

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PROGRAMA INTERDISCIPLINAR DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

**OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA PURIFICAÇÃO DO
ÁCIDO FOSFÓRICO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

EDUARDO PALLÚ

Dissertação apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processo Químicos, Programa de Pós-graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto
Ubirajara Gontarski

CURITIBA

2005

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Produção de ácido fosfórico	6
3.2 Descrição do processo de extração.....	8
3.2.1 Processo Industrial	8
3.2.2 Coluna de extração	15
3.2.3 Reator de acidificação.....	15
3.2.4 Coluna secundária de extração.....	15
3.2.5 Coluna de lavagem da fase orgânica	16
3.2.6 Coluna de reextração:	16
3.3 Técnica de planejamento e análise de experimentos	17
3.3.1 Planejamento Fatorial 2^k	19
3.3.2 Teste das hipóteses	23
3.3.3 Significância e confiabilidade nos experimentos	24
3.3.4 Análise da variância (ANOVA)	25
3.3.5 Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}	26

3.3.6	Metodologia de superfície de resposta.....	27
3.3.7	Experimento fatorial 2^k para ajustar a superfície de resposta	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Seqüência do procedimento de extração	35
4.1.1	Equipamentos utilizados.....	37
4.1.2	Materiais.....	37
4.2	Metodologia dos ensaios	37
4.3	Metodologia analítica	40
4.4	Metodologia de obtenção dos pontos (avaliação qualitativa).....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	Bateria de experimentos exploratórios.....	45
5.1.1	Avaliação das variáveis principais	46
5.1.2	Recuperação percentual do P_2O_5	47
5.1.3	Percentual de SO_4 contaminante	51
5.1.4	Percentual de metais contaminantes.....	53
5.2	Segunda bateria de experimentos:	59
5.2.1	Avaliação das variáveis principais	59
5.2.2	Recuperação percentual do P_2O_5	60
5.2.3	Percentual de SO_4 contaminante	62
5.2.4	Percentual de Metais contaminantes.....	65
5.3	Terceira bateria de experimentos.	71
5.3.1	Modelos ajustados para obtenção das Superfícies de Resposta	72
5.3.2	Avaliação da metodologia de atribuição de ponto qualitativo para o produto final obtido	74

5.3.3	Superfície de Resposta – 3ª Bateria de experimentos.	77
5.4	Ajuste da Superfície de Resposta para o ponto global envolvendo todos os experimentos.	82
5.4.1	Superfície de resposta Global	84
5.5	Avaliação comparativa das regiões de interesse praticável.....	88
6	CONCLUSÕES.....	92
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

Dedico esta dissertação a minha esposa Andréa, que soube enfrentar as dificuldades e ausências, amparando com o carinho necessário para o alcance deste objetivo.

Um livro pode ser somente folhas de papel empoeirado numa estante. Contudo quando bem aproveitado e interpretado, traz o conhecimento e encoraja aos sonhadores a realizar suas idealizações, transformando o futuro da humanidade.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Processos industriais de purificação de ácido fosfórico	12
Tabela 3.2: Tabela da Análise da Variância – ANOVA	26
Tabela 4.1: Efeito da divisão do extrator em porções no experimento.....	32
Tabela 4.2: Níveis dos fatores estudados – Exploratório.	34
Tabela 4.3: Planejamento dos experimentos – Exploratório.	35
Tabela 5.1: Resultados das análises do H_3PO_4 reextraído – Exploratório.	45
Tabela 5.2: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de P_2O_5 – Exploratório.	47
Tabela 5.3: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de SO_4 – Exploratório.....	51
Tabela 5.4: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de Metais – Exploratório.....	54
Tabela 5.5: Níveis dos fatores estudados – 2ª bateria.	58
Tabela 5.6: Planejamento dos experimentos – 2ª Bateria.....	58
Tabela 5.7: Resultados das análises do H_3PO_4 reextraído – 2ª Bateria.....	59
Tabela 5.8: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de P_2O_5 – 2ª bateria.	60
Tabela 5.9: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de SO_4 – 2ª bateria.....	62
Tabela 5.10: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de Metais – 2ª bateria.....	65
Tabela 5.11: Níveis dos fatores estudados – 3ª bateria.	69

Tabela 5.12: Planejamento dos experimentos – 3ª Bateria.....	70
Tabela 5.13: Resultados das análises do H ₃ PO ₄ reextraído – 3ª Bateria.....	71
Tabela 5.14: Coeficientes de regressão estimados para os pontos calculados	78
Tabela 5.15: Análise da Variância para os pontos calculados	78
Tabela 5.16: Coeficientes de regressão estimados para os pontos calculados	84
Tabela 5.17: Análise da Variância para os pontos calculados	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma industrial da purificação de ácido fosfórico através de extração líquido-líquido.	14
Figura 3.2 – Gráficos de Efeitos de Interação	22
Figura 3.3: Regiões de rejeição e de não-rejeição para o p-valor	25
Figura 4.1: Fluxograma das etapas de extrações do experimento.....	36
Figura 4.2 – Espectrofotômetro Micronal B-582	41
Figura 4.3 – Densímetro Anton Paar DMA-38.....	41
Figura 4.4 – ICP-AES Varian.....	42
Figura 5.1: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de P_2O_5 – Exploratório.....	48
Figura 5.2: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de P_2O_5 – Exploratório	49
Figura 5.3: Efeitos Principais teor de P_2O_5 – Exploratório.....	49
Figura 5.4: Interação das variáveis de controle teor de P_2O_5 – Exploratório.....	50
Figura 5.5: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de SO_4 – Exploratório.	52
Figura 5.6: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de SO_4 – Exploratório.	53
Figura 5.7: Efeitos principais teor de SO_4 – Exploratório.....	53
Figura 5.8: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de Metais – Exploratório.	54
Figura 5.9: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de Metais – Exploratório.	55
Figura 5.10: Efeitos Principais teor de Metais – Exploratório.	55

Figura 5.11: Recuperação de P_2O_5 e teor de SO_4 – Exploratório (os números indicam a ordem do ensaio de acordo com a Tabela 5.1).....	56
Figura 5.12: Recuperação de P_2O_5 e teor de metais – Exploratório (os números indicam a ordem do ensaio de acordo com a Tabela 5.1).....	57
Figura 5.13: Diagrama de Pareto dos efeitos para o teor de P_2O_5 – 2ª Bateria	61
Figura 5.14: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de P_2O_5 – 2ª Bateria.....	61
Figura 5.15: Efeitos Principais teor de P_2O_5 – 2ª Bateria	62
Figura 5.16: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de SO_4 – 2ª Bateria.....	63
Figura 5.17: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de SO_4 – 2ª Bateria.....	63
Figura 5.18: Efeitos Principais teor de SO_4 – 2ª Bateria.....	64
Figura 5.19: Interação das variáveis de controle teor de SO_4 – 2ª Bateria.....	65
Figura 5.20: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de Metais – 2ª Bateria.....	66
Figura 5.21: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de Metais – 2ª Bateria.....	66
Figura 5.22: Efeitos Principais teor de Metais – 2ª Bateria.....	67
Figura 5.23: Gráfico de Cubo teor de Metais – 2ª Bateria.....	68
Figura 5.24 – Superfície de Resposta para o P_2O_5 (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.	72
Figura 5.25 – Superfície de Resposta para o SO_4 (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.	73
Figura 5.26 – Superfície de Resposta para Metais (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.	73
Figura 5.27 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de P_2O_5 – 3ª Bateria.....	75

Figura 5.28 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de SO_4 – 3ª Bateria.....	76
Figura 5.29 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de Metais – 3ª Bateria.....	76
Figura 5.30: Contorno de resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4 – 3ª bateria.....	79
Figura 5.31: Superfície de resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4 – 3ª bateria.	79
Figura 5.32: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H_2SO_4 – 3ª bateria.....	80
Figura 5.33: Superfície de resposta para os fatores NaOH e H_2SO_4 – 3ª bateria.	80
Figura 5.34: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H_2O – 3ª bateria.	81
Figura 5.35: Superfície de resposta para os fatores NaOH e H_2O – 3ª bateria.	81
Figura 5.36: Gráfico dos pontos globais para o teor de P_2O_5	83
Figura 5.37: Gráfico dos pontos globais para o teor de SO_4	83
Figura 5.38: Gráfico dos pontos globais para o teor de metais.	84
Figura 5.39: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H_2SO_4	85
Figura 5.40: Superfície de Resposta para os fatores NaOH e H_2SO_4	86
Figura 5.41: Contorno de resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4	86
Figura 5.42: Superfície de Resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4	87
Figura 5.43: Contorno de resposta para os fatores H_2O e NaOH	87
Figura 5.44: Superfície de Resposta para os fatores H_2O e NaOH	88
Figura 5.45: Contorno de resposta da região praticável baixa – Global.....	89
Figura 5.46: Contorno de resposta da região praticável baixa – 3ª bateria.....	89
Figura 5.47: Contorno de resposta da região praticável alta – Global.....	90
Figura 5.48: Contorno de resposta da região praticável alta – 3ª bateria.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ác.	-	Ácido
ANOVA	-	<i>Analysis of variance</i>
ATP	-	<i>Adenosin Tri-Phosphate</i>
CD	-	Coeficiente de Dilatação
Coef	-	Coeficiente estimado
Coef SE	-	Erro padrão para o coeficiente estimado
Ext.	-	Extração
Ext.H ₃ PO ₄	-	Nível de agitação na extração
Ext.Raf.	-	Nível de agitação na extração do refinado
FB	-	Fosbrasil
F.O.	-	Fase Orgânica
H ₂ O	-	Refere-se à quantidade de água adicionada no experimento
H ₂ SO ₄	-	Refere-se à quantidade de Ácido Sulfúrico adicionado
ICP	-	Inductively Coupled Plasma
MSR	-	Metodologia de Superfície de Resposta
NaOH	-	Refere-se à quantidade de hidróxido de sódio adicionado
NBR	-	Norma Brasileira
O/A	-	Relação entre a quantidade da fase Orgânica e a fase Aquosa
P ₂ O ₅	-	Pentóxido de Fósforo, uma maneira de representar a quantidade de ácido fosfórico envolvida
Raf.	-	Rafinado
Rel.	-	Relação
Res	-	Residual
RF	-	Rádio Frequência
SO ₄	-	Corresponde a quantidade residual do ânion Sulfato
TBP	-	<i>Tri Butil Phosphate</i>
Tot	-	Total
Trat	-	Tratamento

LISTA DE SÍMBOLOS

a_x	- fração do soluto x
ε	- erro experimental
μ	- média geral
α	- nível de significância
α_1	- ponto axial do experimento
F	- estatística crítica Fisher
F_0	- estatística estimada com os experimentos industriais
H_1	- hipótese alternativa
H_0	- hipótese nula
k	- número de fatores
n_c	- ponto central
x_i	- fatores experimentais
y_i	- total das observações no i -ésimo nível de um fator
β_i	- coeficiente do polinômio algébrico
η	- superfície de resposta
ξ_i	- nível da variável natural
P	- coeficiente de partição
f	- fração do soluto x não extraída
fn	- fração do soluto x não extraída para n extrações
SQ	- soma dos quadrados
SE	- soma dos erros experimentais
QM	- quadrado médio
τ	- efeito do i -ésimo tratamento
σ^2	- variância
() _{aq}	- soluto dissolvido no solvente aquoso
() _{org}	- soluto dissolvido no solvente orgânico

RESUMO

O ácido fosfórico é o principal produto industrializado, fonte do elemento químico fósforo. Ele é utilizado na fabricação de fertilizantes, na nutrição de animais, detergentes e em uma gama de alimentos. Para a sua utilização nos alimentos, o ácido fosfórico necessita ser purificado. Entre as técnicas para a descontaminação do ácido (remoção dos seus sais metálicos), existe a extração líquido-líquido (por solventes), que é considerada a de maior viabilidade econômica. O rendimento da recuperação, no entanto, apresenta possibilidade de melhora por meio de tratamentos estatísticos apropriados. Nesta Dissertação se apresenta um estudo da otimização de um sistema de purificação de ácido fosfórico, desde a aplicação de um planejamento fatorial fracionado para selecionar dentre oito fatores de um processo os que têm maior influência, chegando até a ajustar modelos de superfície de resposta para regiões de maior interesse prático. Os experimentos são realizados em escala de bancada. As análises dos efeitos principais e das interações dos fatores levam em conta o objetivo de aumentar a recuperação do ácido fosfórico, com a menor taxa de contaminação por sulfatos e por metais na fase orgânica depois da separação.

ABSTRACT

The phosphoric acid is the main industrialized product that is a source of phosphorous as a chemical element. It is used for fertilizer manufacturing, animal nutrition, detergents and in food industry. When used in foods it must be purified and the liquid-liquid extraction is a technique considered more economic viable. The separation yield could be improved by appropriate statistical methods. In this work the optimization of a system for phosphoric acid purification is studied, starting with a fractionated factorial design of experiments, which has to select among eight factors the most important ones. And finally, with an application of the Response Surface Method the model generated is adjusted with the experimental data, and shows optimal ranges of the main factors values, which produces results of practical interest. The experiments are realized on a laboratory scale apparatus. The discussion of the results considers the main effects and the possible interactions of the factors for the maximized phosphoric acid recuperation, and minimized contamination by sulfate anion and metals in the organic phase after the separation.

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial do ácido fosfórico vem aumentando nos últimos anos, pela necessidade de atender a demanda gerada com o crescimento populacional no planeta. Este composto químico fornece o elemento fósforo que é ingerido através dos alimentos e indispensável à constituição das células vegetais e animais, estando assim intimamente ligado com a vida neste planeta. Este elemento encontra-se principalmente nos fosfolípidios (parede celular), fosfatídios (ATP) e no fosfato tricálcico (ossos) presentes em todos os animais. Contudo, este elemento químico, segundo QUAGLIANO e VALLARINO (1985), nunca foi encontrado em estado livre na natureza, e ocorre principalmente sob a forma de fosfatos. Mesmo assim, é linguagem comum, usada na comercialização do ácido fosfórico e dos fertilizantes fosfatados, representar o teor ou a quantidade deste elemento em termos do equivalente em P_2O_5 . A equação (1.1) converte o H_3PO_4 em P_2O_5 , que será a linguagem utilizada neste trabalho para referenciar a quantidade de ácido fosfórico recuperada.

$$F_{conv} = \frac{Mol_{P_2O_5}}{2.Mol_{H_3PO_4}} \quad (1.1)$$

Onde: F_{conv} é o fator de conversão de H_3PO_4 em P_2O_5

$Mol_{H_3PO_4}$ é a massa molecular do H_3PO_4

$Mol_{P_2O_5}$ é a massa molecular do P_2O_5

O fósforo está presente em todos os solos férteis e sob a forma de composto solúvel em água, ele pode ser absorvido pelas plantas. Para que o cultivo agrícola se perpetue em um mesmo solo é preciso realizar-se a reposição deste elemento, o que exige o desenvolvimento de processos tecnológicos para a produção de

fertilizantes a partir da exploração dos minerais que contenham pelo menos 1% de fósforo na forma de P_2O_5 . A transformação dos minerais em fertilizantes envolve vários processos industriais, mas que não serão apresentados nesta dissertação, já que o processo a ser estudado é mais utilizado para o produto adequado à indústria alimentícia.

A proposta deste trabalho é encontrar, através do emprego de técnicas estatísticas embasadas em um planejamento fatorial fracionado de experimentos, os parâmetros de operação que proporcionem um equilíbrio entre o aumento do rendimento com a menor contaminação do ácido fosfórico, em um processo de purificação do ácido até grau alimentício. A importância de estudos como este é grande, considerando que as reservas mundiais economicamente viáveis de exploração estão se esgotando. Em PHOSPHORUS & POTASSIUM (September-October, 1998) há um relato que sugere que o consumo anual global de fosfato teve um aumento de aproximadamente 3% no primeiro ano deste século, o que implica num consumo adicional de 10 milhões de toneladas de P_2O_5 entre os anos de 2000 a 2010. Indica ainda que em 2050 teremos um consumo aproximado entre 60-70 milhões de toneladas/ano de fosfato. Os mesmos autores estimam que o esgotamento das reservas economicamente exploráveis deverá ocorrer nos próximos 60 a 130 anos, ficando assim um alerta para o melhor aproveitamento de todo o P_2O_5 disponível nas reservas, justificando ainda mais a proposta deste estudo.

Para elaborar o trabalho de aumentar o rendimento da purificação do ácido fosfórico, é primordial realizar uma boa escolha das variáveis, buscando as de maior efeito sobre o processo de extração. Após definir as variáveis controláveis,

estabelecer os níveis máximos e mínimos para cada variável, que poderão ser ajustados a uma região de maior significância. Portanto a efeito de experimento exploratório a amplitude entre os níveis deve ser tal que procure englobar os pontos ótimos e ruins. O próximo passo é determinar as variáveis de resposta, que direcionarão a condução dos experimentos aos parâmetros de maior interesse no alcance dos objetivos. Também é necessário utilizar os recursos computacionais para as análises e tratamentos estatísticos adequados. O software Minitab demonstra-se como uma ótima ferramenta para a condução e elaboração de planejamento de experimentos. Os planejamentos fatoriais fracionados, quando aplicados a uma resolução acima de IV, proporcionam experimentos elucidativos, ocorrendo sobreposição das interações entre as variáveis. Este tipo de planejamento fornece bons resultados com uma quantidade de experimentos reduzida, distinguindo os fatores importantes no estudo.

A reprodução em bancada de um processo de purificação de ácido fosfórico, utilizando balões de separação podem trazer valores indicativos de grande valor a um processo industrial. Contudo procurar reproduzir as etapas do processo industrial em bancada requer adaptações que busquem a similaridade com este processo. Nesta etapa do estudo ocorreu a necessidade de desenvolver uma metodologia de extração para conduzir dos experimentos de maneira sistemática e reprodutiva.

Como o meio mais econômico de purificação está agregado ao processo de obtenção de ácido fosfórico por via úmida (reação do concentrado de apatita com ácido sulfúrico), onde a contaminação por metais e sulfato é expressiva, a alternativa de aumentar o rendimento vem do aproveitamento do ácido e dos sais de fosfato contido no refinado. Isto é possível através da reação do refinado com um ácido

mais forte, que reagirá com os sais de fosfatos. Os produtos desta reação serão o ácido fosfórico e os sais de sulfato. Este ácido formado pode ser extraído pelo solvente e ocorrerá o incremento do teor de P_2O_5 na fase orgânica, levando ao aumento no rendimento da purificação do ácido fosfórico.

