Fe e Al para a rocha ígnea é menor que um, enquanto, para a rocha sedimentar a mesma soma é maior que cinco. A adsorção do fósforo pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al é o principal fator envolvido na “fixação” no solo quando a rocha está sendo utilizada natural, sem o processo de solubilização em ácido. No entanto, para a utilização da rocha fosfática na fabricação de superfosfato, esses dois elementos são importantes na escolha da rocha, pois promovem consequências negativas ao produto produzido, como a retrogradação e indisponibilização do fósforo solúvel. Além disso, a concentração de fosfato tricálcico diminui facilitando a condição de reação do ácido com os compostos de ferro e alumínio(RIBEIRO, 2010) .

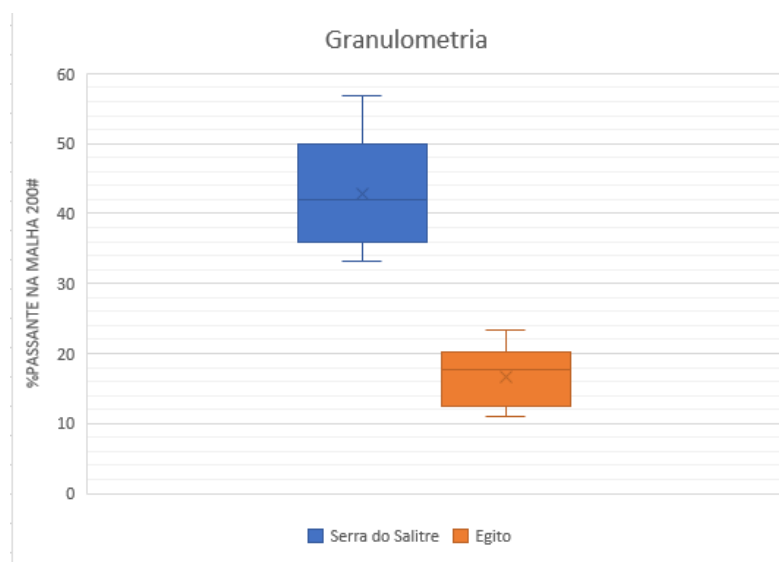
A análise do P₂O₅ solúvel em ácido fraco, nesse caso o ácido cítrico, foi feita com a intenção de prever o quanto do fósforo presente no fosfato natural tem uma

tendência a se tornar solúvel em CNA, após o ataque com ácido forte. No caso da rocha Egito, a solubilidade é cinco vezes maior em relação a rocha da Serra do Salitre.

6.2. Teste industrial

A granulometria da rocha antes do processo de moagem pode justificar ou não a sua utilização. Algumas rochas podem apresentar dificuldades no escoamento ou partículas demasiadamente grandes fazendo com que o processo de moagem se torne mais custoso. Na Figura 2, é possível comparar a granulometria da rocha Egito e da Serra do Salitre antes do processo de moagem.

Figura 2 - Granulometria rocha Egito e Salitre antes da moagem



Fonte: Autor, 2023

Antes do processo de moagem a porcentagem de grãos passante na malha 200# para a rocha Egito varia em sua maioria entre 12 e 15%, essa porcentagem para a rocha da Serra do Salitre fica entre 36 e 50% passante (Figura 2). Diante dessas condições, há uma tendência de que o processo de moagem para a rocha Egito seja mais custoso, visto que demandará mais energia e mais tempo para atingir a granulometria apropriada para o processo de acidulação.

A granulometria da rocha bruta da Serra do Salitre é notavelmente superior à da rocha Egito, o que impacta diretamente na moagem do produto. O moinho Bradley utilizado para os testes tem um custo médio de operação de 105,15 R\$/h (Dados históricos da planta de superfosfato em Santa Lúzia do Norte). Comparando os valores de produtividade obtidos para os dois tipos de rocha; salitre e Egito, pode-se observar um ganho de R\$ 411R\$/ton, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Cálculo do custo de moagem para cada tipo de rocha

Rocha	USD/ton*	R\$/ton	Produtividade	Custo Moagem (R\$/ton)	Moagem + Rocha (R\$/ton)
Egito	280	1400	3,3	32	1432
Salitre	200	1000	5,1	21	1021

*USD = 5,05 BRL

Ambas as produções apontadas ocorreram com média de 90% passante na malha 200#, mas exclusivamente para a rocha da Serra do Salitre houve dificuldade na operação do equipamento por conta da granulometria da rocha bruta. O baixo tamanho da partícula resultou no arraste em excesso da carga alimentada ao moinho e isto fez com que o equipamento trabalhasse com baixa carga nos pêndulos, gerando uma operação insegura em nível de longevidade do equipamento. Além disso, a rocha Salitre apresentou uma tendência em aglomerar nas paredes do silo de rocha bruta. Diversos ajustes foram realizados para reter a rocha no interior do equipamento e melhorar o escoamento, porém sem correção definitiva.

