

## Análise sistêmica da especificação do GTSP

Marcos Ernesto de Almeida Castro Soares, Nilson José Fernandes

**Resumo:** O elemento fósforo desempenha papel fundamental no metabolismo das plantas. É amplamente utilizado como fertilizante. A solubilização de concentrados fosfáticos em ácido fosfórico e/ou superfosfatos (SSP ou TSP) são processos comuns na indústria de fertilizantes. As impurezas contidas nos concentrados fosfáticos exercem uma influência significativa no processamento dos fertilizantes, bem como na qualidade de produtos intermediários e finais. O objetivo deste trabalho foi analisar a influência de algumas das principais impurezas (ferro, alumínio e magnésio) na especificação do fertilizante GTSP. Foram realizados testes de bancada para cada etapa de processamento do fosfato. Na etapa de acidulação (TSP) a maior concentração de impurezas impactou na redução das conversões de  $P_2O_5$  CNA e no aumento dos teores de acidez residual fosfórica no produto. A análise da especificação do fertilizante granulado GTSP indicou um limite superior de impurezas (parâmetro MER) para o concentrado fosfático de 0,15.

**Palavras chave:** Impurezas, Especificação, Fertilizantes, Superfosfato Triplo Granulado (GTSP).

## Systemic analysis of GTSP specification

**Abstract:** The phosphorus element plays a key role in the metabolism of plants. It is widely used as fertilizer. The phosphate concentrate solubilization in phosphoric acid and/or superphosphates (SSP or TSP) is a common process in the fertilizer industry. The impurities contained in phosphate concentrate exert a significant influence on the processing of fertilizers as well as in the quality of intermediate and final products. The objective of this study was to analyze the influence of some of the main phosphate concentrate impurities (iron, aluminum and magnesium) in the specification of GTSP fertilizer. Bench tests were performed for each solubilization phosphate step. In the acidulation step (TSP) the highest impurities concentration caused a decrease in  $P_2O_5$  available conversion and an increase of phosphoric acid residual content in the product. The analysis of GTSP fertilizer specification indicate an upper limit of phosphate concentrate impurities (MER parameter) of 0.15.

**Key-words:** Impurities, Specification, Granular Triple Superphosphate (GTSP)

### 1. Introdução

Os fertilizantes são essenciais para a agricultura. As áreas de plantio, assim como outros recursos não renováveis, são limitadas. A sociedade atual sustenta a segurança alimentar da humanidade no aumento da produtividade agrícola. Reetz (2016) afirma que os fertilizantes são responsáveis por aproximadamente metade da produção mundial de alimentos.

O agronegócio é responsável por grande parcela do PIB em diversos países, os quais têm investido cada vez mais na eficiência agrônômica. Desta forma, o mercado de fertilizante está diretamente relacionado com as tecnologias de plantio, promovendo um significativo aumento de produtividade (AMA, 2015).

De acordo com a Associação dos Misturadores de Adubo do Brasil (AMA, 2015), “houve um significado aumento do consumo de fertilizantes na agricultura brasileira, nos últimos 20 anos”. A indústria de fertilizantes tem como uma de suas principais finalidades a adequação de nutrientes minerais para a nutrição vegetal. Os principais elementos presentes nos

fertilizantes são o Nitrogênio (N), o Fósforo (P) e o Potássio (K), também chamados de macronutrientes primários.

Em se tratando do elemento mineral fósforo, o mesmo é encontrado em jazidas de fosfatos naturais insolúveis, onde a fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) é o principal elemento presente. Após processos químicos de solubilização, o fósforo torna-se disponível para a absorção das plantas como nutriente.

Dentre os fertilizantes fosfatados mais utilizados no mundo está o GTSP (*granular triple superphosphate*). É proveniente do processo de granulação do TSP (*triple superphosphate*), que é o produto da reação entre o concentrado de fluorapatita e o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Tal reação promove a solubilização do elemento fósforo presente na fluorapatita, bem como de outros elementos indesejáveis (impurezas) também presentes no minério, os quais impactam diretamente na qualidade do produto final.