2 OBJETIVOS

Este estudo tem por objetivo otimizar e aumentar o rendimento global da purificação do ácido fosfórico, através de um processo de extração líquido-líquido.

Este objetivo desmembra-se em dois fatores a pesquisar:

- ⇒ Aumentar a recuperação total do ácido fosfórico, criando condições favoráveis para que ocorra uma maior transferência do ácido fosfórico da fase aquosa para a fase orgânica (mistura de solventes).
- ⇒ Diminuir as impurezas presentes na fase orgânica, medidas como o teor de sulfato e o teor dos metais contaminantes, através da adição do ácido sulfúrico na acidificação do ácido fosfórico refinado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de ácido fosfórico

Antes de se iniciar os estudos da purificação do ácido fosfórico, precisa-se conhecer a origem e as características do seu elemento principal. Segundo RODRIGUES (2004), o fósforo é o elemento de número atômico 15; massa atômica 30,973762, seu nome em grego *phosphorus*, significa “aquele que brilha”, ou “o que conduz, traz a luz”, ele é classificado com um não-metal e pertence a grupo VA da Tabela Periódica, família do nitrogênio. A forma alotrópica mais comum é a branca, podendo também existir a vermelha e a preta (ou violeta escuro). É um sólido com consistência de cera, transparente e incolor quando puro, brilhante na obscuridade, fosforescência. O fósforo elementar não é encontrado na natureza, mas é muito abundante sob a forma de compostos largamente distribuídos em minerais como: apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$), wavelita ($\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

O ácido fosfórico (H_3PO_4) é o segundo ácido de maior importância comercial em todo o mundo. Segundo BECKER (1989), 90% da produção mundial é destinada à fabricação de fertilizantes e os 10% restantes para a produção de fosfatos alimentares, para tratamento de superfícies, tratamento de águas, e outros fins. O ácido fosfórico é obtido principalmente a partir de fosfatos minerais como a fluoroapatita e a hidroxiapatita e pode ser produzido por uma simples reação ácido-base entre o mineral e o ácido sulfúrico concentrado. Contudo, o ácido obtido por via úmida (reação química da apatita com o ácido sulfúrico) contém muitas impurezas de difícil remoção. Muitas técnicas têm sido investigadas para purificação do ácido

fosfórico como: extração líquido-líquido, extração sólido-líquido, cristalização, concentração ou adição de aditivos (DAIFULLAH et al., 2004; MONSER et al., 1999).

Entre os métodos mais recentemente estudados, encontra-se proposta como:

- extração do Al^{+3} do ácido fosfórico usando ácido didodecil naftaleno sulfônico (EL-KHAIARY, 1997);
- purificação do ácido fosfórico usando carvão ativo modificado com o dodecil sulfonato de sódio e com o dietilditiocarbamato de sódio (MONSER et al., 1999);
- purificação utilizando as técnicas de osmose reversa e nanofiltração (GONZÁLEZ et al., 2002);
- remoção de íons férricos usando casca de arroz modificada, técnica baseada na adsorção do Fe^{+3} pela superfície da sílica extraída da casca do arroz, pelo tratamento alcalino com Hidróxido de Potássio (DAIFULLAH et al., 2004).

Contudo estes métodos são pouco difundidos e de pouca aplicabilidade nos processos industriais de purificação em operação.

Dentre os métodos possíveis, o mais amplamente utilizado na indústria é a extração líquido-líquido, por ser um método econômico e uma ótima alternativa para produzir ácido fosfórico com diferentes especificações de qualidade, indo do grau técnico até o grau alimentício (que exige baixo teor de impurezas) (FEKI et al., 2002). Segundo KIJKOWSKA et al. (2002), o processo de purificação é baseado na precipitação dos sais parcialmente solúveis, desfluorização e extração líquido-líquido (por solventes). Esta última etapa será melhor descrita a seguir.

3.2 Descrição do processo de extração

3.2.1 Processo Industrial

O processo de extração líquido-líquido é o meio mais econômico de separação entre dois solutos misturados em uma solução. OHLWEILER (1976) relata que a transferência por extração de um soluto de um solvente para outro apresenta pouco interesse prático. O mesmo autor salienta que o que é realmente importante é a possibilidade que a extração oferece para a separação de duas ou mais substâncias com diferentes coeficientes de partição. Quando, dentre dois solutos, um possui um coeficiente de partição bastante favorável e outro coeficiente de partição desfavorável, a separação por extração pode ser um processo simples. Esta afirmação implica que as propriedades das substâncias devem ser quimicamente diferentes para que o processo de extração ocorra de maneira satisfatória. Ainda, segundo GUENTHER (1972), se um soluto for solúvel em dois líquidos imiscíveis, ele se distribuirá entre os dois numa relação constante de atividades em duas camadas. Esta relação é chamada de coeficiente de partição, P , para $x_{aq} \Leftrightarrow x_{org}$ descrito na equação (3.1):

$$P = \frac{(a_x)_{org}}{(a_x)_{aq}} \cong \frac{[x]_{org}}{[x]_{aq}} = \frac{(X - Y)/V_0}{Y/V_w} \quad (3.1)$$

Onde: X é o número de moles de soluto x ;

V_w é o volume de água;

Y é o número de moles de x remanescente na solução original;

$(X - Y)$ moles que foram extraídos;

V_0 é o volume do solvente.

O rearranjo matemático desta definição fornece uma expressão útil para a quantificação das frações remanescentes após as extrações. A fração deixada na solução original é simplesmente Y/X , e assim tem-se:

$$f = Y/X = [1 + P(V_0/V_w)]^{-1} \quad (3.2)$$

Em extrações repetidas, para n extrações a expressão fica:

$$f_n = [1 + P(V_0/V_w)]^{-n} \quad (3.3)$$

A fração remanescente da etapa de extração líquido-líquido, o refinado, contém em sua composição o ácido fosfórico e sais de fosfato. Para aumentar a transformação de todo o P_2O_5 contido no refinado em ácido fosfórico, a utilização de uma técnica chamada de acidulação do refinado deve ser empregada, esta nada mais é do que uma reação de dupla troca entre os sais de um ácido moderadamente forte (fosfórico) com um ácido forte (sulfúrico), gerando sais de sulfato. JASSAL (1980) descreve em sua patente que a quantidade efetivamente liberada de ácido fosfórico, obtida através da acidulação do refinado com outro ácido forte, é tipicamente entre 2% a 50% baseado na massa do fósforo (medido como P_2O_5) no refinado. Um ácido forte como o ácido sulfúrico pode ser adicionado no refinado em uma segunda etapa (acidificação do refinado). Alternativamente, o ácido forte pode ser adicionado (todo ou por partes) antes ou durante a extração por solvente em uma segunda bateria de extração. Outro fator importante a ser destacado é a escolha do solvente para a realização da extração. Segundo HIRAGA e WATANABE (1983), a solubilidade do solvente em água deve estar entre 3% a 10% da massa. Se a solubilidade da água for menor que 3%, a distribuição do ácido fosfórico no solvente decresce abruptamente. Por outro lado, se a solubilidade for maior que 10% o solvente colocado em contato com o material de alta concentração na

entrada tende a misturar homogeneamente, não ocorrendo a formação de duas fases e sim a formação de uma emulsão, em função da tensão interfacial entre ambas ser mínima. Se ocorrer a formação de duas fases a taxa de separação destas será extremamente lenta. TREYBAL (1981) salienta para a escolha de vários fatores que deverão ser considerados:

1. **Seletividade do solvente.** Esta propriedade se refere à habilidade do solvente para extrair um componente de uma solução em preferência a outro. O solvente desejável neste ponto de vista deve dissolver o máximo de um componente e o mínimo de outro;
2. **Insolubilidade.** O solvente empregado e a solução para ser extraída devem ser altamente imiscíveis;
3. **Recuperação do solvente.** Em todo processo de extração líquido-líquido, é necessário remover o solvente usado para a extração, obtendo dois produtos desta separação, o componente desejado e o solvente puro. Isto não é só importante para evitar a contaminação do componente com o solvente como também permitir o reuso do solvente;
4. **Densidade.** A diferença de densidade no contato das fases é essencial e deve ser a maior possível, para que ocorra a formação de duas fases distintas após o contato;
5. **Tensão interfacial.** A tensão interfacial entre duas fases imiscíveis deve ser alta para uma separação rápida das fases, porém uma tensão interfacial muito alta pode levar a dificuldades na adequada dispersão de um líquido no outro, se for muito baixa pode levar à formação de uma emulsão estável;

6. **Reatividade química.** A reação química entre o solvente e o componente da solução, produzindo produtos secundários, é indesejada, assim como a polimerização ou decomposição do solvente;
7. **Viscosidade.** A baixa viscosidade do líquido implica em um bombeamento fácil, alta taxa de transferência de calor, alta taxa de extração e facilidade no manuseio, portanto esta é uma propriedade desejada para o solvente;
8. **Pressão de vapor.** Dever ser o suficientemente baixa para que a estocagem e a extração sejam possíveis à temperatura ambiente;
9. **Ponto de congelamento.** O solvente deve ter um ponto de congelamento suficientemente baixo para que seja manuseado mesmo em baixas temperaturas;
10. **Toxicidade.** Deve ser evitado o uso de substâncias altamente tóxicas por dificuldades de manuseio industrial e da necessidade constante de monitoramento médico dos funcionários;
11. **Inflamabilidade.** Baixa inflamabilidade é com certeza desejável por razões de segurança, o “flash point” é freqüentemente usado como um parâmetro indicador desta propriedade.

Contudo será muito difícil encontrar um solvente que atenda a todos os fatores, neste caso deve-se escolher aquele que possuir o maior número de fatores, considerando as características mais importantes para o processo de extração líquido-líquido.

A Tabela 3.1 indica os solventes empregados em unidades industriais de purificação de ácido fosfórico espalhados pelo mundo. Nota-se que existem diversas

opções a serem avaliadas, confrontando-se as características desejadas mencionadas acima de cada um.

Tabela 3.1: Processos industriais de purificação de ácido fosfórico

Indústrias	Solvente Utilizado
Rhône Poulenc	Tributilfosfato (TBP)
Imi	Éter diisopropílico
Albright & Wilson	Metilisobutilcetona
Prayon	Éter diisopropílico + Tributilfosfato (TBP)
Budenheim	Isopropanol
Toyo Soda	Butanol ou isobutanol
APC	Isobutanol

Fonte: FITOUSSI et HELGORSKI - 1982

Assim, utilizar-se-á, para este estudo, a mistura de Éter diisopropílico mais Tributilfosfato (TBP) com uma proporção de mistura constante, a qual não será divulgada por estar entre a faixa de mistura protegida pela U.S. PATENT 3.970.741 (PAVONET, 1976), que vai de 5 a 50% de TBP e de 50 a 95% de Éter diisopropílico. Esta escolha se deve às facilidades descritas por DAVISTER e PEETERBROECK (1982), simplicidade e estabilidade na operação, baixo consumo de energia, alto fator de operação da indústria, não haver perda de P_2O_5 , produção de vários graus de ácido purificado e mínima poluição ambiental.

Em uma unidade industrial, o processo consiste na extração líquido-líquido em contracorrente do ácido fosfórico com um solvente ou mistura de solventes orgânicos, usando como recurso o diferencial da densidade entre o ácido e o solvente. Nesta etapa, o solvente solvata o ácido fosfórico em meio refrigerado, deixando na fase aquosa os fosfatos metálicos presentes na solução aquosa e também parte do ácido que não é extraído. Esta fase aquosa recebe o nome de refinado do processo (subproduto); que seguirá então para um reator onde será

adicionado o ácido sulfúrico. Do reator, o refinado vai para a coluna de extração secundária, similar à primeira, mas nesta será gerado como subproduto o megarafinado (ácido fosfórico com alto grau de impurezas). A fase orgânica desta segunda coluna poderá alimentar a primeira com um solvente parcialmente carregado com ácido fosfórico, como ilustrado no fluxograma da figura 3.1. A fase orgânica (solvente + ácido) segue adiante para outra coluna onde ocorre a lavagem da fase orgânica carregada com solução alcalina em contracorrente. Esta operação tem a finalidade de remover as impurezas que passaram para o solvente. A etapa seguinte ocorre em uma última coluna, onde ocorre a reextração em contracorrente do ácido já purificado com água aquecida por meio de vapor, liberando o solvente para recirculação e utilização no início do circuito.

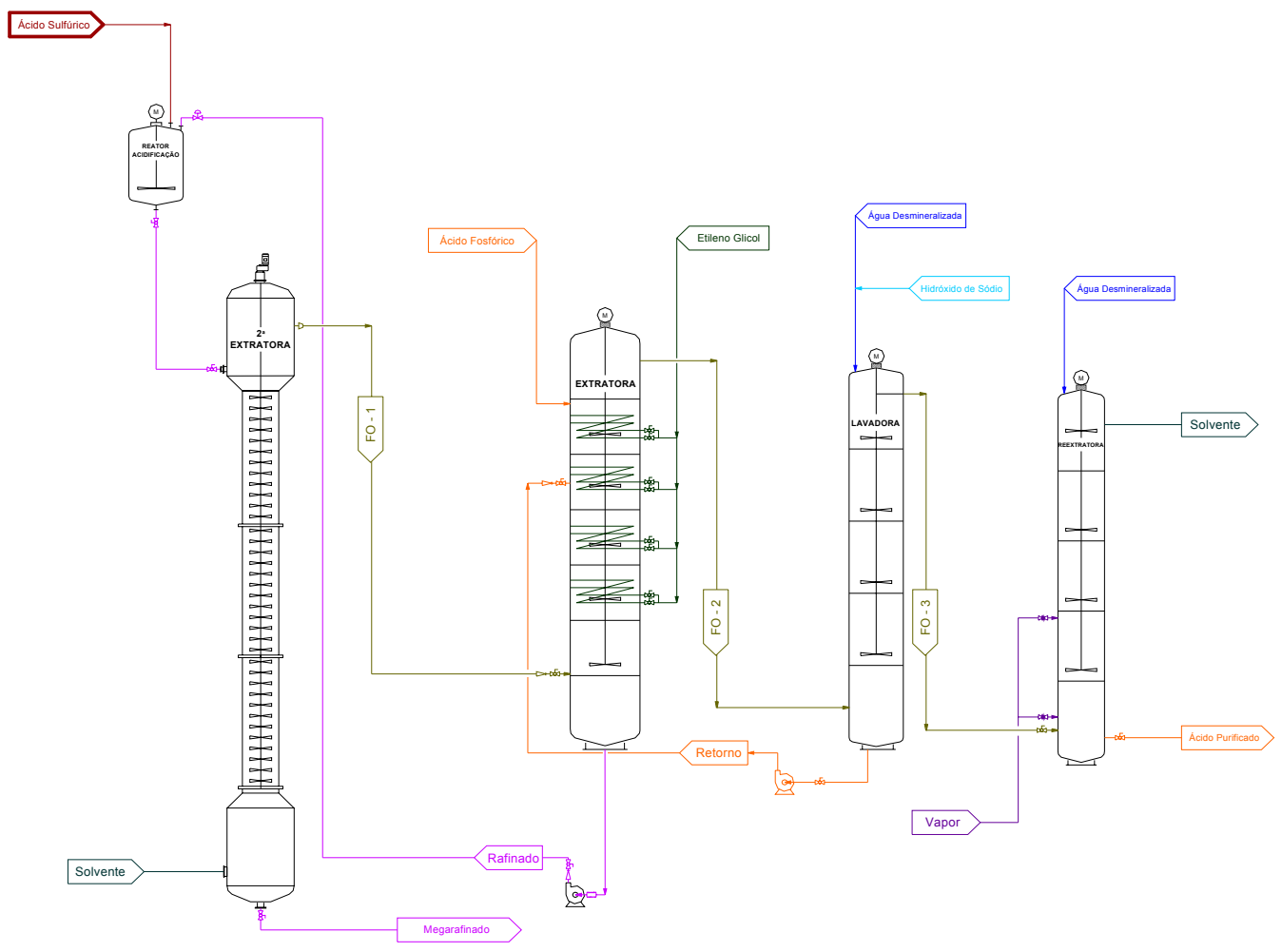


Figura 3.1: Fluxograma industrial da purificação de ácido fosfórico através de extração líquido-líquido.

Fonte: FOSBRASIL S.A.

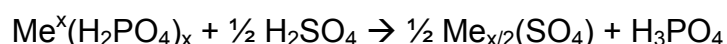
3.2.2 Coluna de extração

A Coluna de extração, ou Extratora possui em média cinco estágios que operam com os mesmos princípios dos misturadores-decantadores.

Cada estágio compreende uma zona de mistura e outra de sedimentação, em um sistema integrado, com agitadores de dupla hélice na zona de mistura. A energia mecânica fornecida pela hélice melhora a formação de gotas e aumenta a turbulência interfacial para uma boa transferência de massa. Os estágios podem ainda possuir serpentinas para promover a refrigeração do sistema, principalmente nos estágios inferiores onde o aumento da temperatura pode causar uma perda de eficiência considerável.

3.2.3 Reator de acidificação

Esse equipamento visa acidificar o Refinado com ácido sulfúrico e aumentar o rendimento da extração pelo deslocamento dos fosfatos metálicos (não extraíveis pelo solvente) para sulfatos metálicos, disponibilizando para extração pelo solvente o ácido fosfórico formado segundo a equação química genérica.



Onde Me = metal (Mg, Fe, Al, Ca, etc).

3.2.4 Coluna secundária de extração

Geralmente com mais estágios que a primeira coluna, esta coluna opera usando os mesmos princípios dos misturadores-decantadores da coluna de Extração, porém sua estrutura interna é constituída de um “empilhamento” de

estágios agitados por meio de uma turbina, e separados por bandejas perfuradas e não possui sistema de refrigeração.

3.2.5 Coluna de lavagem da fase orgânica

Esta coluna tem geralmente quatro estágios e opera com o mesmo princípio do misturador-decantador. Cada estágio consiste em uma zona de decantação e uma zona de mistura (caixa perfurada com agitação). Na zona de mistura (caixa) a fase alcalina aquosa em fluxo descendente e a fase orgânica em fluxo ascendente são colocadas em contato. Os dois componentes fluem para fora da caixa de mistura e são separados em uma zona de sedimentação antes de ir para o próximo estágio.

