

OBTENÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO DE ALTA PUREZA A PARTIR DE CALCINADO DE OSSOS BOVINOS

C.M.S. dos Santos¹, P. C. Bastos², S.D.F. Rocha³

^{1,3} Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG. ¹ email: carolinaeq@yahoo.com.br; ³
sdrocha@demin.ufmg.br

² Departamento de Engenharia de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG. email: patchbastos@yahoo.com.br

RESUMO

O ácido fosfórico é um importante produto químico que apresenta aplicações em diversas tecnologias químicas, destacando-se na produção de fertilizantes. Esse produto é obtido convencionalmente a partir da solubilização de rochas fosfáticas em solução de ácido sulfúrico, processo complexo devido à diversidade de impurezas presentes no minério. O presente trabalho apresenta o osso bovino como nova alternativa de matéria-prima, rica em fosfato, para a síntese de ácido fosfórico. A produção e a viabilidade dos dois processos são analisadas no Brasil e o novo processo apresentado se baseia na utilização do calcinado de osso como matéria-prima. Os resultados mostram o desempenho e a importância das variáveis estudadas na lixiviação, além da possibilidade de utilização de uma matéria-prima alternativa e necessidade de otimização do processo, visto que os níveis de extração de fósforo obtidos foram de até 93%.

PALAVRAS-CHAVE: ácido fosfórico; calcinado de osso bovino, fertilizantes

1. INTRODUÇÃO

O ácido fosfórico é um importante intermediário químico utilizado, principalmente, na produção de fertilizantes e em áreas de tecnologia química, como a produção de ração animal, produtos organofosforados, farmacêuticos, detergentes, além de alimentícios - que requerem alto teor de pureza.

O processo convencional de produção de ácido fosfórico é o dihidrato, que consiste na solubilização de concentrado de rocha fosfática pela adição de ácido fosfórico e sulfúrico sob condições brandas - temperatura entre 70 e 80 °C e concentração de ácidos de 30% de ácido fosfórico na fase líquida da polpa reacional (ABU-EISHAH & ABU-JABAL, 2000; ROCHA & CIMINELLI, 1995). Após essa etapa, é necessário realizar a concentração e a purificação do produto, a qual é requerida, principalmente, para aplicação na indústria alimentícia, sendo que o processo mais empregado é a extração líquido-líquido (INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2004).

A disponibilidade de rocha fosfática no Brasil é afetada pela limitação das reservas brasileiras, as quais correspondem a uma pequena parcela das reservas mundiais. As rochas fosfáticas nacionais apresentam baixa reatividade e maior conteúdo de impurezas, quando comparadas com as importadas, o que requer constante aprimoramento dos processos industriais (INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2004). Além disso, o minério - em sua maioria pertencente ao grupo da apatita $\text{Ca}_5(\text{F,Cl,OH})(\text{PO}_4)_3$ - apresenta baixo teor de P_2O_5 , variando entre 6 e 21% (SOUZA, 2001).

A importância econômica do ácido fosfórico para o desenvolvimento de um país é indiscutível; portanto, é essencial estimular sua produção, o que pode ser auxiliado pela utilização de fontes alternativas de fosfatos. Dessa maneira, é possível preservar recursos minerais primordiais, que poderão ser utilizados de forma mais racional.

É nesse contexto que surge o osso bovino, representado pelo carvão - produzido pela calcinação de ossos moídos em temperaturas compreendidas entre 600 e 900°C por cerca de oito horas em atmosfera com concentração limitada de oxigênio - e pela farinha do osso calcinada - produzido em temperatura superior e atmosfera rica em oxigênio. Esses materiais são ricos em fosfato tricálcio e com baixo teor de carbono. O carvão e o calcinado de osso bovino se destacam pelo baixo teor de impurezas e elevada concentração de fósforo em relação às rochas fosfáticas nacionais, aproximadamente 35 e 40 % de P_2O_5 , respectivamente, o que os tornam interessantes fontes de fosfato para a obtenção de ácido fosfórico de pureza elevada.

O Brasil está entre os maiores produtores de carne bovina do mundo e, apenas no primeiro semestre de 2010, foram abatidas cerca de 14,7 milhões de cabeças de gado, gerando um total de aproximadamente 3,5 toneladas de carcaças (IBGE, 2010). O grande volume de ossos gerados é que possibilita a síntese de produtos fosfáticos a partir dos ossos.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo é avaliar a solubilização de materiais provenientes de ossos bovinos (carvão de ossos e calcinado) visando à obtenção do ácido fosfórico de alta pureza em condições semelhantes ao processo dihidrato.