Visando uma máxima solubilização possível do fósforo (conversão), normalmente adiciona-se ácido fosfórico em excesso na reação do TSP, o que estabelece a presença de uma acidez residual indesejada ao produto (impacto em qualidade), pois aumenta os efeitos tixotrópicos dos fertilizantes (efeito de “empastamento”). A acidez residual normalmente é neutralizada com a adição de cal (ou calcário) na etapa de granulação do TSP, no entanto há limitações, pois este(s) material(is) reduz(em) os teores de fósforo no produto final, o que também é indesejado.

Diante deste conflito de interesses (conversão x impacto em qualidade), o objetivo deste trabalho foi, através de testes em bancada e cálculos estequiométricos, identificar um limite referencial de impurezas presentes no minério concentrado de fluorapatita para que seja possível alcançar uma especificação de 46% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponível (mínimo), 2,0% de acidez fosfórica residual (máximo) e 2,5% de umidade livre (máximo) no GTSP. Esta especificação é comumente aplicada na indústria de fertilizantes.

## 2. Referencial Teórico

A relação estequiométrica para a produção de TSP ( $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ) é chamada de razão de acidulação (RA), que é igual a 2, ou seja, são necessários 2 moles de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel, na forma de ácido fosfórico, para a solubilização de 1 mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  insolúvel na forma de concentrado de fluorapatita (apresentado a partir deste momento na forma simplificada de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). As equações estequiométricas para determinação da RA na produção de TSP são apresentadas nas equações 1 e 2 a seguir. O cálculo da RA pode ser verificado na Figura 3.

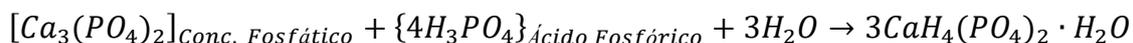


Figura 1 – Reação simplificada da produção do TSP

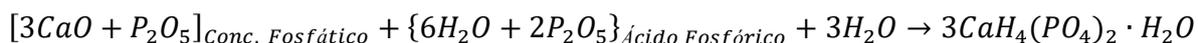


Figura 2 – Reação simplificada da produção do TSP com  $\text{P}_2\text{O}_5$  em evidência

$$RA = \frac{\{2\text{P}_2\text{O}_5\}_{\text{Ácido Fosfórico}}}{\{\text{P}_2\text{O}_5\}_{\text{Conc. Fosfático}}}$$

Figura 3 – Cálculo da Razão de Acidulação (RA) do TSP

A cinética de conversão do concentrado fosfático ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) em fosfato solúvel ( $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ) é determinada por diversos fatores, dentre eles o grau de pureza das fontes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (concentrado fosfático e ácido fosfórico). Pequenas quantidades de impurezas presentes nos concentrados de fluorapatita são capazes de provocar alterações significativas nos processos de produção de fertilizantes, o qual impacta diretamente na qualidade dos produtos finais.

Dentre as principais impurezas presentes no minério de fluorapatita destacam-se o ferro (Fe), alumínio (Al) e o magnésio (Mg). Estes metais são representados como simplificações na forma de óxidos (ex.:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ) porém, na realidade, eles poderiam ser óxidos, hidróxidos, silicatos e/ou outros compostos.

O estudo de Cekinski *et al.* (1993) mostra que na superfície da fluorapatita, durante a decomposição do concentrado fosfático pelo ácido sulfúrico, encontram-se compostos de Al-Fe-Si e  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \gamma \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . Estes produtos impedem o contato entre a solução ácida e a fluorapatita. Embora os testes referenciem reações com ácido sulfúrico, também ocorrem na produção do TSP, ou seja, em reações da fluorapatita com o ácido fosfórico.

Em geral, a presença das impurezas ferro, alumínio e magnésio promovem reduções nas conversões dos superfosfatos. McClellan & Lehr (1982) verificaram que estas reduções são menos intensas para o  $\text{MgO}$ , porém também relatam observações de empastamento com o aumento deste elemento. A composição dos sais formados nas reações de solubilização determinam as principais características dos superfosfatos.