3.2.6 Coluna de reextração:

Esta coluna opera basicamente com o mesmo princípio da Lavadora e geralmente possui de três a cinco estágios. A reextração do ácido fosfórico da fase orgânica é feita em contracorrente com um fluxo de água aquecida e pela introdução de vapor através de um distribuidor no fundo dessa coluna, que irá garantir a temperatura ideal de reextração do ácido.

3.3 Técnica de planejamento e análise de experimentos

O emprego de técnicas estatísticas em processos químicos vem se destacando cada vez mais como uma ferramenta importante na condução do processo. Isto se deve ao fato de que nos dias atuais tem-se o computador como instrumento de cálculos muito veloz, permitindo desta maneira que estudos e análises estatísticas sejam efetuados simultaneamente com as mudanças nas taxas e parâmetros de um processo.

Estudos realizados por HOPPEN et al. (1996), TRIVIÑOS (1992), DANE (1990) e GIL (1988) demonstram que todas as pesquisas ou trabalhos científicos podem ser classificados de acordo com os objetivos propostos, para encontrar a resposta ou a solução de um problema. Esses autores descrevem três grupos de estudos: exploratórios, descritivos e explicativos (experimentais). Este último consiste “em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto” (GIL, 1988). Estas técnicas trazem as respostas buscadas durante os experimentos e direciona as pesquisas para uma zona de otimização das reações e conversões.

As técnicas estatísticas de experimentos são utilizadas, principalmente, para analisar, interpretar e apresentar as informações de experimentos planejados. Ainda, são ferramentas que ajudam a melhorar o desempenho industrial dos produtos e processos de fabricação (BOWER, 1997).

JURAN et al. (1951) e MONTGOMERY (1997) recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento como, por exemplo, técnica de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais, quando é

importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle.

A técnica de coleta das informações utilizada é denominada de *Projetos fatoriais com duas ou mais variáveis independentes* (REY, 1993; DANE, 1990).

BARROS NETO et al. (2002) diz que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes e não pela sua quantidade total. Além disto, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas deve ser 100%. Para uma mistura de q componentes, portanto, pode ser escrita:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (3.4)$$

Onde: x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um.

Se quisermos otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções tem de continuar obedecendo a equação 3.4.

Para a análise de dados, podem ser utilizados os softwares estatísticos (tais como o MINITAB, o EXCEL e o STATISTICA), que ajudam a usar as técnicas de planejamento e análise de experimentos, além de gerar os gráficos lineares e os gráficos de probabilidade normal (WERKEMA & AGUIAR, 1996; MONTGOMERY, 1997). A análise estatística permite tomar decisões quanto a aceitar ou rejeitar as hipóteses formuladas na primeira etapa dos experimentos (REY, 1993).

Ronald A. Fischer foi quem desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica de ANOVA (*analysis of variance*) como ferramenta primária para a análise estatística do projeto experimental. Outros autores que contribuíram de maneira significativa para

a evolução das técnicas sobre o projeto de experimentos são: Yates, Box, Bose, Kempthorne e Cochran (MONTGOMERY, 1997).

Quando se utiliza esta ferramenta admite-se que cada *j*-ésima observação do *i*-ésimo tratamento é dada por:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (3.5)$$

onde: y_{ij} = *i*-ésima observação aleatória do *j*-ésimo tratamento;

μ = efeito comum ou média da população;

τ_i = efeito do *i*-ésimo tratamento

ε_{ij} = componente aleatório do modelo, erro experimental, resíduo.

3.3.1 Planejamento Fatorial 2^k

De acordo com BUTTON (2001), o planejamento fatorial é indicado para a fase inicial do procedimento experimental quando há necessidade de se definir os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida.

Os experimentos fatoriais são utilizados quando muitos fatores são de interesse no experimento. Em cada replicação desses experimentos todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores são investigadas. Quando se tem vários fatores, o número de experimentos pode ser enorme. Para NAMBOODIRI et al. (1975), o planejamento de experimentos possui como principais vantagens a diminuição do número de ensaios em estudos de um número considerável de fatores e a detecção de interações entre os fatores. Através da aplicação da técnica de planejamento e análise de experimentos fatoriais fracionários, o número de condições experimentais necessárias à obtenção da resposta desejada pode ser reduzido. Segundo JURAN et al. (1951), um experimento fatorial com *k* fatores, cada

um deles com dois (2) níveis, é denominado de experimento fatorial 2^k . Contudo é possível realizar somente uma fração do fatorial completo sem perda de muita informação. Nesse caso usa-se a técnica dos Fatoriais Fracionados, que nada mais é que uma fração do experimento completo em blocos, com a execução de somente um dos blocos projetados, essa técnica é usada no início dos estudos nos experimentos ditos exploratórios, onde o interesse é distinguir os poucos fatores importantes.

Através da codificação determinam-se os níveis atribuídos aos fatores, onde o código “+” (positivo) é o superior, o código “-” (negativo) o inferior e o código “o” (zero) o médio. Para avaliar cada fator, há a necessidade de entender o efeito de um fator \underline{A} que é definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passa do nível inferior (-) de \underline{A} para o nível superior (+) de \underline{A} . Matematicamente, o efeito principal de \underline{A} é dado por:

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-} \quad (3.6)$$

Onde: \bar{y}_{A+} é a média das variáveis de resposta para o nível superior do fator A;
 \bar{y}_{A-} é a média das variáveis de resposta para o nível inferior do fator A.

Se o comportamento de um fator não é o mesmo para ambos os níveis de outro fator, diz-se que há nesse sistema uma interação entre esses dois fatores.

E com o objetivo de otimizar uma resposta, chega-se a superfície de resposta que é uma série de técnicas matemáticas e estatísticas que conduzem ao ponto ótimo da resposta de um processo em uma certa região dos fatores envolvidos de maneira empírica.

Os efeitos principais correspondem à mudança da resposta média quando o nível de um fator é alterado de (-1) para (+1), mantendo os outros fatores constantes.

Embora seja simples estimar os efeitos de interação, muitas vezes é difícil definir qual é realmente o fator de controle que produz uma diferença significativa nas respostas e necessita-se usar os gráficos lineares e de probabilidade normal (DEVOR et al., 1992; MONTGOMERY, 1997). Os autores também recomendam que para se concluir sobre os efeitos principais e de interação dos fatores é necessário aplicar técnicas de análise de variância (ANOVA).

As principais vantagens da técnica fatorial 2^k é que através da análise dos experimentos podem-se indicar as principais tendências e determinar uma direção promissora para as experimentações subseqüentes (OLIVEIRA, 1999; MONTGOMERY, 1997).

Para representar e interpretar graficamente os efeitos principais e de interação é necessário definir duas propriedades, conforme segue (DEVOR et al., 1992).

- O sinal + ou - indica a direção do efeito, isto é, se a resposta aumenta ou decresce com a variação do nível de (-1) para (+1);
- A magnitude indica a intensidade do efeito.

Os gráficos dos efeitos de interação descrevem a variação média de um fator em função dos níveis de outros fatores. Por exemplo, a Figura 3.2(a) ilustra que o efeito provocado pela mudança de nível do fator *A* na resposta depende do nível do fator *B*, portanto, existe interação entre os fatores *A* e *B*. A Figura 3.2(b) mostra que

o efeito provocado pela mudança do nível do fator A na resposta é independente do nível do fator B , portanto não existe interação entre os fatores.

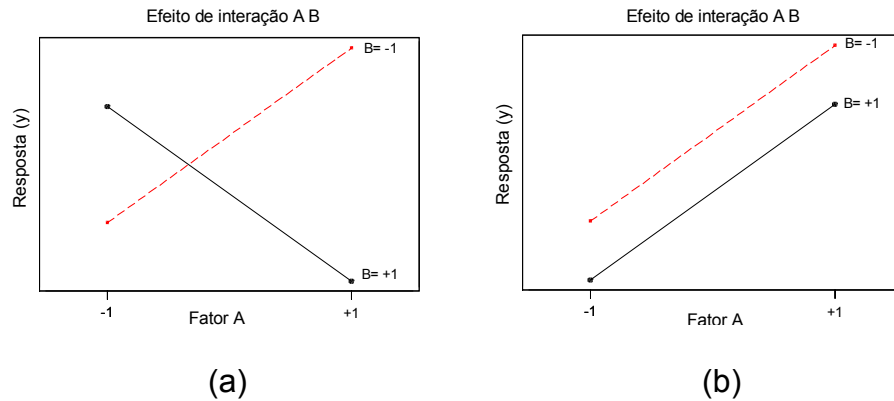


Figura 3.2 – Gráficos de Efeitos de Interação

Outro tipo de gráfico que pode ser utilizado na análise de experimentos é o de probabilidade normal, que são utilizados nas situações onde não é possível repetir um experimento fatorial 2^k , e é importante obter uma estimativa independente do erro experimental para julgar a importância dos efeitos principais e de interação (DEVOR et al. 1992). Existe interação entre dois ou mais fatores de um experimento se o efeito da variação de um fator depende dos níveis em que são considerados os outros fatores (MONTGOMERY, 1997). Dessa forma, a interação entre dois fatores A e B mede o erro cometido estimando-se o efeito principal apenas de A , como se esta fosse a variável independente de B (BOX et al., 1978). CRUZ et al. (1997) definem que os erros podem ser classificados em dois grupos:

- Erros sistemáticos: são causados por fontes identificáveis. Esse tipo de erro faz com que os resultados experimentais estejam acima ou abaixo do valor real, influenciando a exatidão da medida.

- Erros aleatórios: são as flutuações que ocorrem de uma repetição para outra, porém, todos os possíveis resultados estão dentro de um intervalo de valores. Esse tipo de erro afeta a precisão das medidas.

O uso dos gráficos de probabilidade normal é baseado no fato de que os efeitos principais ou de interação que são desprezíveis se distribuem segundo uma distribuição normal centrada em zero e com variância σ^2 , ou seja, esses efeitos tendem a se concentrar ao longo de uma reta normal no gráfico. Porém se os pontos marcados no gráfico parecem desviar-se de algum modo dessa linha imaginária, existem motivos para acreditar que esses dados obtidos não estão distribuídos de maneira normal, portanto, são efeitos significativos que devem ser analisados com mais detalhes (LEVINE et al., 1998).

3.3.2 Teste das hipóteses

Para tratar os dados obtidos no experimento, precisa-se ter em mente que uma hipótese estatística é uma afirmação sobre os parâmetros de uma distribuição de probabilidade. Portanto para o teste das hipóteses utilizam-se os seguintes passos:

1. Formular a hipótese;
2. Realizar o experimento obtendo uma amostra aleatória;
3. Calcular uma estatística apropriada;
4. Comparar com um critério de rejeição (distribuição de referência) ou calcular a evidência contra a hipótese nula (o p-valor).

O p-valor é uma probabilidade, portanto numericamente está entre zero e um. O p-valor do teste indica a probabilidade de ocorrer eventos como aqueles

observados no experimento ou piores, sendo verdadeira a hipótese nula. Os cálculos levam a uma estatística (F_0) que deve ser comparada com uma distribuição de referência (F), e assim temos o p-valor do teste.

Com os dados analisados matematicamente e com os testes planejados corretamente é possível rejeitar ou aceitar as hipóteses formuladas. BARKER (1985) denomina esse processo de inferência estatística.

LEVINE et al. (1998), DEVOR et al. (1992) e MONTGOMERY (1997) propõem uma metodologia ou uma série de passos que podem ser utilizados para conduzir o teste de hipótese dos experimentos. Para tanto deve se partir de duas hipóteses sobre determinado(s) parâmetro(s). A primeira é a hipótese nula (H_0). Esta hipótese parte do princípio de que não existe nenhuma diferença significativa entre os fatores analisados de uma população e será sempre a hipótese testada no experimento. A segunda é a hipótese alternativa (H_1) e parte do princípio de que será verdadeira caso a hipótese nula seja considerada falsa.

3.3.3 Significância e confiabilidade nos experimentos

Ao realizar os experimentos podem-se estimar alguns parâmetros que reduzem a probabilidade de errar nas decisões ou de chegar a uma conclusão incorreta sobre os fatores que influenciam o sistema investigado (LEVINE et al. 1998).

- **Nível de significância.** A probabilidade de se cometer um erro ao se rejeitar a hipótese nula, quando ela é verdadeira, é identificada como o nível de significância (α) do teste estatístico. Geralmente pode-se controlar a probabilidade deste erro, decidindo o nível de risco α que se esta disposto a tolerar, em termos de

rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira. Os autores da literatura de planejamento e análise de experimentos recomendam selecionar os níveis de α em 0,1 ou menos. Ainda uma vez selecionado o valor de α é possível determinar o tamanho da região de rejeição da hipótese nula do experimento. Podem-se determinar desta forma os valores críticos que dividem as regiões de rejeição e de não-rejeição (Figura 3.3).

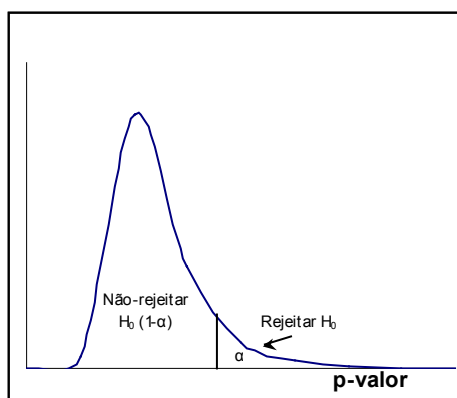


Figura 3.3: Regiões de rejeição e de não-rejeição para o p-valor

- **O coeficiente de confiança.** O complemento da probabilidade de um erro de rejeição da hipótese nula sendo ela verdadeira é denominado de coeficiente de confiança, que é identificado como $(1-\alpha)$. Quando este termo é multiplicado por 100% passa a simbolizar o nível de confiança do experimento. Com essa estimativa é possível afirmar se a média aritmética da população está contida dentro de um intervalo.

3.3.4 Análise da variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais

são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema. Os cálculos matemáticos desta técnica estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Tabela da Análise da Variância – ANOVA

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_0
Entre tratamentos	$SQ_{Trat} = \sum_{i=1}^a n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$a - 1$	$QM_{Trat} = \frac{SQ_{Trat}}{a - 1}$	$F_0 = \frac{QM_{Trat}}{QM_{Res}}$
Erro (dentro dos tratamentos)	$SQ_{Res} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{y}_{ji} - \bar{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^a n_i - a$	$QM_{Res} = \frac{SQ_{Res}}{\sum_{i=1}^a n_i - a}$	
Total	$SQ_{Tot} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{y}_{ji} - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^a n_i - 1$		

3.3.5 Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}

Ao realizar experimentos, é comum verificar a necessidade de estudar o efeito de um ou mais fatores de controle ao mesmo tempo (ABRAHAM et al., 1999). A aplicação das técnicas de planejamentos de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p} , mostra-se como uma das soluções para esse tipo de problema. MONTGOMERY (1997) ressalta que, com essas técnicas, é possível analisar os efeitos sobre uma resposta de interesse, de k fatores com dois níveis cada um, em 2^{k-p} combinações de testes, realizando-se apenas uma parte do experimento (metade quando p é igual a um, ou um quarto quando p é igual a dois), sem comprometer significativamente a precisão das conclusões decorrentes da análise de resultados. BOX & LIU (1999) descrevem um estudo sobre as técnicas fatoriais fracionadas 2^{k-p} e ressaltam a eficiência de obter informações confiáveis com esses métodos. MONTGOMERY (1997) ressalta três idéias importantes que justificam a utilização das técnicas de experimentos fatoriais fracionados. A primeira delas é a dispersão dos efeitos, a

segunda característica é denominada de propriedade de projeção e a terceira é a experimentação seqüencial.

Segundo MONTGOMERY (1997), a resolução de um planejamento fatorial fracionado está relacionado ao padrão de sobreposição entre os efeitos dos fatores. O autor recomenda que nos experimentos deve-se utilizar a maior resolução possível, porque com isso é possível desprezar os efeitos de interação de mais alta ordem, e define as resoluções III, IV e V a seguir:

- Resolução III – isto significa que ao menos alguns efeitos principais são confundidos com efeitos de interação de dois fatores;
- Resolução IV – se um planejamento é de resolução IV isto significa que ao menos alguns efeitos principais são confundidos com efeitos de interação de três fatores, e ao menos alguns efeitos de interação de dois fatores são confundidos com outros efeitos de interação de dois fatores;
- Resolução V – se um planejamento é de resolução V, ao menos alguns dos efeitos principais são confundidos com efeitos de interação de quatro fatores e os efeitos de interação de dois fatores são confundidos com os efeitos de interação de três fatores.

3.3.6 Metodologia de superfície de resposta

Segundo TAY e BUTLER (1999) e MYERS et al. (1989), a metodologia de Superfície de Resposta (MSR ou RSM do inglês *Response Surface Methodology*), é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usadas na modelagem matemática de respostas. Esse método foi desenvolvido por George Box, com a colaboração de outros autores, na década de 1950 e foi motivado pela

necessidade de utilizar um procedimento para determinar as condições ótimas (ou níveis ótimos) dos fatores de controle que interferem na resposta de um sistema (MYERS et al., 1989).

A MSR é um procedimento que pode ser aplicado na modelagem de problemas em que são observadas várias características de qualidade. Esse método também conhecido com otimização de multi-resposta (*multiple-response experimental design*) (MYERS & MONTGOMERY, 1995; KHURI & CORNEL, 1987). Um fator importante que facilita o uso do MSR com multi-resposta é o avanço tecnológico dos softwares estatísticos. Com essa evolução também foi possível reduzir os erros nas análises estatísticas dos problemas estudados (TAY & BUTLER, 1999).

Segundo BOX & HUNTER (1957) as principais razões para estudar os problemas de um sistema com a MSR são:

- Determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que determinam o melhor valor para a resposta y_i ;
- Necessidade de se conhecer as características da função resposta, que se aproxima das condições reais de operação dos sistemas;
- Interesse em identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros e as respostas.

Segundo COCHRAN e COX (1957) a função matemática que descreve a superfície de resposta é dada pela equação (3.7).

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (3.7)$$

Sendo que x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o resíduo ou erro experimental.