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização

As amostras de carvão e calcinado de osso bovino utilizadas foram fornecidas pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil (Maringá- PR) e submetidas à caracterização física - análise granulométrica - e química - análise gravimétrica de fósforo - para estabelecimento dos parâmetros de avaliação do processo de solubilização.

3.2. Solubilização

O processo de solubilização é realizado em um reator em batelada sob agitação de 900RPM, sendo fundamentada no processo dihidrato, mostrado pela reação 1.



3.2.1. Solubilização do carvão e do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico

A reação é realizada nas seguintes condições: concentração de sólidos (calcinado) de 3,3% na polpa e temperatura de 75°C. Os parâmetros avaliados são o teor de ácido sulfúrico em excesso (10 e 100%) e o tempo de reação de 1, 2, 3 e 4 horas.

3.2.2. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino I

Nesta etapa, são consideradas as condições reacionais do processo dihidrato apenas para o calcinado de osso bovino: 30% de ácido fosfórico (65% p/p) na fase líquida da polpa reacional, sendo a temperatura avaliada. O planejamento fatorial (2^n) é realizado para avaliar os efeitos das seguintes variáveis: temperatura (70 e 80 °C); tempo (30 e 60 minutos); porcentagem de calcinado na polpa (5 e 10%); e excesso de ácido sulfúrico (10 e 20%) - avaliando o erro experimental no ponto central.

3.2.3. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino II

As condições de reação são as consideradas na solubilização anterior. As variáveis analisadas são: granulometria - três faixas: (1) 38-212µm, (2) 212-425µm e (3) 425- 850µm; tempo (30, 60, 90 e 120 minutos) e excesso de ácido sulfúrico (10, 15 e 20%).

3.2.4. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino III

As condições de reação são as consideradas na solubilização I para partículas de granulometria entre 212 e 425µm, sendo os parâmetros avaliados: excesso de ácido sulfúrico (2,5 e 5,0%); e tempo (30, 60, 90 e 120 minutos).

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização

A distribuição granulométrica do carvão e do calcinado de osso bovino revela que os materiais apresentam diferentes distribuições granulométricas, como mostrado pela figura 1.a e 1.b, respectivamente.

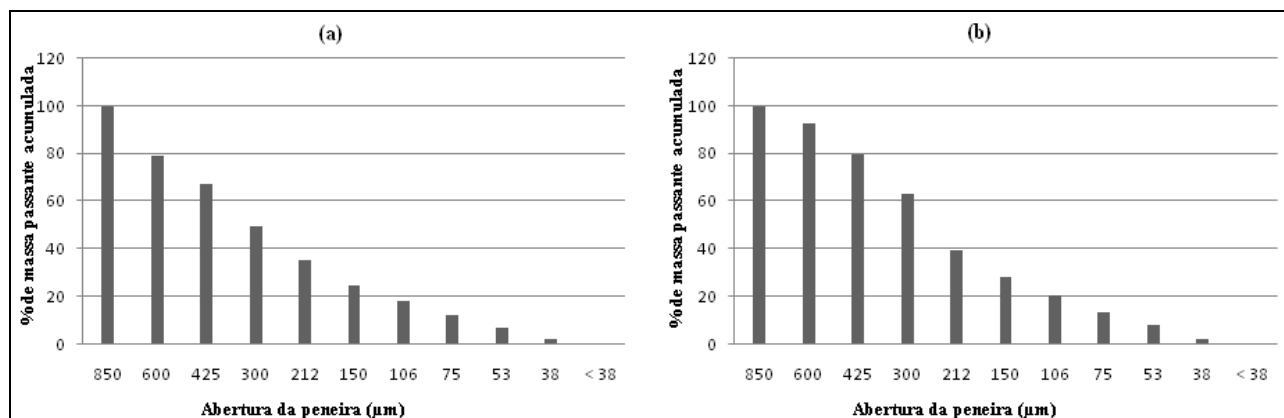


Figura 1.a. Distribuição granulométrica do carvão de osso bovino; b. Distribuição granulométrica do calcinado de osso bovino.