Desta forma, verifica-se que reduções nas conversões dos superfosfatos (para uma mesma RA) promovem um aumento de acidez residual, o que promove características indesejáveis para o produto final (ex.: empastamento, higroscopicidade, corrosividade, etc.).

Segundo Ribeiro (2008), há uma tendência natural para o aumento de impurezas à medida que avançam as frentes de lavras de fosfato no Brasil, o que resultam em minérios menos concentrados e com uma mineralogia mais próxima da rocha primária, ou seja, uma fluorapatita mais heterogênea e carregada de impurezas.

Uma vez que os teores do fertilizante GTSP são determinados por padrões internacionais (commodities), segundo McClellan & Lehr (1982), para se manter as especificações históricas, utiliza-se cada vez mais excessos de ácido fosfórico na reação do TSP (aumento da RA), tornando-se mais difícil, e caro, a produção dos fertilizantes tradicionais.

Em se tratando dos concentrados fosfáticos (fluorapatita), especialistas como a JSA Consultoria e Jacob Process Engineer, utilizam o indicador MER (*Minor Element Ratio*), como parâmetro indicativo para a determinação da quantidade de impurezas presentes no ácido fosfórico. A Figura 4 a seguir apresenta a fórmula de cálculo do MER.

$$MER = \frac{[\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%MgO]}{\%P_2O_5}$$

Figura 4 – Fórmula de cálculo do MER

O acompanhamento dos teores de impurezas em processos envolvendo fosfato é muito importante, sendo estes intensificados na produção de TSP, devido haver duas fontes de fosfato em sua composição (o ácido fosfórico e o concentrado de fluorapatita).

Para redução dos impactos provocados pela alta acidez residual no fertilizante, é comum a utilização de cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) no processo de granulação. As reações de neutralização

da acidez fosfórica residual são apresentadas nas Figuras 5 a seguir:

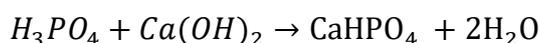
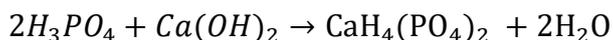


Figura 5 – Reações de neutralização da acidez fosfórica pela cal hidratada

Conforme verificado na composição química da cal hidratada, não há presença de elementos de fósforo em sua composição. Desta forma, a utilização deste material como agente de neutralização provoca a redução nos teores de fósforo (efeito de diluição), o que é indesejável para a especificação do produto final.

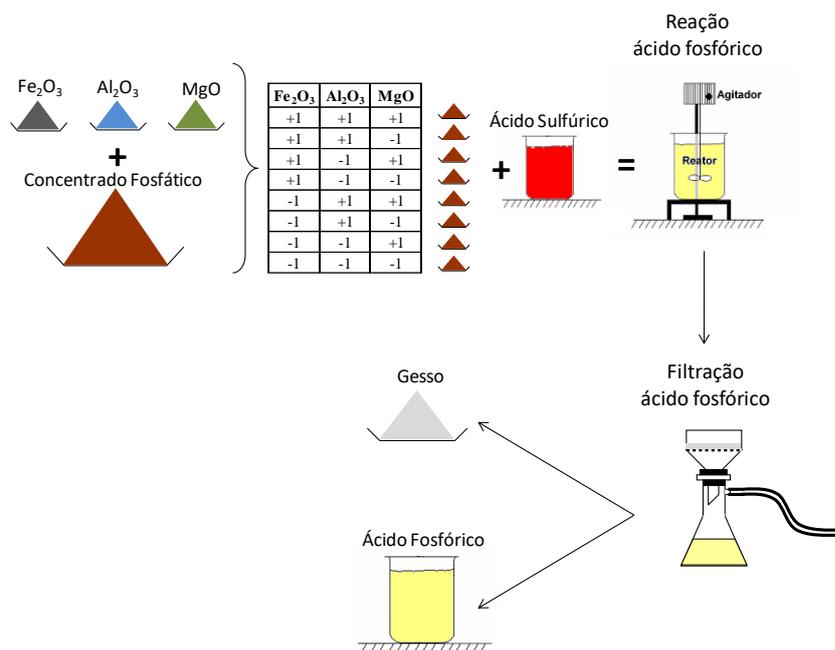
### 3. Materiais e métodos

A cadeia de processamento químico do fertilizante GTSP é composta por etapas de solubilização e granulação. Desta forma, para se encontrar uma relação entre os teores de impurezas do concentrado de fluorapatita e o GTSP, foi necessário a realização de testes de bancada que reproduzisse toda a cadeia de processamento. As etapas dos testes foram:

- i. Caracterização do concentrado fosfático com impurezas (consumido na produção de ácido fosfórico em bancada);
- ii. Produção de ácido fosfórico em bancada (consumido na produção do TSP em bancada);
- iii. Produção de TSP em bancada (consumido na produção do GTSP);
- iv. Caracterização do GTSP (produto final comercializado).

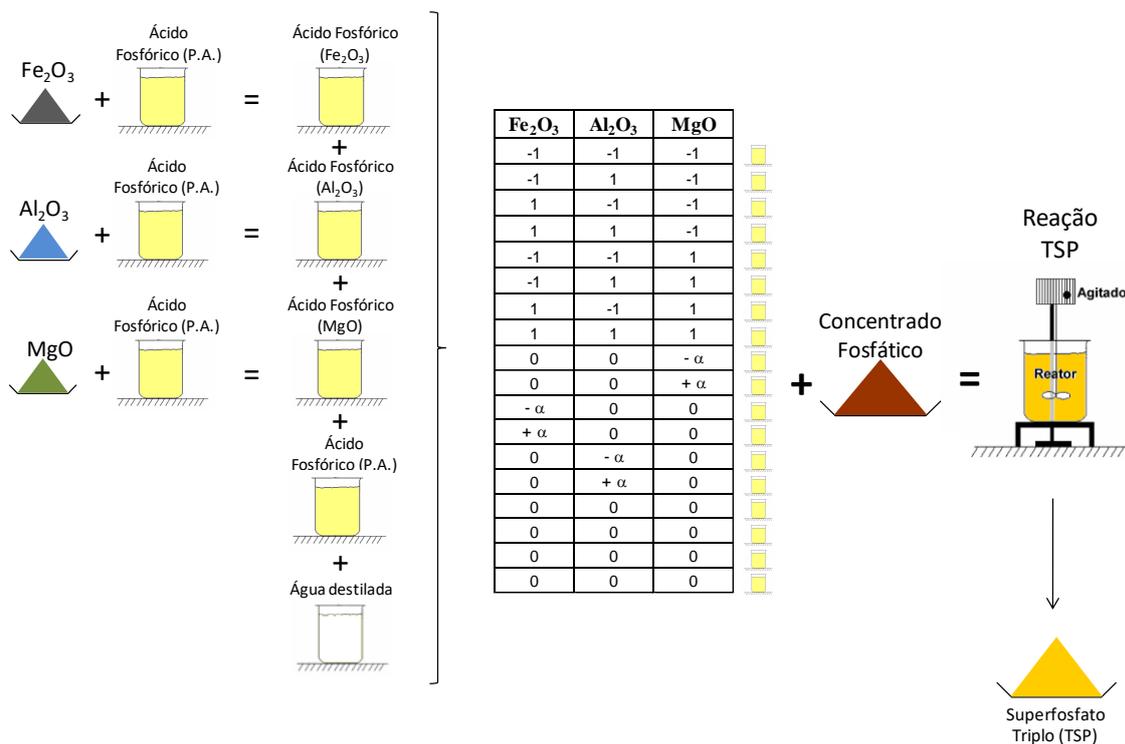
Os planejamentos experimentais das etapas i) e ii) foram realizados com variações dos teores de impurezas em dois níveis (planejamento  $2^k$ ), devido à grande influência das características mineralógicas do concentrado de fluorapatita na produção do ácido fosfórico. Já nas etapas iii) e iv) foram realizadas variações nos teores de impurezas em cinco níveis (planejamento composto central ortogonal com quatro réplicas no centro), pois nestas etapas as respostas experimentais normalmente são mais dependentes dos íons livres das impurezas contidas na solução de ácido fosfórico, os quais proporcionam maior clareza das respostas experimentais em bancada.

