



DIMENSIONAMENTO DE REATORES PARA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS

F. G. M. PORTO¹, J. R. D. FINZER², W. M. ROCHA³

¹ Universidade Federal de Uberlândia, PPGEQ- Doutorado em Engenharia Química

^{2,3} Universidade de Uberaba, PPGEQ – Mestrado Profissional Engenharia Química

RESUMO – O ácido fosfórico é um produto de extrema importância para a sociedade, onde está inserido no mercado alimentício, agrícola, farmacêutico e químico. Sua obtenção é dada por meio de rochas fosfáticas, que por meio da etapa de lixiviação do fósforo pelo ácido sulfúrico sendo este o solvente, é formado H_3PO_4 e $CaSO_4$. O presente estudo tem por objetivo apresentar uma metodologia de projetos de reatores para ácido fosfórico, com lixiviação de minérios fosfáticos, utilizando equações de conversão de P_2O_5 e ajustando modelo de *Michaelis-Menten*. O tipo de reator projetado para o processo foi o *CSTR*, onde se é possível alcançar a meta de conversão de (98,5 – 99,5 de P_2O_5), levando em consideração que o material do interior do reator se renova com 4 vezes e o tempo de residência que foi especificado através de modelagens encontrando um tempo de residência de 4 horas. As primeiras considerações geradas apresentam que o modelo *Michaelis-Menten* se adequa bem para o projeto de reatores *CSTR*, e que a metodologia aplicada é consistente e traz uma gama de informações quanto ao comportamento do fluido dentro do reator.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente uma das matérias-primas mais importantes no setor alimentício, agrícola, farmacêutico e químico é o ácido fosfórico, sua obtenção se deve pelo processamento da rocha fosfática cuja composição é simplificada por $Ca_3(PO_4)_2$. O presente artigo descreve uma metodologia para caracterização da cinética de reação e projeto de reatores heterogêneos para processamento de rocha fosfática e produção de ácido fosfórico.

Na engenharia química a cinética de uma reação necessita ser conhecida se o objetivo for projetar um reator em escala industrial (LEVENSPIEL, 1974). O presente estudo tem por objetivo apresentar uma metodologia de projetos de reatores para ácido fosfórico, com lixiviação de minérios fosfáticos.



2. REATORES QUÍMICOS

2.1 – Reatores de escoamento contínuo

Em um reator batelada, a conversão aumenta em função do tempo gasto no reator. Já para sistemas com escoamento contínuo, quanto maior o reator, mais tempo será gasto para que os reagentes escoem completamente através do meio reacional, e conseqüentemente maior tempo de residência. Assim, a conversão é uma função do volume do reator (FOGLER, 2009).

2.2 – Distribuição do Tempo de Residência (DTR)

É certo que as parcelas do fluido que escoam por trajetos diferentes no reator irão gastar tempos diferentes. A distribuição desses tempos para a corrente do fluido que deixa o recipiente é chamada de distribuição de idade de saída ou distribuição do tempo de residência do fluido (LEVENSPIEL, 1974).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Métodos

A rocha fosfática (Concentrado apatítico) de ensaio, é proveniente das operações de beneficiamento mineral de uma usina de concentração pertencente a uma mineradora localizada em Arraias – TO/Campos Belos – GO. Contém 30,6% de P_2O_5 e 39,5% de CaO. É composta por ~73% de apatita, ~19,8% resíduos insolúveis (RI) em HCl e o restante por óxidos de Fe, Al, Mg, Mn, Na e K. Além de umidade e materiais quantificados por perda ao fogo (H_2O molecular), teste esse realizado em forno mufla a $1000^\circ C$, esse material apresenta também uma granulometria fina, uma vez que apenas 0,2% do material fica retido em peneira de 100 malhas e 83,4% passante na de 325 malhas.

O ensaio foi realizado com a concentração de 40 g/L de fosfato contendo 26% de P_2O_5 e 35g/L de SO_4 , desta forma o fosfato é inserido em 500 mL de solução ácida. Essa solução é mantida sob agitação e aquecimento como parâmetros para curva de conversão pelo tempo, foram realizados ensaios nos tempos de 21 e 34 minutos.



Posteriormente, separa-se a polpa em um funil de Büchner a vácuo. Os sólidos separados são formados por gesso dihidrato, RI em HCl e apatita não reagida UR (*Unreacted Rock*). Esses sólidos são lavados com solução saturada de sulfato de cálcio e acetona com o objetivo de retirar todo P_2O_5 solúvel. Os sólidos insolúveis são secados em estufa a vácuo sob 35 mmHg na temperatura de 50°C por 60 minutos.