Adicionalmente, os resultados da análise quantitativa de fósforo evidenciam o elevado teor de fósforo no carvão e no calcinado de osso bovino, respectivamente: 33,19 e 42,98% de P_2O_5 . Sendo assim, o calcinado se destaca por quantidade de fósforo, aproximadamente, 30% maior que no carvão.

4.2. Solubilização

4.2.1. Solubilização do carvão e do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico

As curvas de percentual de solubilização do fósforo com o tempo, para o carvão de osso e o calcinado, estão apresentadas nas figuras 2.a e b, respectivamente. Observa-se que a reação se estabiliza a partir da primeira hora, o que pode estar relacionado à precipitação do gesso na superfície da partícula, impedindo a continuidade da reação. Para um excesso de ácido sulfúrico maior (100%), apenas um pequeno aumento na extração foi observado. Além disso, a solubilização dos dois materiais apresentou níveis similares e como o calcinado apresenta um teor de fósforo significativamente (30%) superior ao do carvão, os experimentos foram direcionados ao calcinado.

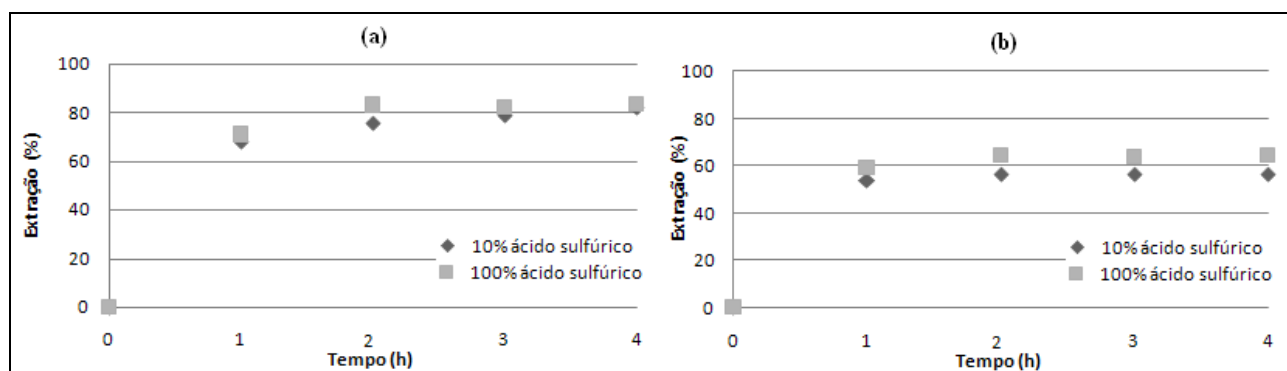


Figura 2. Extração do fósforo com H_2SO_4 em função do tempo a partir de (a) carvão de osso bovino e (b) calcinado de osso bovino.

4.2.2. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino I

A solubilização do calcinado com mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico apresentou os seguintes resultados dos percentuais de extração, como mostrado pela a tabela I.