As Figuras 6 e 7 ilustram a interação entre as etapas experimentais e também os tipos de planejamentos experimentais utilizados nas mesmas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2011)

Figura 6 - Etapas experimentais até a produção de ácido fosfórico (etapas i e ii).



Fonte: Elaborado pelo autor (2011)

Figura 7 - Etapas experimentais para a produção de TSP (etapas iii e iv).

Para a composição dos concentrados fosfáticos (etapa i) buscou-se, primeiramente, segregar as impurezas (ferro, alumínio e magnésio) diretamente da fonte mineral fosfática (concentrado de fluorapatita). Testes de separação por flotação, classificação e campo

magnético foram realizados em diversas configurações (industrial e bancada) visando a segregação das impurezas “in natura”, no entanto, somente o elemento ferro foi possível ser isolado. O elemento ferro foi segregado utilizando o processo de separação magnética. Diante das limitações mencionadas, as fontes de magnésio e alumínio foram obtidas pela aquisição comercial dos elementos químicos hidróxido de magnésio e pó de alumínio metálico respectivamente.

A Tabela 1 apresenta as especificações químicas e granulométricas das impurezas utilizadas na composição dos concentrados fosfáticos.

Item	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Granulometria		
				> 200#	> 325#	< 325#
Magnetita	83,39	0,43	0,33	11,0%	59,9%	40,1%
Hidróxido de magnésio	-	62,87	-	98,5%	99,6%	0,4%
Pó de alumínio metálico	-	-	98,13	63,4%	87,1%	12,9%

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Tabela 1 - Impurezas utilizadas na composição dos concentrados fosfáticos.

Uma vez obtido os teores das impurezas apresentados na Tabela 1, estes foram misturadas e homogeneizadas com o concentrado de fluorapatita. O sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), que é um elemento inerte ao ácido fosfórico, foi utilizado para manter as concentrações finais de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> idênticas, cujo valor foi de 35% (característico para este tipo de reação).

Para a obtenção do ácido fosfórico em bancada (etapa ii) foi desenvolvida uma metodologia indicativa de reação com cristalização induzida (Fernandes, 2012), em que premissas de desenvolvimento foram a simulação de parâmetros típicos observados na indústria de fertilizantes.

Nos testes de bancada para a produção de TSP (etapa iii) a variação das concentrações de impurezas ocorreu nas soluções de ácido fosfórico consumidas nos experimentos. O concentrado de fluorapatita permaneceu invariável em todos os experimentos. A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas do concentrado fosfático consumido nos experimentos do TSP.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Granulometria			
					> 150#	> 200#	> 325#	< 325#
36,0%	46,5%	2,4%	0,7%	0,3%	0,5%	3,9%	18,6%	81,4%

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Tabela 2 - Composição do concentrado de fluorapatita consumido nos experimentos de TSP.

Os testes para produção de TSP em bancada foram realizados em cinco níveis de concentrações de impurezas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO) nas soluções de ácido fosfórico. A concentração do ácido fosfórico foi de 50,0% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A razão de acidulação (RA) aplicada nos testes de produção de TSP em bancada foi de 2,5.

O planejamento experimental da produção de TSP em bancada foi do tipo composto central com ortogonalidade ( $\alpha=1,41$ ) e 4 réplicas no centro. Os níveis -1 e +1 do planejamento experimental foram definidos tendo como referência as concentrações de impurezas obtidas nos testes de produção do ácido fosfórico em bancada.