Para entender melhor o problema da fluidez da rocha fosfática de origem ígnea foi utilizado a relação de Hausner. A relação de Hausner estabelece um número que indica a fluidez de um pó/granulado, relacionando sua densidade livre e compactada. Essa relação parte do princípio de que partículas com fortes relações intermoleculares têm maior dificuldade de alcançar a densidade máxima com apenas a gravidade, impedindo a devida fluidez. Logo, um sólido particulado com boa fluidez tende a apresentar baixa diferença entre as densidades livre e compactada (Fitzpatrick, 2013).

A Tabela 3 descreve o tipo de fluxo para determinada taxa de Hausner.

Tabela 3 - Legenda para o número de Hausner

TIPO DE FLUXO	TAXA DE HAUSNER
Excelente	<11%
Bom	11%-18%
Razoável	18%-25%
Passável	25%-34%
Ruim	34%-45%
Muito ruim	45%-59%
Aprox. sem fluxo	>59%

Fonte: Fitzpatrick, 2013

Na Tabela 4 está exposto os valores de densidade livre, densidade compactada e os resultados da taxa de Hausner para cada rocha. O cálculo para Hausner é feito

dividindo-se a coluna densidade compactada pela coluna densidade livre e, posteriormente, subtraído um do resultado.

Tabela 4 - Dados para obtenção da taxa de Hausner.

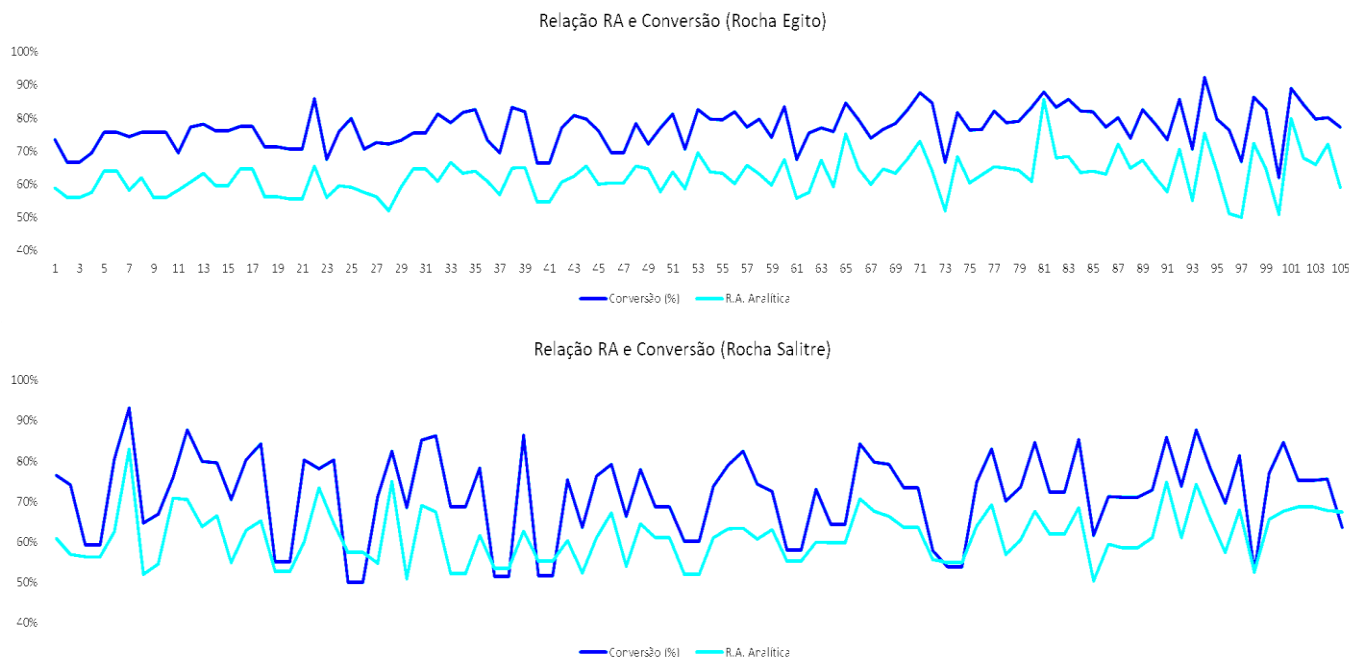
ROCHA SERRA DO SALITRE				ROCHA EGITO			
Dens. Livre	Dens. Comp.	Hausner	Legenda	Dens. Livre	Dens. Comp.	Hausner	Legenda
815,24	950,29	17%	Bom	700,15	748,42	7%	Excelente
806,84	955,82	18%	Razoável	704,68	747,77	6%	Excelente
810,44	959,71	18%	Razoável	699,40	901,61	29%	Passável
805,00	949,63	18%	Bom	697,81	911,58	31%	Passável
843,78	981,98	16%	Bom	714,74	863,01	21%	Razoável
809,22	968,15	20%	Razoável	691,12	842,89	22%	Razoável
846,19	989,23	17%	Bom	727,73	841,33	16%	Bom
815,63	979,56	20%	Razoável	708,32	891,25	26%	Passável
843,90	1036,49	23%	Razoável	713,48	909,37	27%	Passável
819,52	995,47	21%	Razoável	732,57	861,27	18%	Bom
818,86	1001,36	22%	Razoável	725,41	896,31	24%	Razoável
817,22	998,36	22%	Razoável	730,00	879,99	21%	Razoável
822,31	998,44	21%	Razoável	712,25	918,89	29%	Passável
819,72	996,24	22%	Razoável	703,21	900,02	28%	Passável
822,37	999,11	21%	Razoável	729,44	898,32	23%	Razoável
842,58	992,53	18%	Bom	719,56	903,47	26%	Passável
808,30	1019,62	26%	Passável	754,47	881,24	17%	Bom
862,44	1008,60	17%	Bom	721,18	901,12	25%	Razoável
802,21	1006,38	25%	Passável	712,55	846,48	19%	Razoável
823,65	998,74	21%	Razoável	717,01	857,25	20%	Razoável
819,63	1005,49	23%	Razoável	723,56	863,91	19%	Razoável
819,11	1007,56	23%	Razoável	710,54	851,23	20%	Razoável