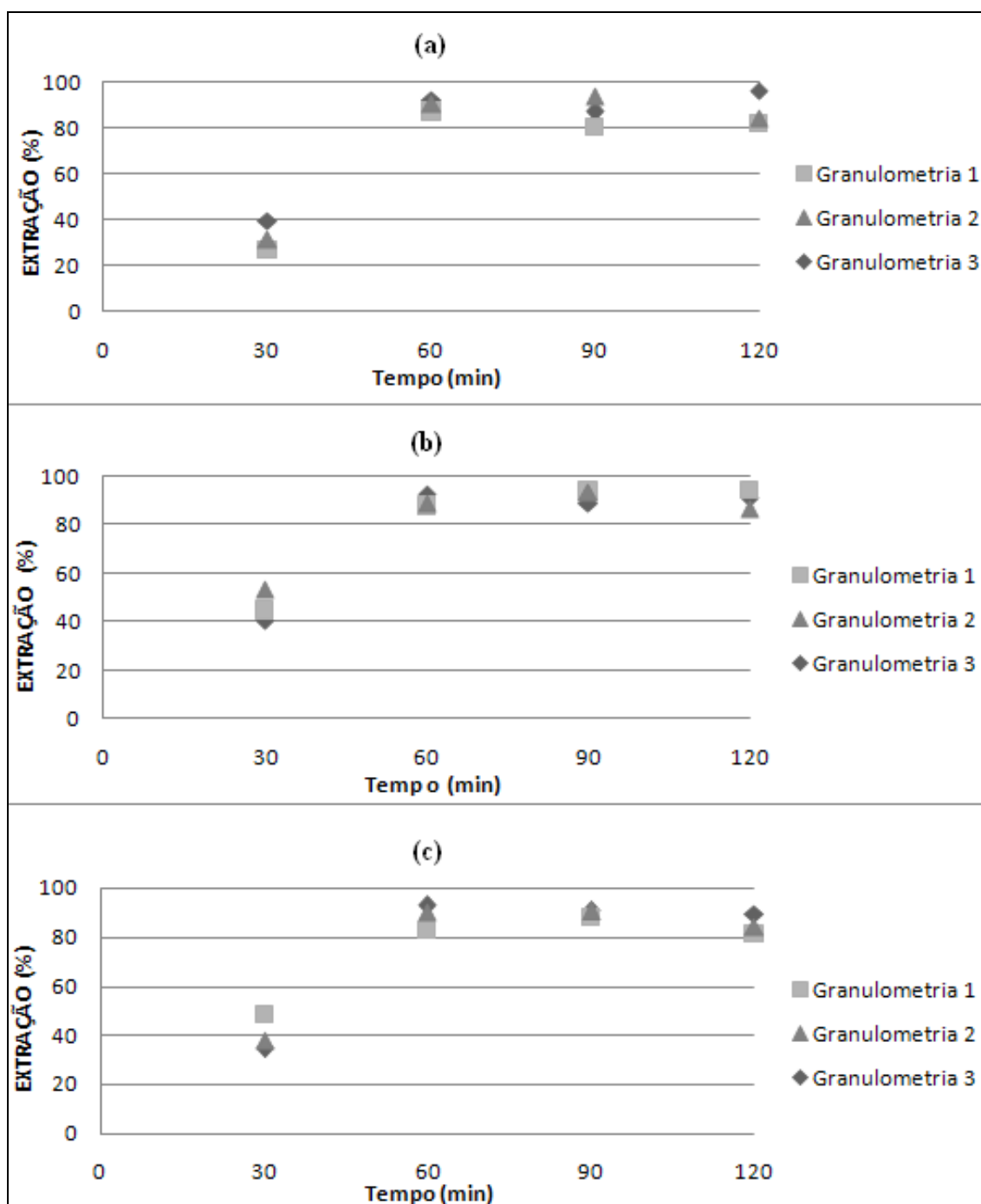
Tabela I. Percentual de extração de cada experimento obtido em planejamento fatorial 2^5 com avaliação do erro experimental no ponto central.

Experimento	T (°C)	t (min)	Calcinado (%)	% H₂SO₄	Extração (%)
1	70	30	5	10	58,8
2	70	30	5	20	86,6
3	70	30	10	10	65,6
4	70	30	10	20	62,5
5	70	60	5	10	91,1
6	70	60	5	20	34,4
7	70	60	10	10	74,2
8	70	60	10	20	63,7
9	80	30	5	10	75,9
1	80	30	5	20	43,2
11	80	30	10	10	66,4
12	80	30	10	20	65,6
13	80	60	5	10	60,4
14	80	60	5	20	54,7
15	80	60	10	10	74,0
16	80	60	10	20	93,2
17	77,5	45	7,5	15	45,2
18	77,5	45	7,5	15	48,9
19	77,5	45	7,5	15	39,0
20	77,5	45	7,5	15	45,3