Segundo MYERS et al. (1989), os polinômios algébricos são amplamente utilizados para se aproximar da região de resposta. GUEDES (1996) afirma que o grau de aproximação depende essencialmente do grau do polinômio e da faixa do intervalo considerado. Os polinômios de primeira ordem geralmente são a primeira função que são utilizadas para se aproximar o conjunto de resultados (equação 3.8). Neste caso procura-se verificar se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície plana,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3.8)$$

sendo que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$, representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

MONTGOMERY (1997) ressalta que se a variação da resposta em função dos fatores é melhor modelada por uma superfície não plana, ou seja, o teste estatístico aponta que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema porque existe uma curvatura na superfície de resposta, então a função a ser aproximada ao conjunto de resultados é um polinômio de ordem mais alta, como um modelo de segunda ordem, dado pela equação (3.9). Segundo COCHRAN & COX (1957), esse modelo é o mais utilizado para ajustar a superfície de resposta.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.9)$$

Sendo que $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \dots, \beta_{ij}$, representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

3.3.7 Experimento fatorial 2^k para ajustar a superfície de resposta

MYERS e MONTGOMERY (1995) e BOX & HUNTER (1957), ressaltam que antes de realizar os experimentos é conveniente que os fatores de controle sejam codificados no intervalo (-1, +1). Uma forma de fazer a transformação é dada pela equação (3.10). Essa codificação é utilizada porque facilita a construção dos planejamentos experimentais, remove as unidades de medida dos fatores de controle e a distância ao longo dos eixos.

$$x_i = \frac{(\xi_i - n_c)}{\Delta x_i} \quad (3.10)$$

Sendo que ξ_i representa o nível da variável natural do processo de fabricação, n_c é o ponto central utilizado no experimento e Δx_i é o valor de escala ou o incremento na variável independente.

- Planejamento para o ajuste de um modelo de primeira ordem: esse tipo de experimento é utilizado quando se deseja aproximar rapidamente da superfície de resposta.

A classe de planejamento que satisfaz as condições apresentadas anteriormente, é o experimento fatorial 2^k , com pontos centrais (n_c). Esse método consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível x_0 (0,0), intermediário aos níveis (-1, +1), para os fatores x_i ($i=1, 2, \dots, k$). Segundo MONTGOMERY (1997), os pontos centrais são utilizados para conservar a linearidade dos efeitos provocados pelos fatores no experimento, assim como, para se estimar os erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos pelos fatores nas respostas.

- Planejamento para o ajuste de um modelo de segunda ordem: Um planejamento experimental para o modelo de segunda ordem devem conter pelo menos três (3) níveis para cada fator (MONTGOMERY, 1997). A série de

experimentos que podem ser utilizados no planejamento da superfície de resposta de segunda ordem são os planejamentos rotáveis (*rotatable second design*) (BOX & HUNTER, 1957).

A classe de planejamento rotável mais usado para ajustar o modelo de segunda ordem é o planejamento composto central. Este planejamento consiste de um 2^k fatorial ou fatorial fracionado 2^{k-p} mais 2^k pontos axiais e n_c pontos centrais (BOX & HUNTER, 1957).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A execução dos experimentos na bancada do laboratório necessitou o desenvolvimento de uma metodologia que representasse as mesmas etapas de um processo industrial, através do uso de funis de separação para proceder às extrações, lavagens e reextrações do ácido fosfórico, com o objetivo de aumentar o rendimento de extração do ácido fosfórico, com baixos teores de sulfato e de metais contaminantes para a fase orgânica da extração do P_2O_5 do refinado acidulado.

Aplicando a equação (3.3) para o ácido fosfórico em equilíbrio nas duas fases (orgânica e aquosa) tem-se na Tabela 4.1 os valores do efeito da divisão do extrator em porções conforme as relações O/A (Orgânica/Aquosa).

Tabela 4.1: Efeito da divisão do extrator em porções no experimento.

Relação O/A	P	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
5:1	0,2312	0,1765	0,0311	0,0055	0,0010	0,0002
6:1	0,1404	0,2284	0,0521	0,0119	0,0027	0,0006
7:1	0,0864	0,2866	0,0822	0,02356	0,0068	0,0019

A Tabela 4.1 mostra, portanto, que o maior volume de extração é obtido já na primeira etapa, onde se obtém de 71,34% a 82,35% da massa inicial do soluto extraída, conforme a relação O/A empregada. Assim, ensaios de extração realizados em bancada de laboratório podem ser processados em uma única etapa de extração. Experimentalmente verifica-se que, da quantidade de soluto remanescente da solução original (refinado), aproximadamente de 15,71% a 25,51% da massa correspondem aos sais de fosfatos metálicos que constituem as impurezas presentes na solução de ácido fosfórico, as quais se deseja remover.

Para estudar o processo extrativo em bancada de laboratório, primeiro há a necessidade de se determinar as variáveis que serão estudadas. Neste estudo tomou-se oito variáveis sendo elas:

- A - H₂O adicionado;
- B - NaOH adicionado;
- C - agitação na lavagem;
- D - relação O/A (Solvente/Ácido);
- E - agitação da extração;
- F - H₂SO₄ adicionado;
- G - agitação extração do refinado;
- H - temperatura do solvente.

A escolha das variáveis foi baseada no fluxograma de uma planta industrial típica e tem como objetivo a pesquisa exploratória, para determinar quais são os principais fatores do processo que devem ser estudados. Após a realização da bateria dos experimentos exploratórios, em ordem totalmente aleatória, realizam-se as análises estatísticas, para eliminar as variáveis que não têm influência significativa sobre a extração, dentro das faixas empregadas nos testes. Em uma etapa posterior realiza-se novo planejamento, levando-se em consideração somente as variáveis mais importantes.

O planejamento fatorial fracionário escolhido tem resolução IV e, portanto, permite a associação de interações de segunda ordem entre si e de efeitos principais com interações de terceira ordem (BARROS NETO et al., 2002). O experimento exploratório gerado no software Minitab utilizando as oito variáveis escolhidas, previu dezesseis ensaios.

Os níveis dos fatores escolhidos foram adimensionados para facilitar a interpretação dos resultados obtidos, segundo as variáveis estudadas. Os experimentos foram realizados aleatoriamente o que evita vícios sistemáticos de experimentação e gera uma distribuição de referência. A amostra do ácido e a mistura de solventes usados nos experimentos são de uma única fonte, evitando os desvios referentes às variações de composições do ácido e do solvente.

A Tabela 4.2 mostra os fatores estudados e os seus níveis escolhidos para a etapa de experimentos exploratórios, e a Tabela 4.3 a relação dos ensaios planejados, ainda sem estarem na forma aleatória.

Tabela 4.2: Níveis dos fatores estudados – Exploratório.

Fator	Inferior (-)	Superior (+)
A – H ₂ O adicionada	10	30
B – NaOH adicionada	0,5	4,5
C – Agitação na lavagem	30	90
D – Relação O/A (Solvente/Ácido)	4	6
E – Agitação da extração	30	180
F – H ₂ SO ₄ adicionado	10	35
G – Agitação extração do refinado	30	180
H – Temperatura do solvente	15	30

A escolha dos limites inferior e superior para cada fator foi baseado em dados de um processo industrial e extrapolados para valores acima e abaixo, com o objetivo de ampliar a faixa de abrangência dos experimentos, buscando estabelecer pontos ótimos e pontos ruins de operação, com os quais após a aplicação do tratamento estatístico, pode-se encontrar a região de trabalho que atenda aos objetivos propostos neste estudo.

Tabela 4.3: Planejamento dos experimentos – Exploratório.

número	A	B	C	D	E	F	G	H
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	-	+	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+	+
4	+	+	-	-	+	+	-	-
5	-	-	+	-	+	+	+	-
6	+	-	+	-	+	-	-	+
7	-	+	+	-	-	+	-	+
8	+	+	+	-	-	-	+	-
9	-	-	-	+	+	+	-	+
10	+	-	-	+	+	-	+	-
11	-	+	-	+	-	+	+	-
12	+	+	-	+	-	-	-	+
13	-	-	+	+	-	-	+	+
14	+	-	+	+	-	+	-	-
15	-	+	+	+	+	-	-	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+

4.1 Seqüência do procedimento de extração

Cada ensaio seguiu uma seqüência de etapas ilustradas na figura 4.1, onde cada uma corresponderá à seqüência do processo industrial, que se pretende simular. São elas:

1ª etapa - Lavagem: ocorre a formação do ácido que retorna para a extração;

2ª etapa - Extração: ocorre a formação do refinado (fase aquosa), que contém o ácido fosfórico que se deseja recuperar;

3ª etapa - Acidulação: ocorre a reação do refinado com o ácido sulfúrico, disponibilizando o ácido fosfórico para a extração;

4ª etapa - Reextração: faz-se a recuperação do P_2O_5 extraído pelo solvente, retornando-o para o meio aquoso na forma de ácido fosfórico.

Os produtos finais obtidos da 4ª etapa, observados na figura 4.1, que são o megarrefinado e o ácido reextraído, fornecem cada um, amostras que após

determinação em laboratório do teor de P_2O_5 , do teor de Sulfato (SO_4) e dos teores de Cromo, Ferro, Molibdênio, Vanádio e Zinco, que, agrupados, geram o teor de metais contaminantes, teores estes que serão as variáveis resposta a serem avaliadas.

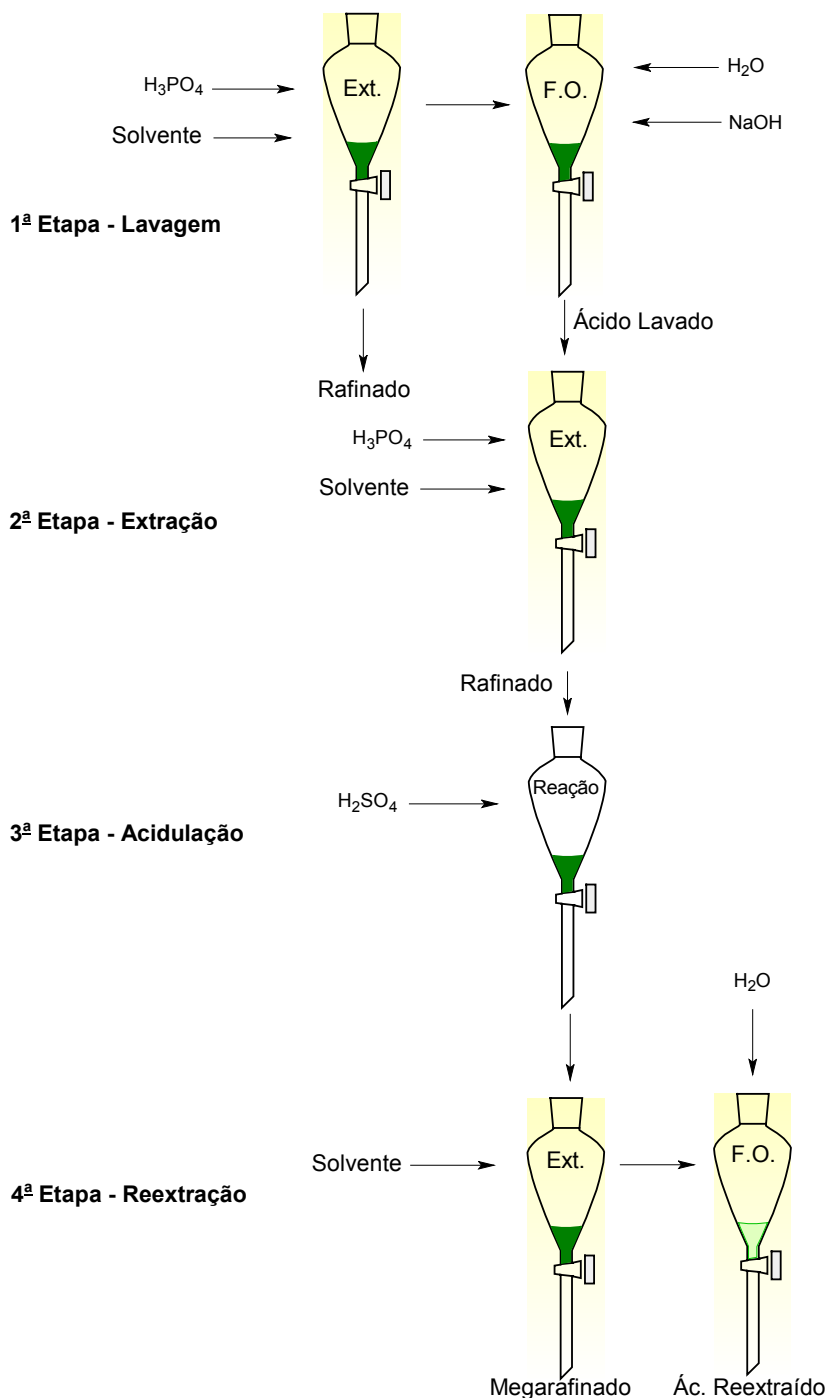


Figura 4.1: Fluxograma das etapas de extrações do experimento

4.1.1 Equipamentos utilizados

- ⇒ Balão de 500 mL;
- ⇒ Provetas de 10, 100, 250 e 1000 mL;
- ⇒ Buretas de 10 e 50 mL;
- ⇒ Balança semi-analítica;
- ⇒ Funil de separação de 2000 mL;
- ⇒ Banho termostático de 0 a 100 °C;
- ⇒ Termômetro de -10 a 110 °C;
- ⇒ Cronômetro;

Todos os equipamentos utilizados eram calibrados para garantir, validar e dar a confiabilidade as medições efetuadas durante os ensaios.

4.1.2 Materiais

- ⇒ Ácido Fosfórico Grau Fertilizante a aproximadamente 62,5% de P_2O_5 ;
- ⇒ Éter Diisopropílico grau industrial;
- ⇒ Tributilfosfato (TBP) grau industrial.

4.2 Metodologia dos ensaios

1. - Acondicionar volume suficiente do solvente preparado para a realização do teste, no banho termostático, ajustado na temperatura desejada.
 - Tomar a alíquota determinada no planejamento, em proveta previamente tarada. Anotar a massa.
 - Transferir o volume para o funil de separação, (se a alíquota desejada for superior a 1000 mL, tomar alíquota faltante na mesma proveta e somar as massas);

2. - Tomar uma alíquota de 200 mL do ácido fosfórico previamente analisado em proveta previamente tarada.
 - Anotar a massa.
 - Transferir o volume para o funil de separação contendo o solvente;
3. - Fechar o funil e proceder a agitação sob água corrente, durante o tempo determinado no planejamento.
 - Deixar decantar as fases obtidas por 15 minutos e proceder a separação das fases. Para a determinação do tempo de separação, efetuou-se uma mistura prévia do solvente com o ácido, promoveu-se a agitação e cronometrou-se o tempo de separação das fases, adicionando mais 10 minutos no tempo para garantir a decantação das gotículas;
4. - Na fase orgânica resultante, adicionar a alíquota de água determinada no planejamento (utilizar uma proveta de 50 mL), contendo a alíquota de NaOH determinada no planejamento (utilizar uma bureta de 10 mL). Anotar a massa.
 - Proceder a agitação durante o tempo determinado no planejamento.
 - Deixar decantar as fases obtidas por 15 minutos.
 - Proceder a separação das fases, recebendo a fase aquosa em proveta de 100 mL previamente tarada.
 - Anotar o volume, a massa e reservar;
5. - Em outro funil de separação repetir o item 1 desta metodologia.
 - Tomar nova alíquota de 200 mL do ácido fosfórico previamente analisado, em proveta previamente tarada.
 - Anotar a massa, juntar a fase aquosa obtida no item 4 desta metodologia.
 - Anotar o volume e a massa final.

- Transferir o volume total para o funil de separação contendo o solvente;
- 6.
- Fechar o funil e proceder a agitação durante o tempo determinado no planejamento.
 - Deixar decantar as fases obtidas por 15 minutos e proceder a separação das fases, recolhendo a fase aquosa em proveta de 250 mL previamente tarada.
 - Anotar o volume, a massa obtida e reservar;
- 7.
- Repetir o item 1 desta metodologia, utilizando outro funil de separação.
 - Adicionar na fase aquosa obtida no item 6 desta metodologia, à alíquota de H_2SO_4 determinada no planejamento (utilizar uma bureta de 50 mL). Anotar a massa.
 - Homogeneizar.
 - Transferir o volume total para o funil de separação contendo o solvente;
 - Repetir o item 3 desta metodologia.
 - Recolher a fase aquosa em proveta de 100 mL, previamente tarada.
 - Anotar o volume e a massa.
 - Guardar a amostra para análises laboratoriais;
- 8.
- Na fase orgânica resultante do item 7 desta metodologia, medir a densidade e a massa.
 - Para promover a reextração do ácido fosfórico, adicionar na fase orgânica contida no funil de separação uma alíquota de 100 mL de água aquecida a 60°C . Anotar a massa.
 - Agitar por 60 segundos.
 - Deixar decantar por 15 minutos.

- Recolher a fase aquosa em um balão volumétrico de 500 mL, previamente tarado.
- Repetir a reextração por mais duas vezes, recolhendo as fases aquosas obtidas no mesmo balão.
- Anotar a massa obtida.
- Completar o volume do balão para 500 mL após a solução estar em temperatura ambiente.
- Anotar a massa final.

4.3 Metodologia analítica

Foram analisadas as fases aquosas obtidas nos itens 7 e 8, nas seguintes determinações: P_2O_5 total, Densidade, SO_4 , Fe, Na, Cr, V, Zn, Mo.

P_2O_5 – determinação colorimétrica (NBR 9560/86). A natureza da reação fundamenta-se entre os íons ortofosfatos, molibdatos e vanadatos em meio ácido a 0,5 N, com a formação do Ácido molibdovanadato fosfórico, um composto de cor amarela. A intensidade da cor é diretamente proporcional à concentração da solução, a qual é determinada em espectrofotômetro de colorimetria (ver figura 4.2) com comprimento de onda definido (430 nm).

Fe – determinação colorimétrica (FB 02/00). O método analítico fundamenta-se que os íons ferro (Fe^{+2}) formam com o Cloreto de fenantrolina monohidratado, um complexo de cor vermelha estável, desde que o pH situe-se entre 2 e 9. Para determinar o ferro total, efetua-se uma redução prévia de Fe^{+3} para Fe^{+2} , com Cloridrato de hidroxilamina.