Através da Tabela 4 é possível identificar que para a rocha Salitre não há nenhuma faixa que se apresente como escoamento classificado como excelente pela taxa de Hausner. Por outro lado, para a rocha Egito, 9% das faixas analisadas apresentam essa classificação. Essa faixa de grãos de escoamento excelente dificulta a aglomeração no material nas paredes do silo, pois age como um agente desintegrante no montante geral.

A acidulação em escala industrial confirmou o que havia sido demonstrado em laboratório, que a razão de acidulação é diretamente proporcional a conversão (Figura 3). Entre os principais parâmetros de controle, a RA é o mais importante no processo de acidulação, por relacionar vazões de ácido e rocha fosfática, as matérias-primas principais na fabricação dos superfosfatos. A razão de acidulação agrega P_2O_5 ao produto e é calculado dividindo a massa de ácido sulfúrico pela massa de rocha fosfática seca.

A conversão é a porcentagem do quanto do fósforo total presente na rocha se tornou solúvel após o ataque com o ácido sulfúrico. É obtida dividindo o teor de fósforo solúvel pelo fósforo total presente na rocha fosfática. Os resultados da relação entre a RA e conversão, para ambas as rochas, estão apresentados na Figura 3

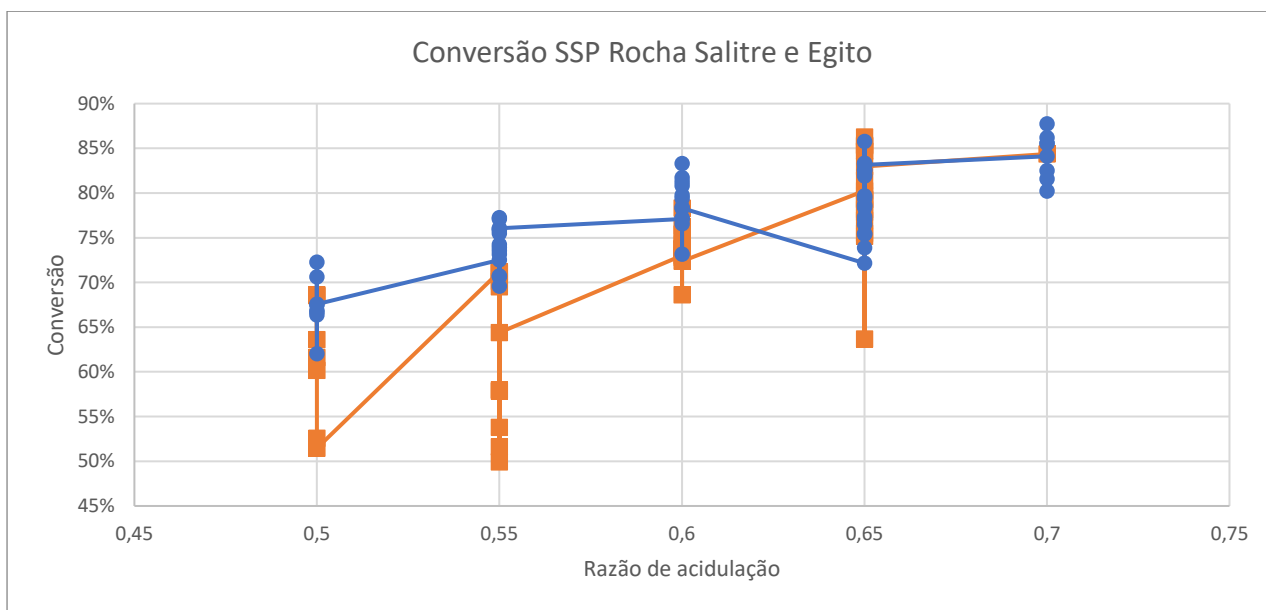
Figura 3 - Relação entre Razão de acidulação e conversão



Essa proporcionalidade é melhor definida no caso da rocha Egito, pois para a rocha Salitre há alguns pontos que fogem do padrão, como pode ser visto no gráfico da Figura 3. De posse desses dados, é possível considerar a rocha sedimentar em questão como estável e ausente de variações de causa especial.

Os mesmos dados utilizados para montar o gráfico da Figura 3 foram plotados em um gráfico de dispersão com pontos ligados (Figura 4) e através dele foi possível observar que, para uma mesma razão de acidulação, a rocha fosfática Egito converte mais fósforo insolúvel em fósforo solúvel em Citrato neutro de Amônio, ou seja, a rocha nacional apresenta menor rendimento.

Figura 4 - Gráfico dispersão conversão e RA (Rocha Salitre e Egito)