Para a caracterização do fertilizante GTSP (etapa iv), utilizaram-se as seguintes análises químicas nas amostras de TSP:

Análise de  $P_2O_5$  CNA (ou disponível): trata-se do resultado analítico do teor de  $P_2O_5$  solubilizado em uma solução de citrato neutro de amônio (CNA). Corresponde, essencialmente, ao  $P_2O_5$  nas formas de fosfato bicálcico ( $Ca(HPO_4)$ ), fosfato monocálcico ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ) e acidez fosfórica ( $H_3PO_4$ ), além de alguns sais complexos de fosfato. Esta análise química baseia-se em normas analíticas emitidas pelo MAPA (2013). É composta por uma etapa de extração, em que alíquotas de fertilizantes são submetidas em soluções de citrato neutro de amônio (CNA) para solubilização do  $P_2O_5$  disponível contido e, em seguida, são reagidas com ácido nítrico (oxidação da matéria orgânica) e Quimociac para precipitação do fosfomolibdato de quinolina ( $C_9H_7N$ )<sub>3</sub>H<sub>3</sub>[ $PO_4$ 12MoO<sub>3</sub>]. Com a medida das massas secas dos precipitados foi possível identificar os teores de  $P_2O_5$  CNA das amostras.

Análise de  $P_2O_5$  Acidez: trata-se do resultado analítico do teor de ácido fosfórico presente em uma amostra de fertilizante (acidez fosfórica residual). Esta análise química baseia-se em normas analíticas emitidas pela ABNT NBR 5774. Consiste em uma etapa de extração, em que alíquotas das amostras de TSP são submetidas em soluções de acetona P.A. para solubilização da acidez fosfórica residual e, em seguida, são tituladas com soluções de NaOH 0,1N. O indicador de viragem utilizado nas titulações foi a fenolftaleína 1%.

Análise de umidade livre: as análises de umidade livre em fertilizantes foram obtidas com as medidas das massas (balança analítica) antes e após a secagem das amostras em estufa a vácuo ( $\Delta P \approx 400$  mmHg) entre 45 a 55°C por 2 horas. A umidade livre do TSP efetivamente não altera a especificação de umidade livre do GTSP devido às unidades de granulação conterem processos de secagem em sua configuração. Portanto, por esta razão, usualmente, as análises de  $P_2O_5$  CNA no TSP são informadas juntamente com as análises de umidade livre, ou seja, para o tratamento dos teores em base seca.

Outros itens importantes na análise da especificação do GTSP são o teor de  $P_2O_5$  solúvel em água ( $P_2O_5$  S.A.) e o teor de Cálcio (Ca), por serem parâmetros garantidos por lei (MAPA, 2007). No entanto, estes parâmetros normalmente têm relação direta com o teor de  $P_2O_5$  CNA do produto, e é normalmente alcançado quando se atende o valor de especificação avaliado neste trabalho, ou seja, mínimo 46 % de  $P_2O_5$  CNA.

Com os resultados analíticos do TSP e com os cálculos estequiométricos da reação de neutralização da acidez residual fosfórico pela cal hidratada foi possível, então, calcular os teores de especificação do GTSP. O roteiro de cálculo para esta determinação é apresentado a seguir:

a) Cálculo da acidez residual fosfórica a ser neutralizada em base seca (Equação 1):

$$\% \text{ Acidez } P_2O_5 \text{ neutr.} = \% \text{ Acidez } P_2O_5 - 2,0\% \quad (1)$$

Onde 2,0% é a especificação máxima de acidez residual fosfórica no GTSP.

b) Cálculo da cal hidratada efetivamente consumida em base seca (Equação 2):

$$\% \text{ Cal Hidratada} = \% \text{ Acidez } P_2O_5 \text{ neutr.} * (74 / 71) / 90\% \quad (2)$$

Onde os valores 74 e 71 são respectivamente os pesos moleculares da cal hidratada e do ácido fosfórico (base  $P_2O_5$ ) e 90% é a concentração típica da cal hidratada comercial.

c) Cálculo da diluição de  $P_2O_5$  com a cal hidratada e a umidade do GTSP (Equação 3):

$$\%P_2O_5 \text{ CNA tal qual} = \%P_2O_5 \text{ CNA base seca} * (100\% - \% \text{ Cal Hidratada} - 2,5\%) \quad (3)$$

Onde 2,5% é a especificação máxima de umidade livre no GTSP.

Considerou-se como premissa conservadora que a água formada na reação de neutralização da acidez residual fosfórica pela cal hidratada tornou-se água de cristalização, ou seja, esta passou a fazer parte da composição cristalina do GTSP.