SO_4 – determinação turbidimétrica (FB 01/00). Este método consiste no fato de que, em condições apropriadas, os íons SO_4 reagem com o Cloreto de bário ($BaCl_2$),

formando micro-cristais de BaSO_4 , os quais mantidos em suspensão são medidos no espectrofotômetro pela turbidez que causam na solução.



Figura 4.2 – Espectrofotômetro Micronal B-582

Densidade – densímetro Anton Paar (ver figura 4.3) ou densímetro de vidro. É a determinação da massa de um volume definido de amostra, através do uso de balões volumétricos de 100 mL com o gargalo cortado. Faz-se paralelamente o controle da temperatura, pois a cada variação de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ desta, resulta na variação da densidade final da amostra a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, em consequência da alteração do volume. Para cada produto existe um Coeficiente de Dilatação (CD), que no caso do Ácido fosfórico é $0,0008\text{ g/}^{\circ}\text{C}$.



Figura 4.3 – Densímetro Anton Paar DMA-38

Cr, Mo, Na, V e Zn – espectrometria de plasma via ICP (ver figura 4.4). O método analítico consiste na distinção de elementos de acordo com a coloração produzida por eles quando elevado à condição de plasma (quarto estado da matéria) indutivamente acoplado à rádio freqüência (RF) em pressão atmosférica. As intensidades das linhas espectrais características dos elementos de interesse são medidos com um filtro espectrofotômetro ou um monocromador simples (dispositivo que isola um feixe da região do comprimento de onda de radiação de uma fonte policromática), com sistema de detecção e leitura.



Figura 4.4 – ICP-AES Varian

4.4 Metodologia de obtenção dos pontos (avaliação qualitativa)

Para a composição dos pontos, primeiramente deve-se estabelecer alguns critérios que conduzam à unificação da região de interesse. Como existem duas regiões distintas de interesse, máxima para a recuperação de P_2O_5 e mínima para a contaminação por SO_4 e Metais, as variáveis resposta obtidas para o P_2O_5 de menores valores receberão pontos igualmente de menor valor. As variáveis de respostas do SO_4 e Metais de menores valores receberão pontos de maior valor.

Desta maneira ocorrerá a inversão dos valores das variáveis resposta para os parâmetros SO_4 e metais, ficando desta maneira ajustados os valores para uma única direção, a região de interesse, com o qual se pode obter superfícies de resposta mais coerentes com os objetivos desejados neste estudo.

Após definido os critérios, deve-se estabelecer a faixa de valores para as respostas de maior interesse. Nesta etapa se avaliam os valores das variáveis resposta que indiquem uma região aonde ocorre uma extração de P_2O_5 que seja considerada como aceitável. O mesmo critério deve ser adotado para o SO_4 e para os Metais. Os valores destas regiões receberão os maiores valores de pontos. Contudo ainda deve-se levar em conta a importância de cada variável resposta no estudo. Para isto a solução é estabelecer pesos para cada variável resposta. Desta maneira há o direcionamento para um ponto ótimo de dosagem de cada um dos fatores significantes estudados. Uma vez estabelecidos os pontos parciais para cada uma das variáveis resposta, deve-se unificar os pontos gerados, aplicando a equação (4.1).

$$E_c = (E_{P_2O_5} \cdot P_{P_2O_5}) + (E_{SO_4} \cdot P_{SO_4}) + (E_{met} \cdot P_{Met}) \quad (4.1)$$

Onde: E_c é o ponto global calculado para cada ensaio;

$E_{P_2O_5}$ é o ponto parcial atribuído para o teor de P_2O_5 de cada ensaio;

$P_{P_2O_5}$ é o peso atribuído para o fator P_2O_5 ;

E_{SO_4} é o ponto parcial atribuído para o teor de SO_4 de cada ensaio;

P_{SO_4} é o peso atribuído para o fator SO_4 ;

E_{Met} é o ponto parcial atribuído para o teor de Metais de cada ensaio;

P_{Met} é o peso atribuído para o fator Metais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após concluir a série de experimentos e análises laboratoriais, chega-se aos teores de P_2O_5 , SO_4 e dos metais (composta pela soma dos teores de Cr, Fe, Mo, Na, V e Zn), para a fase aquosa (megarafinado) e para a fase orgânica (Reextraído). Com estes resultados, foram efetuados os cálculos de distribuição destes teores entre as fases através das equações (5.1), (5.2) e (5.3).

Cálculo utilizado para obtenção da fração de P_2O_5

$$P_2O_5 = \frac{x_a}{x_a + x_b} \quad (5.1)$$

Onde: x_a é a massa de P_2O_5 no reextraído;

x_b é a massa de P_2O_5 no megarafinado.

Cálculo utilizado para obtenção da fração de SO_4

$$SO_4 = \frac{y_a}{y_a + y_b} \quad (5.2)$$

Onde: y_a é a massa de SO_4 no reextraído;

y_b é a massa de SO_4 no megarafinado.

Cálculo utilizado para obtenção da fração de Metais

$$Metais = \frac{z_a}{z_a + z_b} \quad (5.3)$$

Onde: z_a é a massa de Metais no reextraído;

z_b é a massa de Metais no megarafinado.

5.1 Bateria de experimentos exploratórios

Na Tabela 5.1 são mostrados os percentuais obtidos para os experimentos exploratórios e a ordem aleatória empregada. Deve-se notar que os valores estão expressos em uma escala de 0,000 a 1,000, representando assim a fração percentual obtida. Os resultados apresentados se referem à fase aquosa do produto reextraído da fase orgânica da etapa 4 do procedimento de extração, ilustrado na figura 4.1. Também se observa na Tabela 5.1 os ensaios onde os objetivos propostos tiveram os melhores resultados. Foram assinalados com ✓ (em azul) os valores de resposta com a maior recuperação do P_2O_5 ou com a menor contaminação de SO_4 e metais. Estão assinalados com ✗ (em vermelho) os resultados opostos aos objetivos desejados, ou seja, onde se tem a menor recuperação do P_2O_5 ou a maior contaminação por SO_4 e metais na fase orgânica.

Tabela 5.1: Resultados das análises do H_3PO_4 reextraído – Exploratório.

Ensaio	Ordem	P_2O_5	SO_4	Metais
1	6	0,418	0,164	0,015
2	16	0,612	0,381	0,060
3	10	0,414	0,156	0,028
4	15	0,451	0,138	0,046
5	7	0,731	0,518	0,206
6	9	0,729	0,607 ✗	0,201
7	3	0,447	0,115	0,017
8	14	0,567	0,361	0,048
9	8	0,362 ✗	0,083 ✓	0,011 ✓
10	5	0,782 ✓	0,606	0,266 ✗
11	4	0,636	0,471	0,089
12	12	0,374	0,108	0,018
13	13	0,506	0,203	0,143
14	2	0,712	0,587	0,145
15	1	0,483	0,216	0,082
16	11	0,658	0,430	0,084

Os dados da Tabela 5.1, foram inseridos no Planejamento Fatorial Fracionado, gerado anteriormente com o software Minitab. Os nomes dos fatores foram alterados para uma forma mais compacta, conforme listagem abaixo:

- H₂O ⇒ H₂O adicionada;
- NaOH ⇒ NaOH adicionado;
- Lavagem ⇒ agitação na lavagem;
- O/A ⇒ relação O/A (Solvente/Ácido);
- Ext. H₃PO₄ ⇒ agitação da extração;
- H₂SO₄ ⇒ H₂SO₄ adicionado;
- Ext. Raf ⇒ agitação extração do refinado;
- Solvente ⇒ temperatura do solvente.

5.1.1 Avaliação das variáveis principais

Em vista do exposto no capítulo 4, o planejamento experimental gerado é fracionado e há associações entre os efeitos a serem consideradas. Pela análise dos resultados preliminares, verifica-se que alguns dos fatores estudados têm pouca influência e podem ser eliminados da análise, como é o caso dos fatores: Lavagem e Ext. H₃PO₄ e as suas combinações. Estes fatores não apresentaram efeitos significativos nas respostas dos experimentos, uma vez que pertencem a etapa de obtenção do refinado. Com a retirada destes fatores da análise, a influência destes ou de suas combinações fica confundida com o ruído experimental, o que permite avaliar a significância dos efeitos através de um p-valor.

5.1.2 Recuperação percentual do P₂O₅

Observando um nível de 5% de significância na Tabela 5.2, que é gerada pela ANOVA, são importantes os efeitos principais: H₂O, NaOH, H₂SO₄ e a interação NaOH*Ext. Raf., onde se observam p-valores menores que 0,05, que estão destacados em “negrito”, que permitem rejeitar a hipótese nula dos fatores ou interações correspondentes, pois a probabilidade de ocorrer o evento observado é muito pequena. Os efeitos destes fatores sobre a recuperação do P₂O₅ indicam que as médias das concentrações são diferentes, contrariando a Hipótese nula que busca a igualdade das médias, quando passa-se do nível inferior (-) para o nível superior (+). Este critério de buscar a diferença das médias, através do p-valor, será adotado também para as avaliações subseqüentes da contaminação pelo SO₄ e metais.

Tabela 5.2: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de P₂O₅ – Exploratório.

Termos	Efeito	Coef.	Coef. SE	valor T	p-valor
Constante		0,55500	0,004507	123,14	0,000
H ₂ O	-0,08750	-0,04375	0,004507	-9,71	0,010
NaOH	-0,04250	-0,02125	0,004507	-4,71	0,042
Rel. O/A	-0,03250	-0,01625	0,004507	-3,61	0,069
H ₂ SO ₄	0,24750	0,12375	0,004507	27,46	0,001
Ext. Raf	0,01250	0,00625	0,004507	1,39	0,300
Solvente	0,02250	0,01125	0,004507	2,50	0,130
H ₂ O*NaOH	0,01000	0,00500	0,004507	1,11	0,383
H ₂ O*Rel. O/A	-0,01000	-0,00500	0,004507	-1,11	0,383
H ₂ O*H ₂ SO ₄	-0,00500	-0,00250	0,004507	-0,55	0,635
H ₂ O*Ext. Raf	0,01000	0,00500	0,004507	1,11	0,383
H ₂ O*Solvente	0,01000	0,00500	0,004507	1,11	0,383
NaOH*H ₂ SO ₄	0,00500	0,00250	0,004507	0,55	0,635
NaOH*Ext. Raf	-0,04000	-0,02000	0,004507	-4,44	0,047

Pode-se identificar na figura 5.1 os efeitos potencialmente importantes, que são aqueles que ultrapassam a linha de referência desenhada no diagrama de Pareto, que corresponde ao α (α) de 0,05, e na figura 5.2, através da linha normal desenhada, aonde se identificam os efeitos importantes por serem amplos e estarem afastados da linha. Estas linhas são desenhadas pelo Minitab através do método de LENTH (1989), utilizando o valor T que é calculado através da divisão do coeficiente de regressão estimado pelo erro padrão estimado do coeficiente e tem a finalidade de testar se o coeficiente de regressão correspondente é zero (MONTGOMERY, 2004). Assim temos 2 efeitos acusando maior influência, que são: o H_2SO_4 , e a H_2O . O efeito do NaOH a princípio teria de se analisar junto com o de Ext. raf, pela interação acusada.

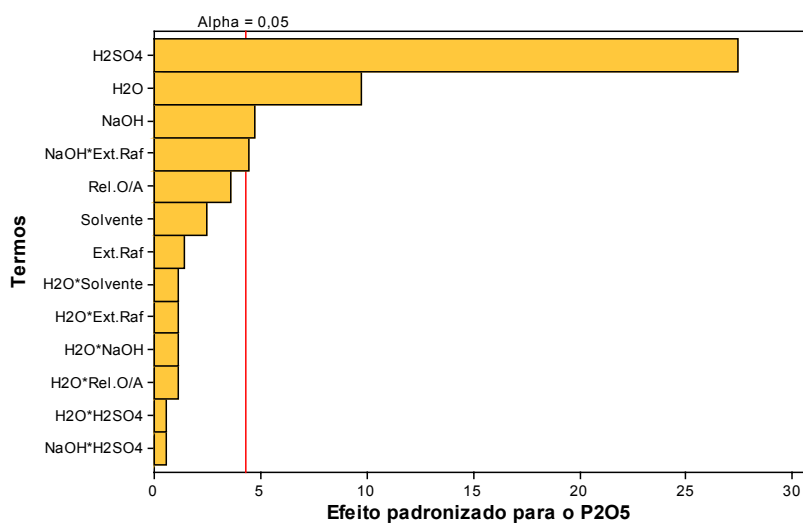


Figura 5.1: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de P_2O_5 – Exploratório.

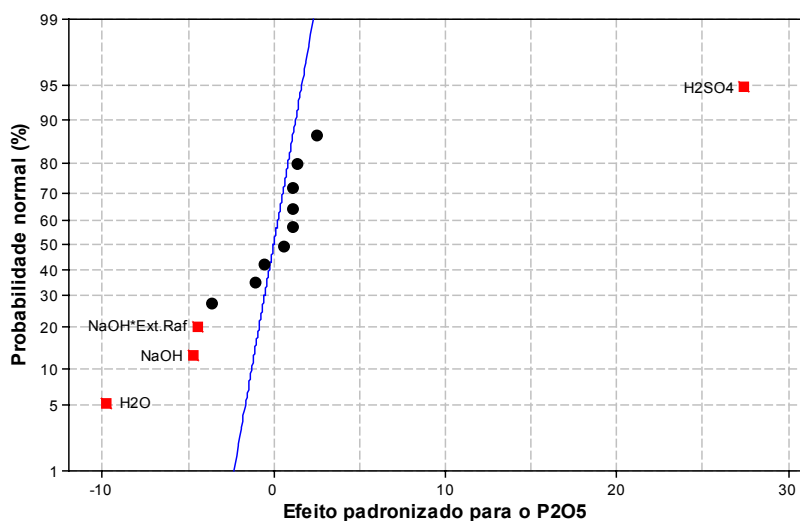


Figura 5.2: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de P_2O_5 – Exploratório

Na figura 5.3 observa-se um aumento no rendimento da recuperação do P_2O_5 contido no refinado de 24,75% quando se passa do nível inferior (-) para o nível superior (+) do H_2SO_4 . Contudo, para as quantidades de H_2O e $NaOH$ da etapa lavagem, há uma redução de 8,75% e 4,25% respectivamente nesta recuperação. Portanto os níveis inferiores (-) demonstram um efeito favorável à maior recuperação do P_2O_5 do refinado para estes fatores.

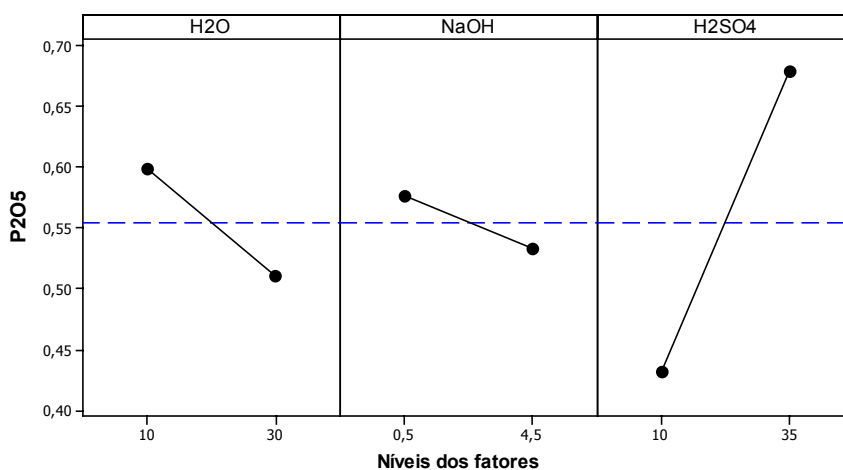


Figura 5.3: Efeitos Principais teor de P_2O_5 – Exploratório.

Para a interação acusada como significativa, NaOH*Ext. Raf., observa-se na figura 5.4 que ao passar a quantidade de NaOH do nível inferior para o superior, quando o tempo de agitação é maior, há uma queda da recuperação do P_2O_5 . No caso do tempo de agitação ser menor esta perda é mínima.

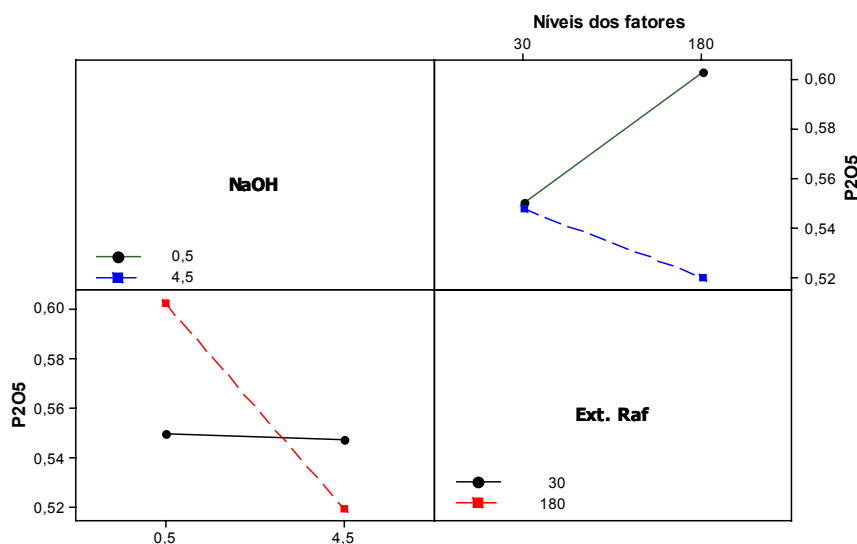


Figura 5.4: Interação das variáveis de controle teor de P_2O_5 – Exploratório.

Durante a realização dos experimentos, foram observados alguns ensaios com formação de 3 fases, e justamente onde a relação O/A estava estabelecida no seu nível inferior. Tal fenômeno é explicado por DAVISTER e PEETERBROECK (1982), que explica ter o éter um coeficiente de distribuição descontínuo na sua capacidade extrativa. Quando ocorre o excesso de éter na extração surgem 3 fases, sendo a distribuição das fases da seguinte maneira: a fase superior será composta de éter puro, a fase intermediária representa a fase éter + H_3PO_4 e a fase inferior será a aquosa (refinado). Para resolver este problema há a necessidade de uma dosagem maior de Tributilfosfato (TBP) no solvente por ser este um solvente mais contínuo na sua capacidade extrativa, porém quanto maior a quantidade de TBP, maior a dificuldade de reextração do H_3PO_4 para o meio aquoso. Porém como esta

mistura de solventes éter diisopropílico e TBP é protegida pela U.S. PATENT 3.970.741 (PAVONET, 1976), já mencionada, ficou estabelecido que esta variável seria fixa. A temperatura do solvente teve pouca influência no processo de extração do refinado em bancada, não apresentando na análise estatística um p-valor significativo.