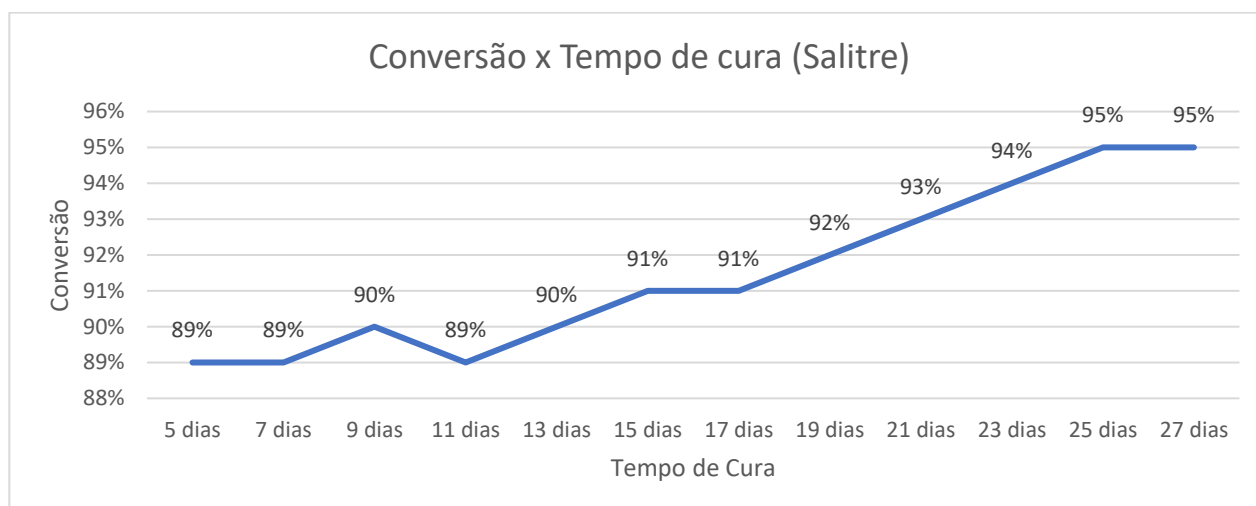
6.3. Teste de bancada

No teste de cura bancada, a rocha Egito apresentou um rendimento em conversão de 94% em 5 dias, enquanto o rendimento para a rocha nacional foi de apenas 89% (Tabela 5). As análises para a rocha Salitre foram continuadas até que fosse atingida também uma conversão de 94%, visto que pela acidez livre após o quinto dia ainda havia possibilidade para conversão. Os resultados podem ser visualizados no gráfico da Figura 5. A rocha da serra do salitre se mostrou capaz de atingir altos valores de conversão, no entanto demanda um tempo de reação maior quando comparado a rocha do Egito.

Tabela 5 - Teste de acidulação em bancada para rocha Egito e Salitre

Rocha Salitre R.A 0,60					
Data	P ₂ O ₅ Total(%)	P ₂ O ₅ CNA(%)	Conversão(%)	Umidade(%)	Acidez(%)
Dia 0	17,4	13,4	77%	14,2	13,6
Dia 1	17,5	14,5	83%	12,3	12,7
Dia 2	18,3	16,0	87%	10,8	8,5
Dia 3	18,9	16,6	88%	10,9	8,2
Dia 4	18,5	16,5	89%	9,4	7,3
Rocha Egito R.A 0,60					
Data	P ₂ O ₅ Total(%)	P ₂ O ₅ CNA(%)	Conversão(%)	Umidade(%)	Acidez(%)
Dia 0	15,8	13,8	87%	14,9	9,4
Dia 1	15,3	13,6	89%	14,8	8,7
Dia 2	15,3	14,0	92%	13,4	7,0
Dia 3	15,5	14,4	93%	11,6	6,5
Dia 4	16,5	15,6	94%	9,4	5,2

Figura 5 - Tempo de cura para que a rocha Salitre atinja 94% de conversão



Esse resultado pode ser vinculado à baixa reatividade da rocha nacional, fazendo com que a difusividade do ácido na partícula da rocha seja demasiadamente lenta. Para produção em larga escala, a rocha nacional torna-se inviável, visto que demanda grandes estoques e equipamentos elaborados para movimentar pilhas grandes.

A rocha Egito apresentou um rendimento em conversão de 94% em 5 dias, enquanto o rendimento para a rocha nacional foi de apenas 89%. As análises para a rocha Salitre foram continuadas até que atingisse também 94% de conversão, visto que pela acidez livre após o quinto dia ainda havia possibilidade para conversão.

7. Conclusão