3.1.1 - Para análise de P_2O_5 total e solúvel em H_2O , segue as seguintes etapas:

a. Solução ácida (fosfórico + sulfúrico): Preparou-se 805 mL da solução ácida de fosfórico e sulfúrico, pesando-se 423 g de ácido fosfórico P.A (Puro para análise), 28,7g de ácido sulfúrico P.A e 548,3g de água destilada. A solução irá conter 26% de P_2O_5 , 35,5g/L (2,86%) de SO_4 e $\rho = 1,242$ g/cm³ (valores determinados em laboratório).

b. Solução saturada de sulfato de cálcio: Uma solução saturada de sulfato de cálcio é preparada adicionando 50 g do sal em 1000 mL de água, posteriormente a mistura e homogeneizada. O material sobrenadante deverá ser filtrado, onde o composto não dissolvido poderá ser utilizado para preparação de uma nova solução, caso seja necessário.

3.1.2 - Execução do ensaio:

Em béquer de 1000 mL, D = 100 mm, medir 500 mL da solução ácida; Aquecer até 70°C (Temperatura ideal para formação de gesso dihidrato) e manter agitação constante em 575 rpm (Velocidade determinada com testes práticos e pelo modelo de impulsor utilizado); Nestas condições, adicionar 40 g do fosfato (Apatita) e deixar agitar nos tempos de 21 e 34 minutos como citados anteriormente, onde obteremos uma curva de conversão pelo tempo; Filtrar e lavar com solução saturada de gesso, em seguida com acetona; Realizar então as análises necessárias para elaborar o gráfico X (Conversão) em função do tempo.

3.1.3 - Tratamento dos dados cinéticos e projeto de reator para ácido fosfórico:

a. Ajuste dos dados cinéticos: O ajuste dos resultados obtidos foi efetuado com uso do modelo de Michaelis-Menten, que relaciona os valores de conversão e tempo de reação (SILVA, 2000),



Equação (1):

$$X = \frac{a \cdot t}{b + t} \quad (1)$$

Sendo a e b são constantes empíricas, t o tempo de reação e X a conversão de P_2O_5 .

b. Projeto de reator de ácido fosfórico: Um dos fatores essenciais para o projeto de reatores é a determinação do tempo de residência, que pode ser efetuada através da Equação (2):

$$\tau = \frac{Q}{V} \quad (2)$$

Sendo: V é o volume de fluido no reator e Q é a vazão volumétrica de fluido reacional.

Baseando-se num processo contínuo, nem todo material permanece por um tempo igual ao tempo médio de residência. Uma parte considerável do material se mantém num tempo $t < \tau$. Portanto, torna-se necessário determinar a DTR que pode ser feito por meio de um traçador, ou seja, uma substância que não interfere na reação (inerte) e tem sua concentração observada com facilidade.

As Equações (3) e (4) permitem descrever o comportamento da DTR para reatores de tanque único e sistemas reacionais do tipo multe tanques (LEVENSPIEL, 2000):

$$E = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

Para um número N de reatores em série, com escoamento ideal, a DTR será:

$$E = \frac{1}{\tau i} \cdot \left(\frac{t}{\tau i}\right)^{N-1} \cdot \frac{1}{(N-1)!} \cdot e^{-\frac{t}{\tau i}} \quad (4)$$

Sendo: E, distribuição do tempo de residência; N, número de reatores; τi o tempo de residência médio, e; t, tempo genérico.

3.2 - Materiais

Agitador IKA, modelo RW 2 digital, com impulsor 4PBT-45, D = 50 mm; Chapa de Aquecimento Corning, modelo P420, P = 680 W; Bécker de 1L com diâmetro igual a 100 mm; Funil



de Büchnerr com diâmetro de 135 mm; Bomba de vácuo operando a 60 mmHg; Papel filtro faixa preta; Ácido fosfórico com 85% de H_3PO_4 (99,8% de pureza); Ácido sulfúrico com 98% de H_2SO_4 (99,5% de pureza); Sulfato de cálcio (solubilidade em água: 2,0 a 2,5 g/L; PM 172 g/mol e 99 % de pureza); Acetona.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos ensaios cinéticos, foi analisado P_2O_5 total em solução em água no gesso dihidrato produzido. A subtração do valor inicial de P_2O_5 com o valor encontrado ao final do processo dividido pelo P_2O_5 inicial quantificado na rocha, consiste no valor da conversão. Os resultados obtidos foram ajustados na equação de Michaelis-Menten linearizada apresentada na Figura 1. Após a determinação da cinética da reação, um modelo utilizando a DTR (Distribuição do Tempo de Residência) foi realizado para determinação do tempo de residência e transferência dos dados obtidos em batelada para um reator CSTR.