5.1.3 Percentual de SO₄ contaminante

Observando um nível de 5% de significância, na Tabela 5.3 que é gerada pela ANOVA, é importante o efeito principal da quantidade de ácido adicionada (H₂SO₄), que tem o seu p-valor bem menor que 0,05. De certa forma já se previa que haveria influência deste fator sobre a contaminação da fase orgânica por SO₄, uma vez que o mesmo representa a fonte do SO₄ dissolvido na fase orgânica.

Tabela 5.3: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de SO₄ – Exploratório.

Termo	Efeito	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante		0,32250	0,01305	24,71	0,002
H ₂ O	-0,06750	-0,03375	0,01305	-2,59	0,123
NaOH	-0,08250	-0,04125	0,01305	-3,16	0,087
Rel. O/A	-0,04750	-0,02375	0,01305	-1,82	0,210
H ₂ SO ₄	0,34750	0,17375	0,01305	13,31	0,006
Ext. Raf	-0,00250	-0,00125	0,01305	-0,10	0,932
Solvente	0,02750	0,01375	0,01305	1,05	0,403
H ₂ O*NaOH	0,02500	0,01250	0,01305	0,96	0,439
H ₂ O*Rel. O/A	-0,02500	-0,01250	0,01305	-0,96	0,439
H ₂ O*H ₂ SO ₄	-0,02500	-0,01250	0,01305	-0,96	0,439
H ₂ O*Ext. Raf	0,03000	0,01500	0,01305	1,15	0,369
H ₂ O*Solvente	0,01500	0,00750	0,01305	0,57	0,624
NaOH*H ₂ SO ₄	-0,01000	-0,00500	0,01305	-0,38	0,739
NaOH*Ext. Raf	-0,05500	-0,02750	0,01305	-2,11	0,170

Os resultados para o teor de sulfato das figuras 5.5 e 5.6, ao nível de significância escolhida revelam que somente um efeito principal é significativo. Assim, na figura 5.7 há uma redução média de 34,75% no teor de SO_4 quando se passa a trabalhar com o nível mínimo de adição de H_2SO_4 , outros fatores colaboram com menor influência: é o caso da quantidade de H_2O e de NaOH que nos níveis superiores fazem baixar o percentual de SO_4 na ordem de 6,75% e 8,25% respectivamente em relação aos níveis inferiores. Apesar do p-valor não apresentar significância estatística para estes fatores, os mesmo estão presentes no gráfico da figura 5.7.

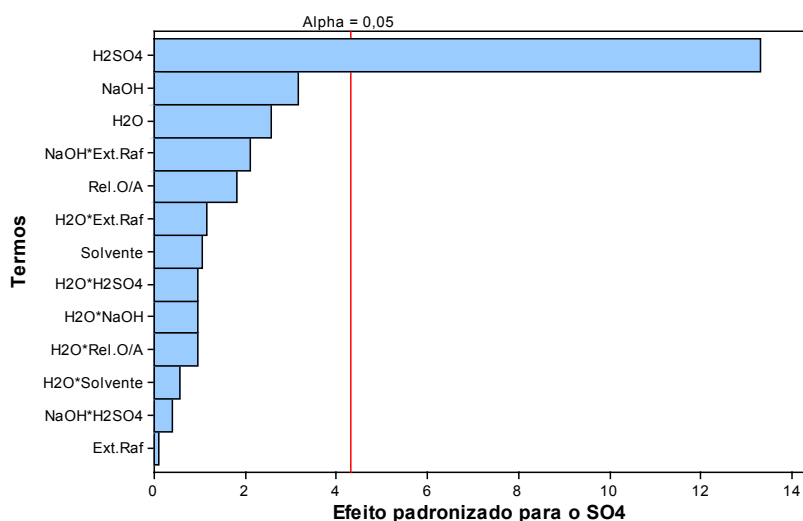


Figura 5.5: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de SO_4 – Exploratório.

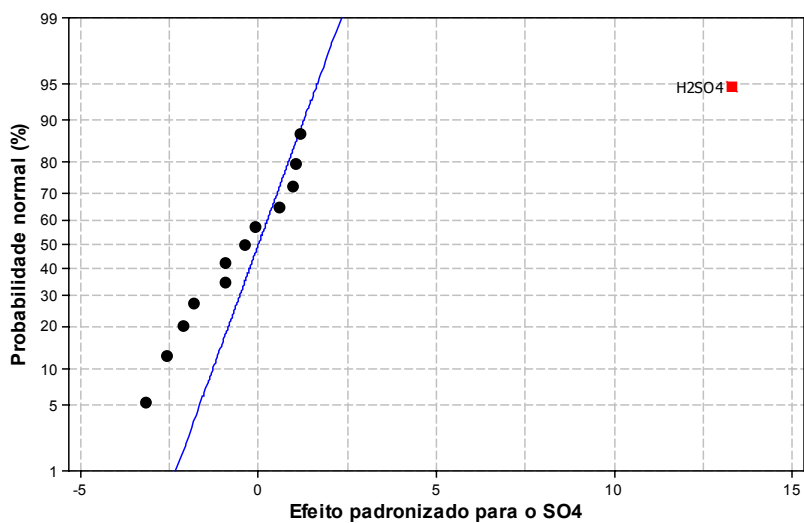


Figura 5.6: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de SO₄ – Exploratório.

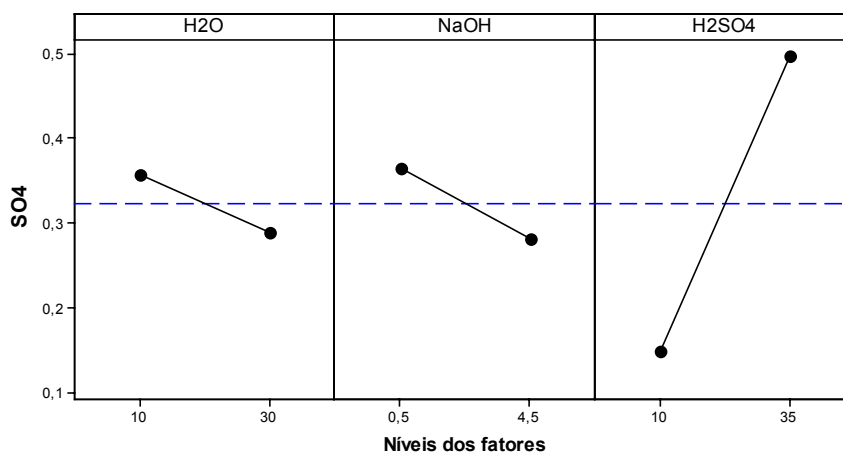


Figura 5.7: Efeitos principais teor de SO₄ – Exploratório.

5.1.4 Percentual de metais contaminantes

Observando um nível de 5% de significância, na Tabela 5.4, que é gerada pela ANOVA, são importantes os efeitos principais H₂O e H₂SO₄, verificados através dos p-valores em destaque, menores que 0,05.

Tabela 5.4: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de Metais – Exploratório.

Termo	Efeito	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante		0,09188	0,006644	13,83	0,005
H ₂ O	-0,07875	-0,03937	0,006644	-5,93	0,027
NaOH	-0,04875	-0,02438	0,006644	-3,67	0,067
Rel. O/A	-0,02625	-0,01312	0,006644	-1,98	0,187
H ₂ SO ₄	0,09125	0,04563	0,006644	6,87	0,021
Ext. Raf	0,00375	0,00188	0,006644	0,28	0,804
Solvente	0,01875	0,00937	0,006644	1,41	0,294
H ₂ O*NaOH	0,03375	0,01687	0,006644	2,54	0,126
H ₂ O*Rel. O/A	0,00125	0,00063	0,006644	0,09	0,934
H ₂ O*H ₂ SO ₄	-0,02625	-0,01313	0,006644	-1,98	0,187
H ₂ O*Ext. Raf	0,01125	0,00562	0,006644	0,85	0,486
H ₂ O*Solvente	-0,00375	-0,00187	0,006644	-0,28	0,804
NaOH*H ₂ SO ₄	-0,00625	-0,00312	0,006644	-0,47	0,684
NaOH*Ext. Raf	-0,05375	-0,02688	0,006644	-4,05	0,056

Nas figuras 5.8 e 5.9 pode-se observar os efeitos principais H₂O e H₂SO₄ como sendo os de maior influência sobre a contaminação por metais na fase orgânica. Na figura 5.10 observa-se que para o fator H₂O, em seu nível superior ocorre uma redução de 7,87% no teor de metais a partir do seu nível inferior. Para o fator H₂SO₄, contudo em seu nível superior ocorre um aumento de 9,13% de contaminação da fase orgânica em relação ao nível inferior.

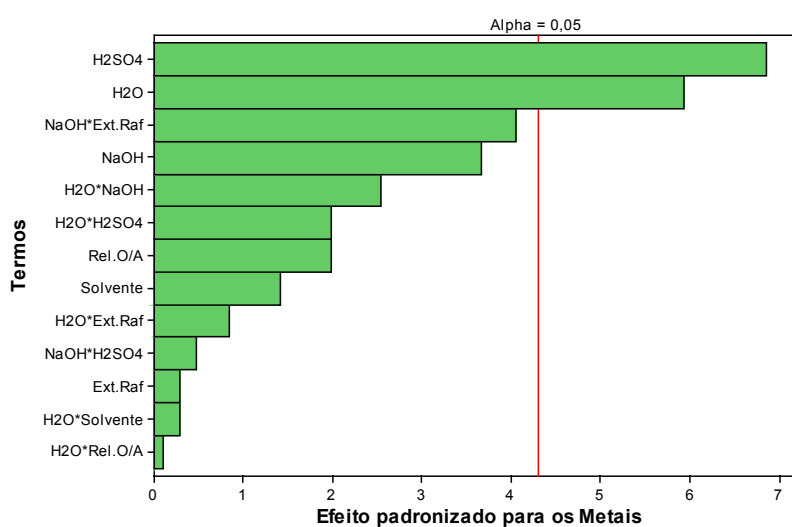


Figura 5.8: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de Metais – Exploratório.

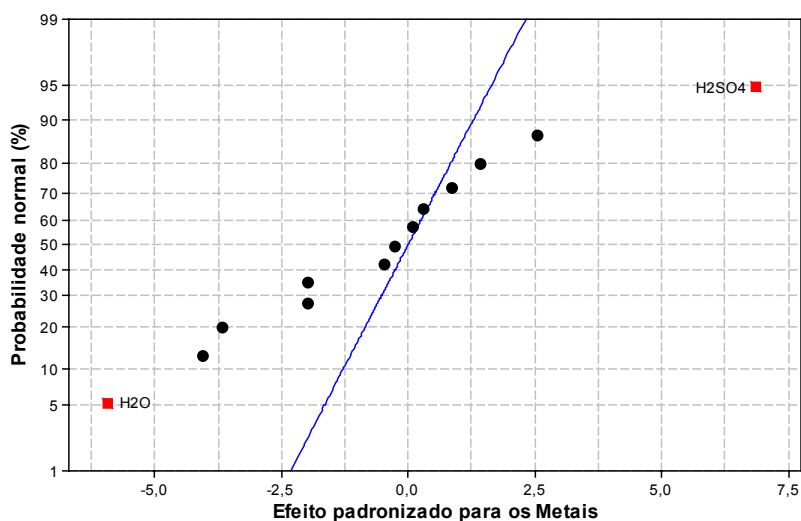


Figura 5.9: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de Metais – Exploratório.

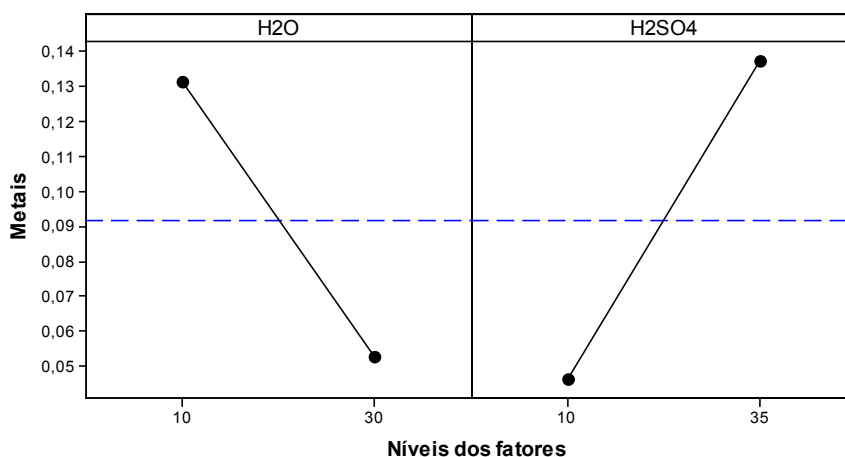


Figura 5.10: Efeitos Principais teor de Metais – Exploratório.

Estas observações levam a um impasse sobre os objetivos estabelecidos, onde se pretende a maior recuperação com a menor contaminação de SO_4 e Metais. Tem-se observado que os melhores resultados em termos de recuperação se deram para os níveis superiores de H_2SO_4 , porém para estes níveis também ocorrem as maiores contaminações. Nas figuras 5.11 e 5.12 observa-se a distribuição dos resultados alcançados para cada experimento realizado, em termos da recuperação

do P_2O_5 , do SO_4 residual e na eliminação dos metais na fase orgânica. Optando por escolher, entre as possibilidades testadas, a que obteve o melhor resultado, destaca-se os ensaios 11 e 16, que oferecem boa recuperação de P_2O_5 , boa eliminação de metais e razoável contaminação de SO_4 . No ensaio de número 11 os fatores NaOH, Rel O/A, H_2SO_4 e Ext. Raf. foram estabelecidos no nível superior e os fatores H_2O , Lavagem, Ext. H_3PO_4 e Solvente no nível inferior. Para o ensaio de número 16 as condições estabelecidas foram os níveis superiores para todos os fatores.

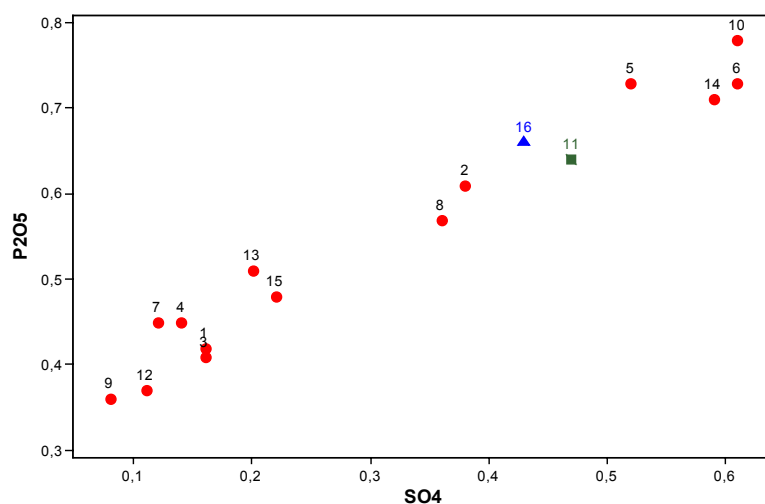


Figura 5.11: Recuperação de P_2O_5 e teor de SO_4 – Exploratório (os números indicam a ordem do ensaio de acordo com a Tabela 5.1).

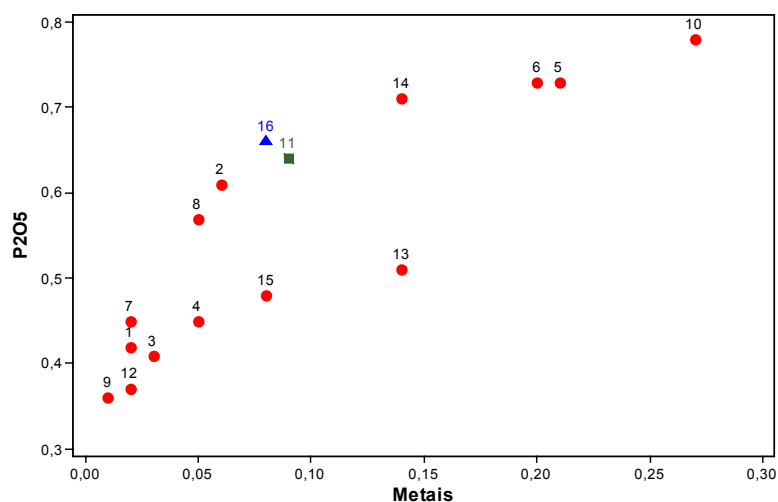


Figura 5.12: Recuperação de P_2O_5 e teor de metais – Exploratório (os números indicam a ordem do ensaio de acordo com a Tabela 5.1).

Após a apresentação dos resultados obtidos no planejamento exploratório, verifica-se que há necessidade de ajustes, para identificar a região com as condições mais adequadas à extração. Nesta análise primária das respostas alcançadas, há indicações de que os níveis inferior e superior do fator H_2SO_4 devem ficar em um valor mediano aos níveis testados, estabelecendo assim teores menores de contaminação e recuperação do P_2O_5 , limitando o rendimento. Contudo, esta condição vai de encontro da necessidade de adequação do planejamento fatorial fracionado aos objetivos determinados. O segundo fator de maior expressão observado foi a H_2O , que a exemplo do H_2SO_4 , necessita de um deslocamento dos níveis inferior e superior, para valores maiores. Para o terceiro fator de maior significância, o NaOH os níveis inferior e superior foram ajustados para estreitar a faixa de adição, ficando os níveis mais próximos. O quarto fator que, apesar de não ter sido considerado de influência significativa nos experimentos, a Rel. O/A, foi adicionado nesta segunda bateria para explorar melhor o seu efeito sobre o sistema de extração. Assim os níveis inferior e superior foram deslocados para valores

maiores que no planejamento exploratório. A Tabela 5.5 apresenta as variáveis de maior significância, que foram indicadas pela avaliação prévia dos experimentos exploratórios e os novos níveis aplicados para a segunda bateria de experimentos. Os ajustes no planejamento visam adequar os experimentos para obtenção da superfície de resposta dos fatores estudados.