A partir dos dados apresentados, foi possível observar resultados promissores relativos ao processo de acidulação para ambos os tipos de rocha. Para a rocha Egito, o uso de 575 rpm no separador do moinho, associado com uma amperagem de 270A no equipamento foram as melhores condições no processo, não apresentando ruídos característicos de moinho operando em vazio. Desse modo, gerando menor impacto frente à rotina produtiva, vale salientar que no caso da rocha Egito a faixa de trabalho, tanto da rotação do separador, quanto da amperagem é bem maior do que a da Salitre, que por sua vez, é bastante limitada. Os testes de produtividade de moagem da rocha do Salitre utilizando apenas um moinho apresentou uma economia de 2,88 R\$/ton, quando comparado com os custos de moagem da rocha Egito. No entanto, por ser menos reativa que a rocha sedimentar, a rocha da Serra do Salitre apresenta baixa conversão e demanda cuidados operacionais e procedimentos descartados para a rocha Egito por apresentar certa estabilidade em seu processamento. Para aplicação diretamente no solo, a rocha Egito apresenta a vantagem de melhor se fixar no solo devido aos maiores teores de óxidos de ferro e alumínio, evitando lixiviação. Esse resultado é devido a diferença na cinética da reação das duas rochas. A rocha Serra do Salitre possui uma velocidade de reação inferior à rocha Egito, fazendo com que a fase líquida da reação seja mais longa, gerando dificuldades nos testes de acidulação em escala industrial. A realização da dosagem ideal de ácido e água foi limitada pelas condições de mistura e tempo de residência na correia de reação, pois, ao realizar a dosagem ideal, a reação se prolonga e resulta na geração de uma mistura sólido-líquido ao final da correia. De modo geral, a utilização dos dois tipos de rochas apresenta particularidades inerentes a sua origem, fazendo com que a escolha para utilização seja alicerçada nas necessidades do processo e validadas mediante testes e estudos preliminares.