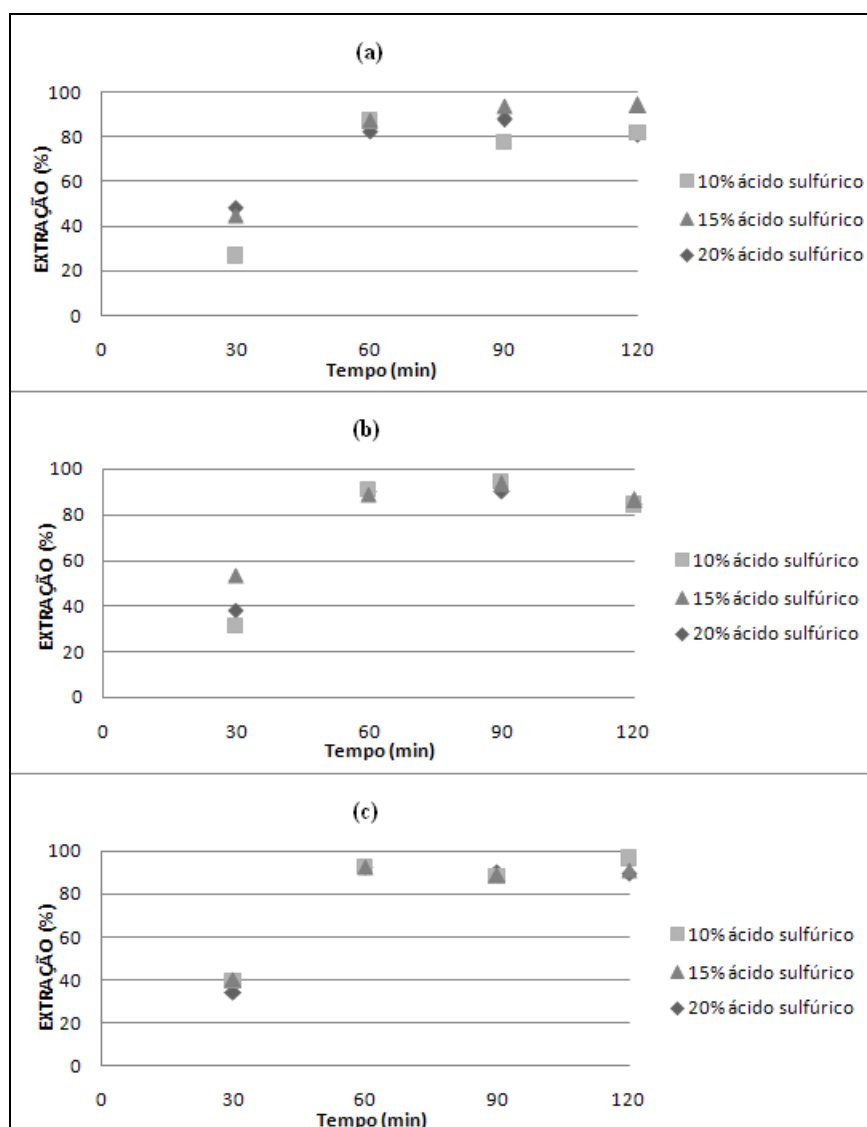
De acordo com a análise de variância (ANOVA) dos valores obtidos de extração a um nível de significância de 5%, apenas a temperatura, entre 70 e 80°C, não é uma variável com influência significativa na extração. Pelo teste de normalidade de Anderson-Darling, os dados provam serem normais e mostra a homocedasticidade dos resíduos, validando a análise de variância. Além disso, seguindo o planejamento de experimentos realizado, a otimização da resposta para as condições avaliadas é obtida, considerando-se o mínimo de extração de fósforo igual a 70% e o alvo de 95%, correspondendo a 88,8% em condições de temperatura igual a 80°C, tempo de 60 minutos, percentual de calcinado (na polpa) de 10% e excesso de ácido sulfúrico de 20%.

4.2.3. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino II

Para melhorar as condições reacionais é necessário aumentar a porcentagem de calcinado na polpa (para 20%), diminuir o excesso de ácido sulfúrico e avaliar a granulometria. Os valores experimentais obtidos mostram a extração obtida, apresentados pelas figuras 3 e 4.



Figuras 3. Gráficos de extração de fósforo em função do tempo com porcentagem de excesso de ácido sulfúrico de (a) 10%, (b) 15% e (c) 20%; para amostras de calcinado com granulometria 1 (38-212 μ m), 2 (212-425 μ m) e 3 (425-850 μ m).



Figuras 4. Gráficos de extração de fósforo em função do tempo com amostras de calcinado de (a) granulometria 1 (38-212µm); (b) granulometria 2 (212-425µm); e (c) granulometria 3(425-815µm); para porcentagens de excesso de ácido sulfúrico de 10, 15 e 20%.