Tabela 5.5: Níveis dos fatores estudados – 2ª bateria.

Fator	Inferior (-)	Superior (+)
A – H ₂ O adicionada	20	36
B – NaOH adicionada	1	4
C – Razão Solvente : Ácido	5	7
D – H ₂ SO ₄ adicionado	15	25

Com os fatores e os níveis definidos, elaborou-se novo planejamento fatorial fracionado. Nesta segunda bateria de experimentos foram adicionados 5 pontos centrais. O software Minitab foi utilizado para gerar os novos ensaios e previu um total de 13 ensaios. A Tabela 5.6 apresenta a relação dos ensaios dos experimentos correspondentes, ainda sem estarem na forma aleatória.

Tabela 5.6: Planejamento dos experimentos – 2ª Bateria.

número	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	+	-
3	-	+	+	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	-	+
7	-	+	-	+
8	+	+	+	+
9	○	○	○	○
10	○	○	○	○
11	○	○	○	○
12	○	○	○	○
13	○	○	○	○

○ → ponto médio entre os limites inferior e superior.

5.2 Segunda bateria de experimentos:

Na Tabela 5.7, tem-se os resultados obtidos para a segunda bateria de experimentos e a nova ordem dos ensaios, de forma aleatória. Os pontos assinalados com ✓ (em azul) representam os valores de resposta com a maior recuperação do P₂O₅ ou a menor contaminação por SO₄ ou por metais. Aqueles assinalados com ✖ (em vermelho) são os resultados onde temos a menor recuperação do P₂O₅ ou a maior contaminação por SO₄ ou por metais na fase orgânica.

Tabela 5.7: Resultados das análises do H₃PO₄ reextraído – 2ª Bateria.

Ensaio	Ordem	P ₂ O ₅	SO ₄	Metais
1	1	0,538	0,268	0,036
2	11	0,555	0,320	0,033
3	7	0,598	0,526	0,063
4	12	0,524	0,295	0,031
5	6	0,594	0,486	0,068
6	5	0,633 ✓	0,647 ✖	0,073 ✖
7	4	0,453 ✖	0,197 ✓	0,015 ✓
8	13	0,549	0,335	0,036
9	8	0,542	0,411	0,037
10	2	0,472	0,360	0,018
11	10	0,548	0,382	0,035
12	3	0,513	0,227	0,015 ✓
13	9	0,510	0,337	0,026

5.2.1 Avaliação das variáveis principais

As variáveis estudadas nesta segunda bateria de experimentos que apresentaram efeitos significativos na recuperação do P₂O₅, são os fatores H₂SO₄ e H₂O. Para o contaminante SO₄ aparecem três dos fatores influenciando: H₂SO₄, NaOH e H₂O; e para o contaminante metais todos os quatro fatores tiveram influência. Isto comprova os resultados anteriores, obtidos na avaliação da primeira

bateria de experimentos, que indicou estes fatores como os de maior efeito e influência sobre as variáveis de resposta.

5.2.2 Recuperação percentual do P_2O_5

Observando um nível de 5% de significância, na Tabela 5.8 gerada pela ANOVA, são importantes apenas os efeitos principais: H_2O e H_2SO_4 , que possuem p-valores menores do que 0,05. A mesma tabela serve para evidenciar que não há efeitos significativos de interações.

Tabela 5.8: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de P_2O_5 – 2ª bateria.

Termo	Efeito	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante		0,54288	0,006816	79,64	0,000
H_2O	-0,05525	-0,02762	0,006816	-4,05	0,015
NaOH	-0,03275	-0,01637	0,006816	-2,40	0,074
H_2SO_4	0,09775	0,04887	0,006816	7,17	0,002
O/A	-0,00575	-0,00287	0,006816	-0,42	0,695
$H_2O*NaOH$	-0,00275	-0,00137	0,006816	-0,20	0,850
$H_2O*H_2SO_4$	0,00775	0,00388	0,006816	0,57	0,600
H_2O*O/A	-0,01075	-0,00537	0,006816	-0,79	0,474
Ponto Central		-0,00567	0,010991	-0,52	0,633

Na figura 5.13 e 5.14 pode-se observar que os fatores de maior influência na recuperação do P_2O_5 são as variáveis H_2SO_4 e a H_2O , visualizando que, no diagrama de Pareto, somente estes fatores ultrapassaram a linha de referência do alpha 0,05. No gráfico normal de probabilidade estes fatores encontram-se distantes da linha dos valores normais, indicando a sua significância.

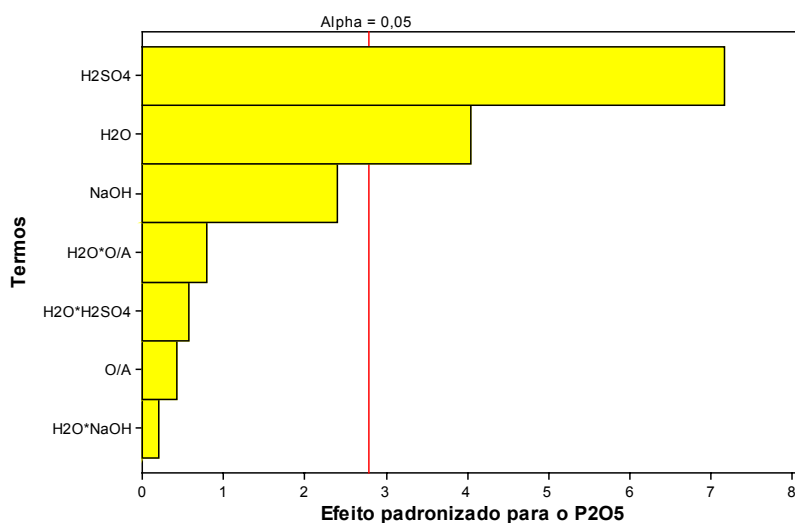


Figura 5.13: Diagrama de Pareto dos efeitos para o teor de P_2O_5 – 2ª Bateria

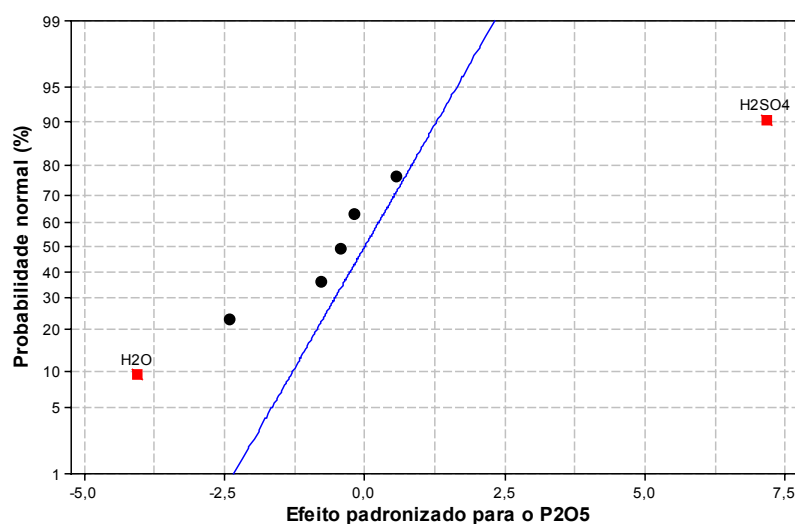


Figura 5.14: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de P_2O_5 – 2ª Bateria

Para os efeitos sobre o percentual de P_2O_5 , observa-se na figura 5.15 que os maiores valores de recuperação obtidos estão indicados pelo nível inferior da H_2O adicionada, que aumenta o percentual da recuperação em 5,53, juntamente com o nível superior de H_2SO_4 adicionado, que aumenta em 9,78 o percentual da recuperação. O ponto central ficou ligeiramente abaixo da recuperação média dos extremos inferior e superior de recuperação obtidos.

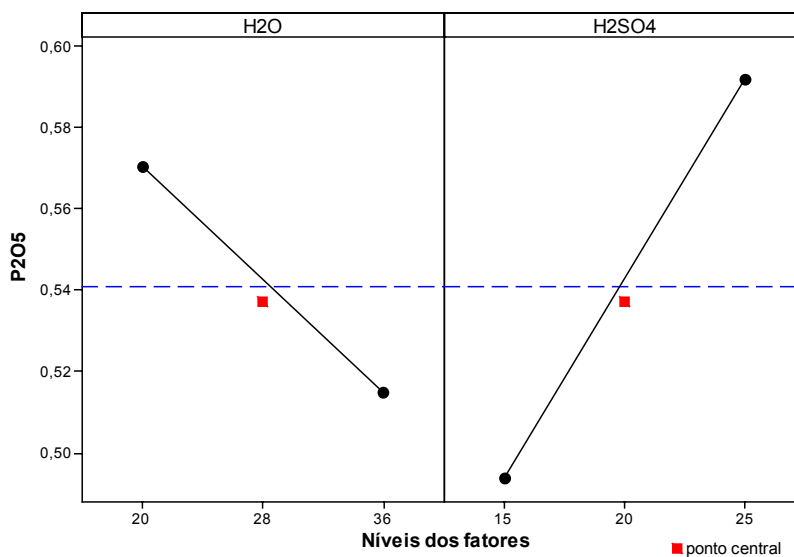


Figura 5.15: Efeitos Principais teor de P₂O₅ – 2ª Bateria

5.2.3 Percentual de SO₄ contaminante

Observando um nível de 5% de significância, são importantes os efeitos principais: NaOH, H₂SO₄, a interação H₂O*H₂SO₄ e o Ponto Central, de acordo com os respectivos p-valores apresentados e destacados em negrito na Tabela 5.9 gerada pela ANOVA.

Tabela 5.9: Efeitos estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de SO₄ – 2ª bateria.

Termo	Efeito	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante		0,39025	0,01122	34,77	0,000
H ₂ O	-0,05350	-0,02675	0,01122	-2,38	0,076
NaOH	-0,10000	-0,05000	0,01122	-4,46	0,011
H ₂ SO ₄	0,25450	0,12725	0,01122	11,34	0,000
O/A	0,04200	0,02100	0,01122	1,87	0,135
H ₂ O*NaOH	-0,01900	-0,00950	0,01122	-0,85	0,445
H ₂ O*H ₂ SO ₄	-0,08450	-0,04225	0,01122	-3,76	0,020
H ₂ O*O/A	0,00200	0,00100	0,01122	0,09	0,933
Ponto Central		-0,05645	0,01810	-3,12	0,036

Quando se avaliam os efeitos para o teor de sulfato presente na fase reextraída, são observados, nas figuras 5.16 e 5.17, os fatores de maior influência que são o H_2SO_4 , o NaOH e a interação $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

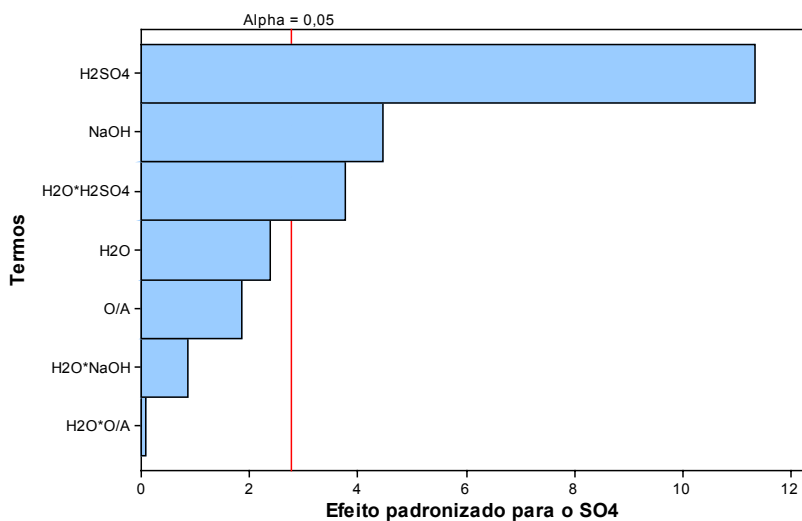


Figura 5.16: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de SO_4 – 2ª Bateria

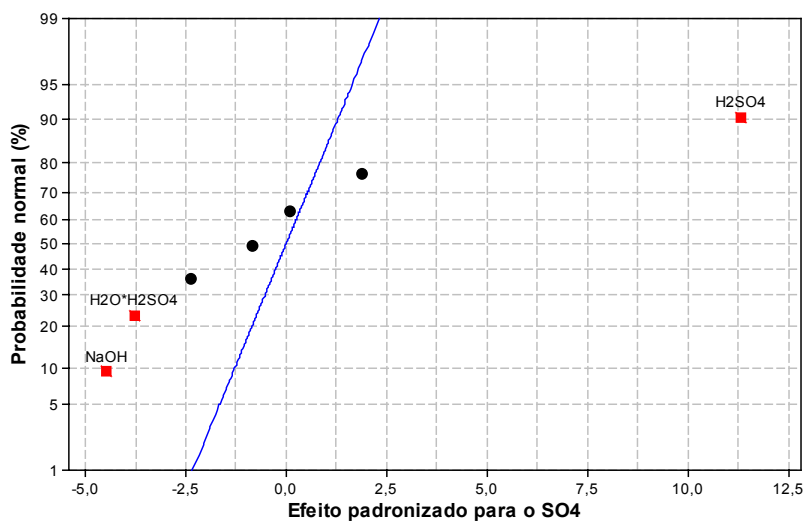


Figura 5.17: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de SO_4 – 2ª Bateria

Ao avaliar os efeitos sobre o teor de SO_4 na figuras 5.18, tem-se um resultado inverso ao da recuperação do P_2O_5 , ficando assim a menor contaminação de SO_4 na

fase reextraída através do nível superior do NaOH (redução em 10,00%) e do nível inferior de H₂SO₄ adicionado (redução em 25,45%). O ponto central apresentou valores mais coerentes com os objetivos do estudo, ficando moderadamente abaixo da linha média dos extremos inferior e superior de contaminação.

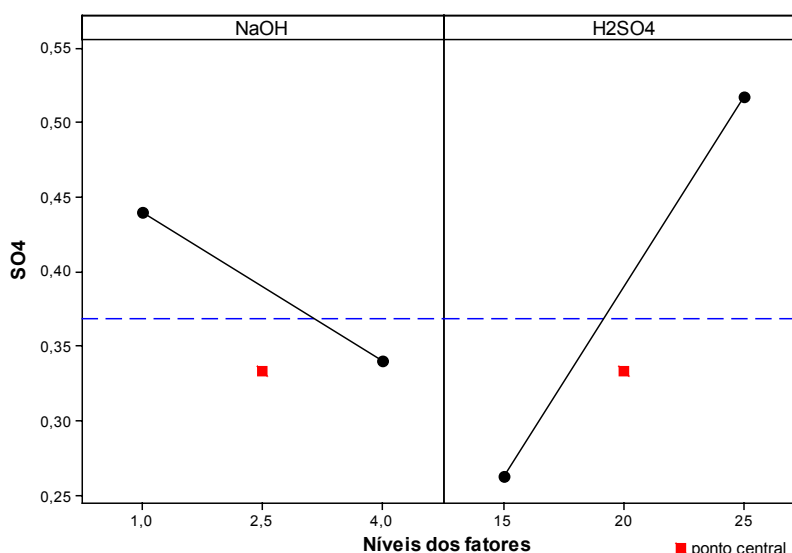


Figura 5.18: Efeitos Principais teor de SO₄ – 2^a Bateria

Na figura 5.19, a interação entre o H₂SO₄ adicionado e a H₂O de lavagem é indicada pelas retas com diferentes inclinações, demonstrando uma redução de até 8,45% no teor de contaminante SO₄ no reextraído pela combinação dos níveis dos fatores. Igualmente observa-se na figura 5.19 que o ponto central mais uma vez expressa teor de SO₄ coerentes que podem ser aceitáveis com nível de contaminação, se for estabelecido como 0,35 o teor máximo permitido. Ao observar as linhas de interação do quadro inferior esquerdo, pode-se verificar que no nível superior de H₂SO₄ há maior influência na contaminação do que no nível inferior.

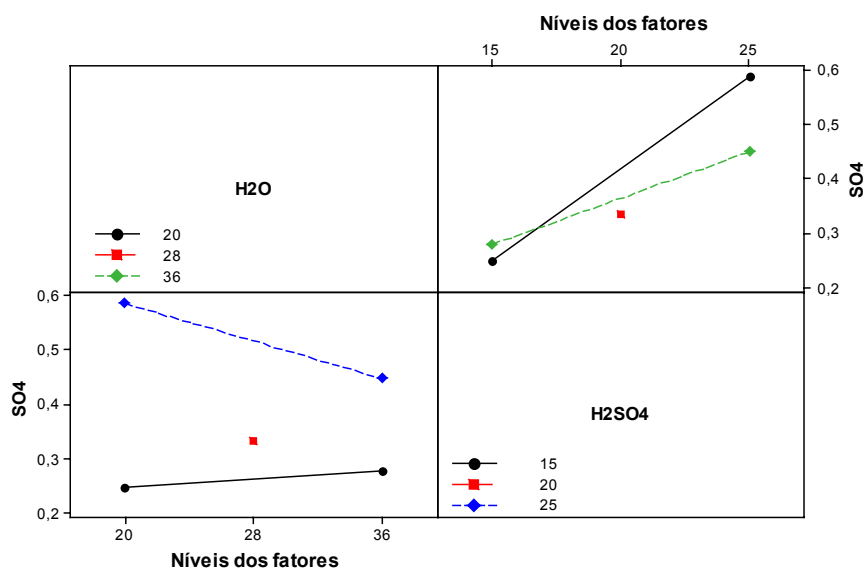


Figura 5.19: Interação das variáveis de controle teor de SO₄ – 2ª Bateria

5.2.4 Percentual de Metais contaminantes

Observando um nível de 5% de significância, na Tabela 5.10 gerada pela ANOVA, são importantes todos os efeitos principais: H₂O, NaOH, H₂SO₄, a Rel. O/A e o Ponto Central, de acordo com os p-valores apresentados e destacados em negrito.

Tabela 5.10: Efeitos Estimados e p-valor para os fatores que influenciam o teor de Metais – 2ª bateria.