8. Referências

ALBUQUERQUE, G.A.S.C.; AZAMBUJA, R.S.L.; LINS, F.A.F. Rochas e minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005.

BANCO DE DADOS DE MINERAIS AO MICROSCÓPIO. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/minmicro/index.htm>, Acessado em 13/12/2022

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA) E CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (CNA). PIB do agronegócio brasileiro de 1996 a 2021. Disponível em:

< <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx> >. Acessado em 28/03/2022

CHIOSSI, N. J. (2008). Propriedades E Classificação Das Rochas. Geologia de Engenharia, cap 3 , pg 28.

COLEÇÃO DE LEIS DO BRASIL. Congresso. Câmara dos Deputados. Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Regulamenta a Lei n. 6894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei n. 6934, de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e pelo Decreto-Lei n. 1899, de 1981, que institui taxas relativas às atividades do Ministério da Agricultura. Brasília, DF, 18 fev. 1982. v. 2, p. 152.

CUNHA, L. gonzaga sreeldin. (2017). Cenários e desafios da indústria de fertilizantes. 63. <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20598/1/CenáriosDesafiosIndústria.pdf>

FITZPATRICK, J.J., Powder properties in food production systems. In Handbook of Food Powders. (editors: Bhesh Bhandari, Nidhi Bansal, Min Zhang, Pierre Schuck), Woodhead Publishing, 2013.

GODOFREDO, P., Vitti, C., Mariano, E., Costa, H. T., & Fallas, R. (2011). “Fertilizantes fosfatados: obtenção, características, físicas e química, ação fertilizante e emprego ”.

HEDLEY, M. J., Bolan, N. S., & Braithwaite, A. C. (1988). Single superphosphate-reactive phosphate rock mixtures. 2. The effect of phosphate rock type and denning time on the amounts of acidulated and extractable phosphate. Fertilizer Research, 16(2), 179–194. <https://doi.org/10.1007/BF01049773>

HUGHES, B. C. (2015). TRACE : Tennessee Research and Creative Exchange Complexes and Frameworks.

ISHERWOOD, K.F. Mineral Fertilizer Use and the Environment. Revised Edition. Paris: International Fertilizer Industry Association - IFA, tradução: Associação Nacional para a Difusão de Adubos – ANDA. 63p. 2000.

KLAIC, R., Plotegher, F., Ribeiro, C., Zangirolami, T. C., & Farinas, C. S. (2017). A novel combined mechanical-biological approach to improve rock phosphate solubilization. *International Journal of Mineral Processing*, 161, 50–58.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.02.009>

KULAIF, Y. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. Rio de Janeiro: CETEM, 1999. 244 p.

LUZ, A. B. DA. Tratamento de minérios. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004

NORTH, P., Zealand, N., & Kingdom, U. (1987). Factors affecting chemical composition. *Fertilizer Research*, 13, 223–239.

PADILHA, C. S. UNIFORMIDADE DE APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS. UFSC. 2005. Pg 19.

PORTO, F. G. M., Finzer, J. R. D., & Silva, R. M. (n.d.). ENEMP 2017.

REETZ JUNIOR, H. F. Fertilizers and their Efficient Use. Paris: IFA, 2016. 114p.

RIBEIRO, S. A. (2010). TECNOLOGIA de SUPERFOSFATOS. 1–50.

SANTOS, M. G. (2018). Caracterização da Rocha Fosfática de Angico dos Dias (BA) Visando a Recuperação de Cério, Lantânio e Neodímio. 153.

SCHUELER, T. A., Dourado, M. de L., & Rizzo, A. C. de L. (2019). Série Tecnologia Mineral: Processos biotecnológicos para a solubilização de rochas fosfáticas – O estado da arte.

SOUSA, P. V. C. Diferenciação de materiais fosfáticos fertilizantes agrícolas por espectroscopia no infravermelho. Ananindeua, PA: UFPA, 2018. 69p