Nas condições utilizadas, os gráficos mostram a estabilização da extração em torno de 90% a partir de uma hora, o que significa um resultado surpreendente, visto que a quantidade de calcinado na polpa está maior (20%). Além disso, os valores utilizados de excesso de ácido sulfúrico e as faixas granulométricas analisadas não influenciam a cinética de reação, sendo assim, as partículas apresentam comportamento homogêneo e deve ser avaliada a diminuição da quantidade de ácido sulfúrico a ser adicionada.

4.2.3. Solubilização em condições do processo dihidrato do calcinado de osso bovino III

Os resultados mostram que os valores de extração de fósforo para 2,5 e 5,0 % de excesso de ácido sulfúrico são muito próximos; sendo, assim, possível minimizar a quantidade desse ácido e obter uma extração de 85%, valor significativo, como verificado pelos dados apresentados na figura 5.

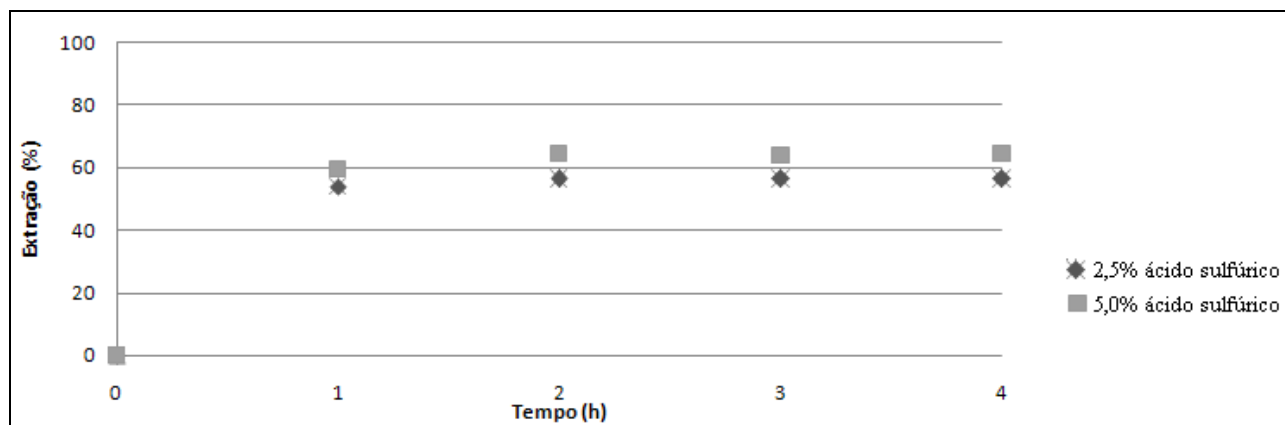


Figura 5. Gráfico de extração de fósforo em função do tempo para baixos percentuais de excesso de ácido sulfúrico.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram a possibilidade de síntese de ácido fosfórico, a partir dos finos de carvão e de calcinado de osso bovino. O calcinado foi o material escolhido para prosseguir o estudo do processo de lixiviação, devido às vantagens apresentadas.

Os experimentos realizados com o calcinado apresentaram valores de extração de fósforo significativos e objetivaram determinar as condições adequadas para a proposição das condições adequadas para realização da lixiviação, as quais são: temperatura de 70°C – menor valor da faixa adequada para o processo dihidrato; tempo de 1,0 hora – período apresentado como mínimo de estabilização da extração; granulometria entre 38 e 850µm – visto que não houve interferência do tamanho de partículas nessa faixa; percentual de calcinado na polpa de 20% - máximo avaliado; e excesso de ácido sulfúrico de 2,5%. Nessas condições, é possível realizar uma extração de 85%, valor que pode ser otimizado em trabalhos futuros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-EISHAH, S.I., ABU-JABAL, N.M.; Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process. *Chemical Engineering Journal*, n.81, 2001
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da Produção Pecuária. Indicadores IBGE. Setembro, 2010. p. 4-5.
- INDUSTRIAL CHEMISTRY. In: *Ullmann's Encyclopedia*. 7. ed. Wiley-VCH, 2004.
- ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T.; Effect of surfactants on calcium sulfate in phosphoric acid solutions. *Minerals and Metallurgical Processing*. August, 1995.
- SECKLER, M.M. Modelagem matemática de um reator em batelada para produção de ácido fosfórico via úmida. São Carlos, 1989. p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, 1989.
- SOUZA A. E., Fosfato, Balanço Mineral Brasileiro, DNPM, p.3, 2001.