Com as metodologias de bancada e o roteiro de cálculo apresentados acima, determinou-se então a relação entre os teores de impurezas dos concentrados de fluorapatita (*MER*) e a especificação do fertilizante GTSP.

#### 4. Resultados

Os teores de  $P_2O_5$  CNA apresentaram respostas consistentes com as reações de formação de sais fosfáticos complexos na produção de TSP, ou seja, as reações com as impurezas  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $MgO$  formaram substâncias complexas e interdependentes, as quais promovem respostas não lineares. Teores maiores de  $P_2O_5$  CNA foram alcançados em níveis inferiores de concentração de impurezas, enquanto que teores menores foram alcançados em níveis superiores.

Em relação à acidez residual fosfórica do TSP, maiores teores ocorreram em experimentos com maior concentração de impurezas nas soluções de ácido fosfórico. Reações concorrentes com as impurezas desfavoreceram a reação de solubilização do fosfato, decorrendo em menores conversões e, conseqüentemente, em maiores concentrações de acidez residual fosfórica no produto.

Neste sentido pôde-se observar uma concordância das observações com o objetivo da especificação a ser alcançada pelo GTSP, ou seja, a redução dos teores de impurezas contribuiu tanto para se alcançar maiores teores de  $P_2O_5$  CNA quanto para alcançar menores teores de acidez residual fosfórica, reduzindo a necessidade de consumo da cal hidratada. A Tabela 3 a seguir apresenta os resultados alcançados no trabalho:

Concentrado Fosfático (35% $P_2O_5$ )				TSP				GTSP
$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	MgO	MER	$P_2O_5$ CNA (b.s.)	Acidez $P_2O_5$ (b.s.)	Acidez $P_2O_5$ neutr. (b.s.)	Cal Hidrat. (b.s.)	$P_2O_5$ CNA (t.q.)
1,31%	0,32%	0,29%	0,06	53,1%	5,1%	3,1%	3,7%	49,8%
2,40%	0,32%	0,29%	0,09	51,9%	7,1%	5,1%	6,0%	47,5%
1,31%	1,60%	0,29%	0,09	52,5%	6,8%	4,8%	5,6%	48,3%
2,40%	1,60%	0,29%	0,12	51,4%	8,6%	6,6%	7,8%	46,1%
1,31%	0,32%	1,11%	0,08	52,5%	6,1%	4,1%	4,9%	48,6%
2,40%	0,32%	1,11%	0,11	51,5%	8,2%	6,2%	7,3%	46,4%
1,31%	1,60%	1,11%	0,12	52,0%	7,7%	5,7%	6,7%	47,2%
2,40%	1,60%	1,11%	0,15	51,0%	9,5%	7,5%	8,8%	45,2%
1,86%	0,96%	0,12%	0,08	52,4%	7,0%	5,0%	5,9%	47,9%
1,86%	0,96%	1,28%	0,12	51,3%	7,8%	5,8%	6,8%	46,5%
1,86%	0,06%	0,70%	0,07	52,2%	6,7%	4,7%	5,6%	48,0%
1,86%	1,87%	0,70%	0,13	51,2%	8,1%	6,1%	7,1%	46,3%
1,09%	0,96%	0,70%	0,08	52,0%	6,8%	4,8%	5,6%	47,7%
2,63%	0,96%	0,70%	0,12	51,5%	8,6%	6,6%	7,7%	46,2%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	52,0%	7,5%	5,5%	6,5%	47,3%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,8%	7,8%	5,8%	6,9%	46,9%
1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,8%	7,7%	5,7%	6,7%	47,1%

1,86%	0,96%	0,70%	0,10	51,9%	7,7%	5,7%	6,7%	47,1%
-------	-------	-------	------	-------	------	------	------	-------

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Tabela 3 - Resultados de adequação da especificação do GTSP em função do parâmetro MER.

É possível verificar na Tabela 3 que, utilizando-se concentrados de fluorapatita com especificação *MER* igual ou superior a 0,15, não seria possível alcançar as especificações de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CNA (ou disponível) no GTSP.