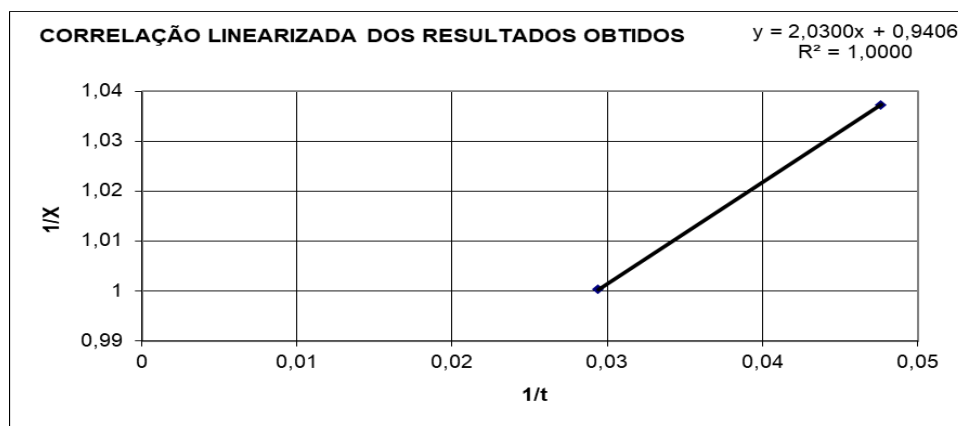


Figura 1 – Gráfico de correlação dos pontos obtidos com os testes cinéticos.

Da equação da reata ajustada são obtidos $a = 1,06315$ e $b = 2,15820$. Aplicando esses valores ao modelo de Michaelis-Mentem Equação (1), obtém-se a curva da Figura (2).

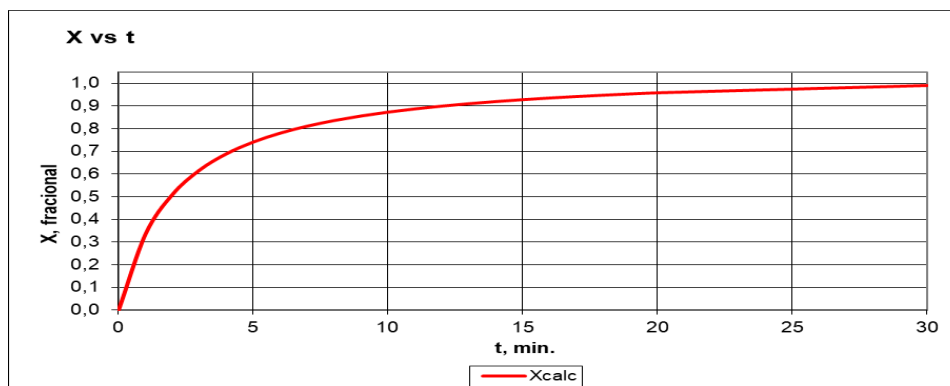


Figura 2 – Ajuste ao modelo de Michaelis-Mentem

Com os dados cinéticos obtidos na modelagem das Equações (3) e (4) é possível estimar a DTR para diversos arranjos de reatores, assim como os determinados para este projeto apresentados nas figuras 1 e 2.

Considerando uma alimentação de massa aleatória é sabido pela literatura que 37% de um material permanecerá como resíduo de processo dentro de um reator comum, obtendo uma taxa de solubilidade (Conversão) de 63%. Portanto no modelo selecionado para o projeto de reatores em series apenas 2% do material permanecera no tanque como resíduo de processo, assim tem-se uma taxa mínima de solubilização de 98%. (Levenspiel, 1974 descrito em Silva, 2000).

Para reatores do tipo monocuba (apenas um CSTR), as curvas da DTR apresentam decaimento constante. Isso representa que reatores únicos de tanque agitados tem alto padrão de *by pass* de material, e isso aumenta de acordo com a redução do tempo de residência que afeta diretamente na solubilização dos grãos de fosfato, pois parte da rocha é encaminhada ao *by pass* do reator logo após a alimentação.

Quando se projeta um arranjo com 2 ou mais reatores a tendência é que a perda de fosfato seja menor. Isso se deve ao aumento da taxa de conversão num sistema com 2 reatores em série, onde sensivelmente a curva de DTR é modificada.

A estimativa do tempo de residência do sistema reacional torna-se possível para conversões na faixa de 98,5-99,5% de P_2O_5 . As Tabelas 1 e 2 demonstram os modelos com as devidas taxas de solubilização apresentando a diferença do uso de apenas um reator, e a utilização de dois reatores em serie.