Segundo Becker (1989), em unidades de produção de ácido fosfórico, um limite superior razoável do parâmetro *MER* para o concentrado fosfático seria até 0,2, o que não atenderia, por exemplo, a especificação do GTSP avaliado neste trabalho.

Esta informação mostra a importância de uma análise integrada na cadeia produtiva dos fertilizantes fosfatados antes de se determinar a especificação de um concentrado fosfático que, eventualmente, pode atender um processo em específico, mas não necessariamente atender os processos consequentes.

É importante, no entanto, lembrar que em uma análise como esta há sempre premissas envolvidas, as quais devem ser ponderadas com os resultados alcançados em escala industrial. Para as metodologias experimentais aplicadas neste trabalho, duas ponderações são razoáveis:

- i. Provavelmente ocorreram maiores conversões no TSP devido os efeitos de escala e a exposição ambiente do TSP durante o período de cura do material, o que indicaria restrições ainda maiores do parâmetro *MER* para o concentrado fosfático.
- ii. A premissa de cristalização de toda água formada na reação de neutralização da cal com a acidez residual fosfórica pode não ser totalmente representativa, pois muitos são os sais que podem ser formados com o cátion Ca<sup>+2</sup> na reação de neutralização do TSP. A possível formação de água livre na reação de neutralização da cal hidratada no TSP indicaria restrições menores do parâmetro *MER* para o concentrado fosfático.

O aprimoramento das metodologias experimentais de simulação em bancada, juntamente com observações em escala industrial, podem aumentar em muito a confiabilidade da análise integrada, a qual se mostra fundamental para o entendimento, e previsão, dos fenômenos envolvidos no processamento químico do fosfato em indústrias de fertilizantes.

## 5. Conclusões

A metodologia integrada para a análise da especificação de fertilizantes granulados mostrou-se efetiva como uma ferramenta diretiva, tanto para propósitos acadêmicos, como propósitos industriais.

A análise da especificação do GTSP neste trabalho apresentou um limite superior de impurezas no concentrado fosfático, referenciado ao parâmetro *MER*, de aproximadamente 0,15. Este limite é inferior ao limite recomendado em literatura para a produção de ácido fosfórico (0,2), ratificando a necessidade de uma análise integrada para a definição de especificações de concentrados fosfáticos na indústria de fertilizantes.

Por se tratar de um estudo diretivo, os resultados devem ser acompanhados de ponderações de scale-up como, por exemplo, a exposição do TSP ao ambiente no período de cura dos testes em bancada e a premissa de formação de água de cristalização no processo de neutralização do TSP pela cal hidratada.

## 6. Referências Bibliográficas

AMA (ASSOCIAÇÃO DOS MISTURADORES DE ADUBO DO BRASIL). **Citação de referências e documentos eletrônicos**. Disponível em: <<http://amabrasil.agr.br/web/>>. Acesso em: 30 maio 2017.

Becker P. **Phosphate and Phosphoric Acid**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989.

Cekinski E.; Thomassin H.; Baillif P. Simulation of Fe-Al compounds developed during single superphosphate. **Fertilizer Research** Vol. 34, n.3, p. 259-265, 1993.

Fernandes N.J.; Galvão M.A.; Araujo L.R.; Ataíde C.H.; Barrozo M.A.S. Effect of the Impurities on the Phosphoric Acid Process. **Materials Science Forum**, Vol. 727-728, p. 386-391, 2012

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. **Citação de referências e documentos eletrônicos**. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/arquivosislegis/anexos/arquivos/1204363.PDF>>. Acesso em: 01 de setembro de 2015.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 5. **Citação de referências e documentos eletrônicos**. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 01 de setembro de 2015.

Mcclellan G.H.; Lehr, J.R. **Impurities in Phosphate Rock – Good or Bad?** Presentation at the Fertilizer Industry Round Table, Atlanta, [s.n.], pp. 26-28, 1982.

Reetz, H. F. **Fertilizers and their Efficient Use**. First edition, IFA, Paris, France, May 2016

Ribeiro C.C. **Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO**, Brasília, [s.n.], 2008. Tese (doutorado)—Universidade de Brasília.