Considerando os dados cinéticos obtidos, o teor de sulfato do meio (SO_4) 35g/L a temperatura de 78°C, tendo que o material se renova 98% com 4 vezes o tempo médio de residência, a meta é alcançada com o tempo de 960 minutos em um arranjo de 2 reatores CSTR em série, aumentando a taxa de solubilização para 99,448 % utilizando dois reatores.

Tabela 1 - Cálculo do tempo de residência para reatores agitados em série (N)

Fosfato: FS-01		SO_4 : 35 g/l		t_{total} (min.):	120	N=	2
	P_2O_5 apatítico			Não convertido		Taxa de	
Tempo, t	Conversão	Inatacado	DTR	$(1-X).E.Dt$		Solubilização	
(min.)	X	1 - X	E	intervalo	acumulado	%	
0	0	1	0				
960	1	0	0	0	0,00552	99,448	
1020	1	0	0	0	0,00552	99,448	
1080	1	0	0	0	0,00552	99,448	
1140	1	0	0	0	0,00552	99,448	
1280	1	0	0	0	0,00552	99,448	

Tabela 2 - Cálculo do tempo de residência para reatores agitados em série (N)

Fosfato: FS-01		SO_4 : 35 g/l		t_{total} (min.):	240	N=	1
	P_2O_5 apatítico			Não convertido		Taxa de	
Tempo, t	Conversão	Inatacado	DTR	$(1-X).E.Dt$		Solubilização	
(min.)	X	1 - X	E	intervalo	acumulado	%	
0	0	1	0,00415				
960	1	0	0,00006	0	0,01371	98,629	
1020	1	0	0,00005	0	0,01371	98,629	
1080	1	0	0,00004	0	0,01371	98,629	
1140	1	0	0,00002	0	0,01371	98,629	
1280	1	0	0,00417	0	0,01371	98,629	

Com os dados apresentados nas tabelas acima, observamos que o sistema com dois reatores (Tabela 1) em series tem uma maior taxa de solidificação, assim afirmamos que a taxa de conversão para esse sistema apresenta números melhores comparado ao de um reator (Tabela 2).

5. CONCLUSÃO

Para o reator industrial, dimensionou-se 2 tanques com diâmetro de 8 m e altura de 9,2 m. Os agitadores escolhidos foram do tipo hidrofólio, sendo 2 reatores em série com 3,2 m de diâmetro cada



tanque. O número de potência desse tipo de impelidor foi fator fundamental de escolha. Além disso, outros parâmetros como o número de bombeamento, vazão, velocidade periférica indicam um bom funcionamento desse equipamento.

Quanto aos ensaios cinéticos a metodologia aplicada possibilitou bons resultados, uma vez que simula o processo de obtenção do ácido fosfórico e possibilita a caracterização da cinética da reação. Porém, é imprescindível que os sistemas de agitação e aquecimento sejam verificados e adequados de forma que garantam os parâmetros determinados para realização dos ensaios, como a temperatura, teor de P_2O_5 e SO_4 e por fim transferência de massa no meio.

O modelo de Michaelis-Menten utilizado para ajustes dos dados cinéticos, mostrou ser muito versátil abordando 2 pontos principais, sendo a determinação da cinética de reação, o projeto do reator de ácido fosfórico, que a partir da adaptação dos resultados de conversão aliados aos modelos de distribuição de tempo de residência (DTR) em tanques agitados permitiu o cálculo do tempo de residência e conseqüentemente, do volume do reator.

Os resultados dessa modelagem indicaram que reatores em série apresentam uma maior solubilização de P_2O_5 nos fosfatos em geral, observando que os valores de DTR para esses modelos apresentou uma maior conversão. Logo para o fosfato de ensaio, 2 reatores em séries com volumes de $458,3 \text{ m}^3$ cada, serão suficientes para alcançar a meta proposta de 98,5 – 99,5% de conversão de P_2O_5 .

Apesar da gama de informações geradas nos ensaios em bancada, os mesmos ainda não são suficientes para assegurar a eficácia de um projeto industrial. Porém são fundamentais para os testes em escala piloto, que são o passo seguinte para caracterização de um reator.

6. REFERÊNCIAS

- FOGLER, H. S. **Engenharia das Reações Químicas**, 4º ed., Trad. de Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr. ; revisão técnica de Frederico W. Tavares Rio de Janeiro, LTC, 2013.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1974. 1v.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. de Sérgio Fuchs Calil e Pedro Maurício Büchler. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1974. 2v.
- SILVA, R.M. **Projeto de Reatores de Ácido Fosfórico**. Tecplan – Consultoria e Planejamento, 2000.
-