Termo	Efeito	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante		0,040625	0,001401	29,00	0,000
H ₂ O	-0,012250	-0,006125	0,001401	-4,37	0,012
NaOH	-0,016250	-0,008125	0,001401	-5,80	0,004
H ₂ SO ₄	0,039250	0,019625	0,001401	14,01	0,000
O/A	-0,009750	-0,004875	0,001401	-3,48	0,025
H ₂ O*NaOH	-0,000750	-0,000375	0,001401	-0,27	0,802
H ₂ O*H ₂ SO ₄	-0,003250	-0,001625	0,001401	-1,16	0,311
H ₂ O*O/A	-0,004250	-0,002125	0,001401	-1,52	0,204
Ponto Central		-0,008425	0,002259	-3,73	0,020

Nas figuras 5.20 e 5.21, observa-se que todos os fatores estudados têm influência sobre a quantidade de metais que será extraída pelo solvente, e que o de maior efeito é causado pela quantidade de H_2SO_4 adicionado. Isto indica um favorecimento da migração dos metais do refinado para a fase orgânica, observando que os limites dos metais presentes na fase orgânica são incrementados quanto maior for a adição do H_2SO_4 no sistema de extração.

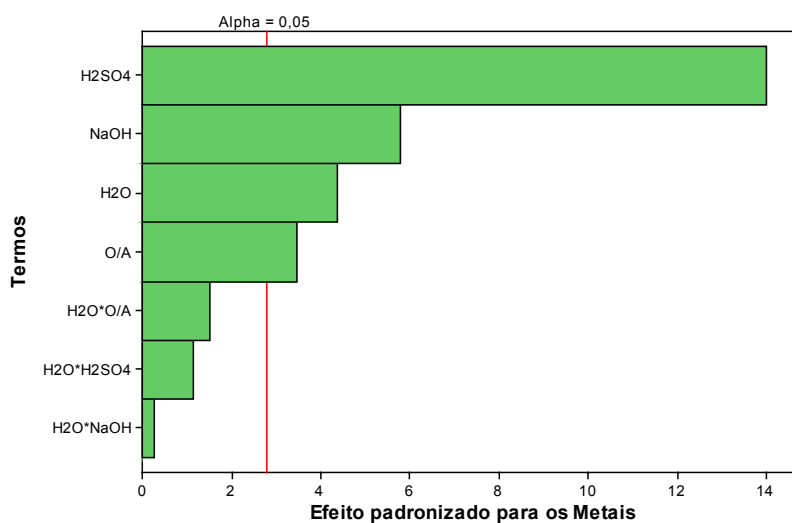


Figura 5.20: Diagrama de Pareto dos efeitos teor de Metais – 2ª Bateria

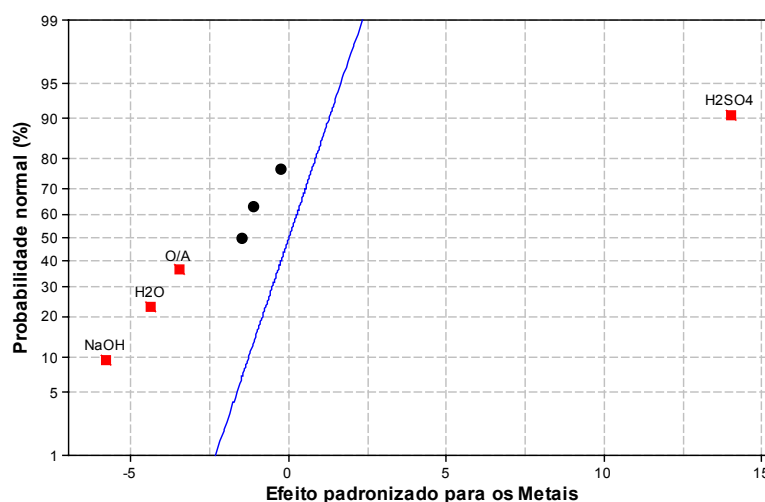


Figura 5.21: Gráfico normal de probabilidade dos efeitos teor de Metais – 2ª Bateria

Os efeitos principais verificados na figura 5.22 demonstra uma situação similar com aquela observada nas contaminações com o SO_4 , relativo a adição de H_2SO_4 e quando é reduzida a quantidade de H_2O utilizada durante a lavagem. A redução da adição de H_2SO_4 do nível superior para o inferior causa uma redução de 3,9% na quantidade de metais. Para os fatores H_2O , NaOH e O/A , verifica-se que o ponto central denota a melhor redução na quantidade de metais, indicando estar este ponto na faixa ótima de operação, a qual será verificado na próxima bateria de experimentos.

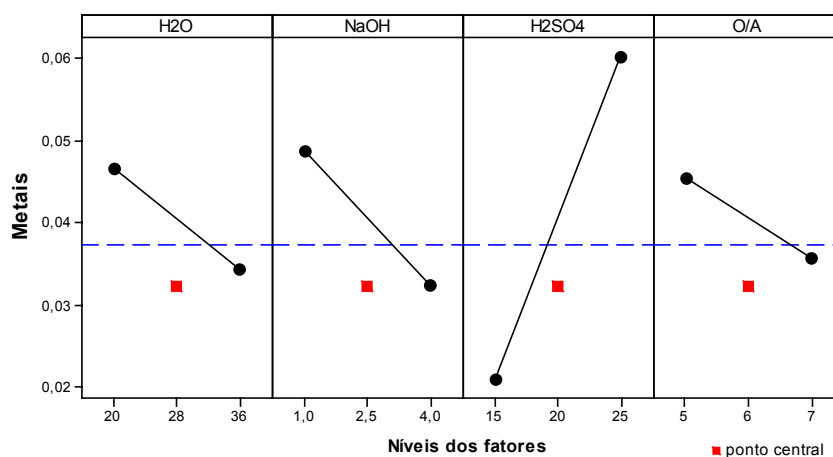


Figura 5.22: Efeitos Principais teor de Metais – 2ª Bateria

Na figura 5.23 pode-se observar com maior clareza os valores obtidos para o teor de metais, de acordo com a os níveis dos fatores, através dos pontos fatoriais localizados nos vértices do cubo.

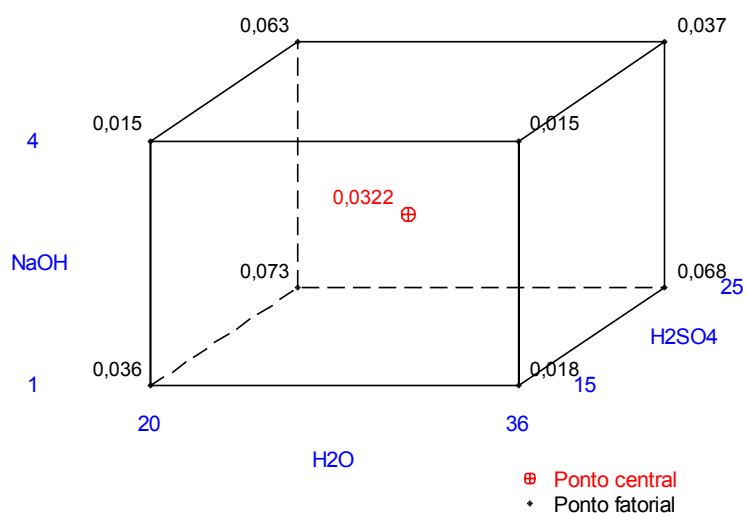


Figura 5.23: Gráfico de Cubo teor de Metais – 2ª Bateria

Nesta etapa do estudo, verifica-se que os resultados apresentados não indicam com clareza qual a melhor configuração para os níveis de dosagens, ou seja, os considerados como ótimos para cada uma das variáveis estudadas na 2ª Bateria de experimentos e que satisfazem os critérios estabelecidos nos objetivos desta pesquisa. O ponto central parece ser bem aceitável, indicando que os níveis médios dos fatores podem ser um dos melhores para a extração do H_3PO_4 . O p-valor do ponto central é uma evidência de existência de curvatura na superfície de resposta, necessária para que esta se ajuste tanto aos pontos do vértice quanto ao central. Nesta situação, o planejamento executado a dois níveis e com um ponto central não permite fornecer graus de liberdade suficientes para ajustar um modelo adequado, provavelmente com inclusão de termos quadráticos. Por esta razão é que uma 3ª bateria de experimentos deve ser então planejada, visando obter uma superfície de resposta, onde se pode obter a região que traduz o melhor rendimento da extração, em que ocorrerá uma contaminação da fase orgânica admissível para a purificação do ácido fosfórico.

Com o objetivo de reduzir o número de experimentos, pode-se considerar pelos resultados obtidos que dos 4 fatores estudados na 2ª bateria de experimentos, somente 3 são realmente significativos: H₂O adicionada, a NaOH adicionada e o H₂SO₄ adicionado. Somente estes fatores serão utilizados no novo planejamento de experimentos que inclui também pontos axiais (planejamento fatorial fracionado rotável 2^{k-p} mais 2^k pontos axiais e n_c pontos centrais), buscando obter a superfície de resposta.

Na Tabela 5.11 constam os níveis adotados e o valor apropriado para cada fator nos pontos axiais, fornecidos pelo software Minitab.

Tabela 5.11: Níveis dos fatores estudados – 3ª bateria.

Fator	Axial inf.	Inferior (-)	Superior (+)	Axial Sup.
A – H ₂ O adicionada (mL)	14,94	20	36	41,06
B – NaOH adicionada (mL)	0,05	1	4	4,95
C – H ₂ SO ₄ adicionado (mL)	11,84	15	25	28,17

Com os fatores e os níveis definidos, é elaborado um novo planejamento em estrela com o fatorial completo perfazendo um total de 19 ensaios. Na Tabela 5.12 está representada a relação dos ensaios dos experimentos correspondentes, ainda sem estarem na forma aleatória, onde se observa a inclusão dos 6 pontos axiais.

Tabela 5.12: Planejamento dos experimentos – 3ª Bateria.

número	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-1,633	○	○
10	1,633	○	○
11	○	-1,633	○
12	○	1,633	○
13	○	○	-1,633
14	○	○	1,633
15	○	○	○
16	○	○	○
17	○	○	○
18	○	○	○
19	○	○	○

○ → ponto médio entre os níveis inferior e superior.

5.3 Terceira bateria de experimentos.

Na Tabela 5.13, estão os resultados obtidos para a terceira bateria de experimentos e a ordem aleatória aplicada aos ensaios, lembrando que, os teores percentuais estão representados dentro de uma escala de 0,000 a 1,000. Os resultados apresentados expressam a composição da fase aquosa do produto reextraído e os pontos assinalados com ✓ (em azul) representam os valores de resposta com a maior recuperação do P₂O₅ ou a menor contaminação de SO₄ e de metais. Assinalados com ✖ (em vermelho) encontram-se os resultados onde há a menor recuperação do P₂O₅ ou a maior contaminação por SO₄ e por metais na fase orgânica.

Tabela 5.13: Resultados das análises do H₃PO₄ reextraído – 3ª Bateria.

Ensaio	Ordem	P ₂ O ₅	SO ₄	Metais
1	12	0,478	0,243	0,025
2	16	0,516	0,246	0,035
3	18	0,529	0,303	0,037
4	6	0,611	0,403	0,070
5	15	0,572	0,400	0,039
6	17	0,541	0,335	0,037
7	5	0,689 ✓	0,492 ✖	0,126 ✖
8	9	0,598	0,422	0,081
9	14	0,633	0,368	0,074
10	10	0,491	0,231 ✓	0,025
11	2	0,464 ✖	0,253	0,030
12	19	0,544	0,329	0,040
13	4	0,471	0,241	0,021 ✓
14	3	0,517	0,234	0,023
15	11	0,617	0,335	0,064
16	8	0,547	0,351	0,041
17	13	0,501	0,249	0,022
18	7	0,605	0,399	0,063
19	1	0,539	0,312	0,029

5.3.1 Modelos ajustados para obtenção das Superfícies de Resposta

As figuras 5.24, 5.25 e 5.26 gerados sobre os pontos centrais (H_2O : 28, $NaOH$: 2,5 e H_2SO_4 : 20), referem-se aos modelos ajustados de cada resposta para os fatores considerados. Uma primeira avaliação reforça a idéia de formular uma função objetivo para englobar as 3 respostas em uma única, propiciando encontrar uma solução para o problema. Assim, para se buscar uma boa recuperação do P_2O_5 com teores de SO_4 e metais aceitáveis, o meio encontrado foi atribuir pontos (nota ou avaliação qualitativa) parciais para cada variável resposta, e depois compor a função objetivo, o ponto global, ponderando adequadamente os pontos parciais. A aplicação desta técnica envolve uma sensibilidade analítica e experiência industrial do processo de extração líquido-líquido para estabelecer a faixa de interesse para a recuperação e limites máximos de contaminação da fase orgânica.

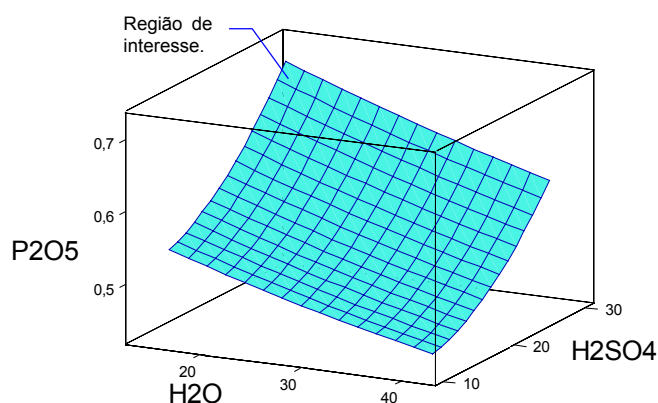


Figura 5.24 – Superfície de Resposta para o P_2O_5 (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.

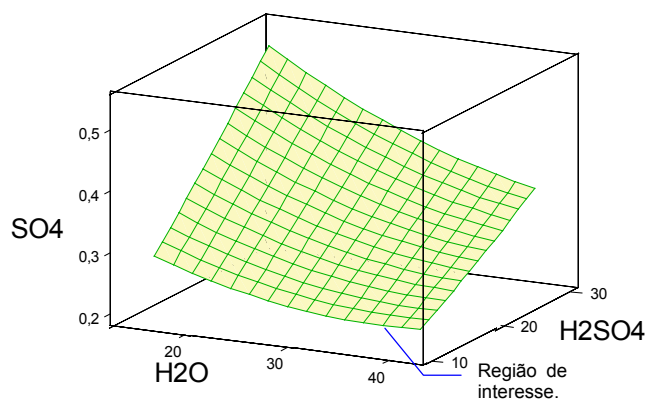


Figura 5.25 – Superfície de Resposta para o SO_4 (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.

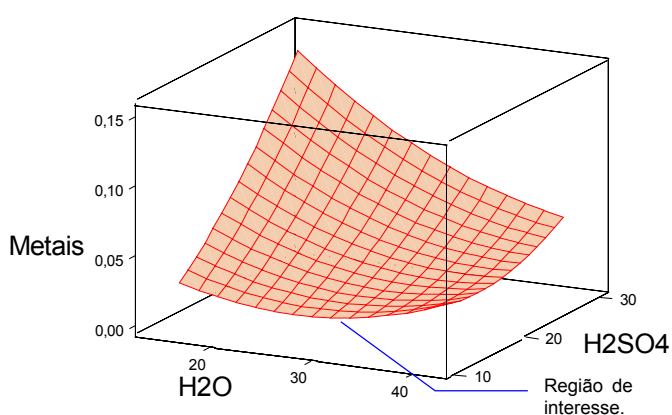


Figura 5.26 – Superfície de Resposta para Metais (H_2O , H_2SO_4) – 3ª Bateria.

Para a formação dos pontos, deve-se levar em conta algumas observações preliminares dos resultados apresentados anteriormente na Tabela 5.13, onde se percebe que quanto maior o teor de P_2O_5 recuperado, maior será a contaminação da fase orgânica por SO_4 e Metais. Desta maneira dentre os resultados obtidos, há de se determinar um gradiente na avaliação do ponto, através de uma variação menor entre um ponto e outro após um determinado percentual de recuperação. Desta maneira ocorre uma minimização do efeito do ponto de alta recuperação que está aliado com a alta contaminação. Este critério deve ser adotado para as demais variáveis respostas, no momento de estabelecer os seus pontos.

5.3.2 Avaliação da metodologia de atribuição de ponto qualitativo para o produto final obtido

Antes de avaliar os pontos é preciso definir a sua formação, envolvendo todas as variáveis resposta, através da aplicação da equação 4.1, atribuindo-se os seguintes pesos (escolhidos de maneira a dar importância a variável resposta recuperação de P_2O_5):

- para o P_2O_5 o valor de $P_{P_2O_5}$ foi 0,4;
- para o SO_4 o valor de P_{SO_4} foi 0,3;
- para os Metais o valor de P_{Metais} foi 0,3.

Com o pontos gerados se promove um ajuste dos valores utilizando as seguintes equações polinomiais: 5.4 para o P_2O_5 , 5.5 para o SO_4 e 5.6 para os Metais.

$$E_{P_2O_5} = -55,551x^2 + 88,036x - 24,558 \quad (5.4)$$

$$E_{SO_4} = -24,659x^2 - 0,6483x + 10,783 \quad (5.5)$$

$$E_{Metais} = -78,918x^2 - 43,149x + 17,081 \quad (5.6)$$

Onde: $E_{P_2O_5}$ é o valor do ponto ajustado para o teor de P_2O_5 ;

E_{SO_4} é o valor do ponto ajustado para o teor de SO_4 ;

E_{Metais} é o valor do ponto ajustado para o teor de Metais;

x é a variável resposta utilizada para obter o ponto.

Na figura 5.27 representa-se os pontos dos pontos parciais estabelecidos para o teor de P_2O_5 e a sua curva polinomial ajustada. Representa-se também temos representado os pontos de dispersão dos pontos globais calculados e uma linha de tendência destes, todos em relação ao teor de P_2O_5 .

Em relação ao ponto global calculado, os maiores valores se encontram na faixa de 0,50 a 0,55 de recuperação do P_2O_5 . A faixa indicada para a recuperação do P_2O_5 , está localizada em um ponto abaixo do valor médio que é 0,58. É importante ressaltar que, com a unificação dos pontos, a geração da superfície de resposta estará abrangendo a todos os objetivos propostos para este estudo.

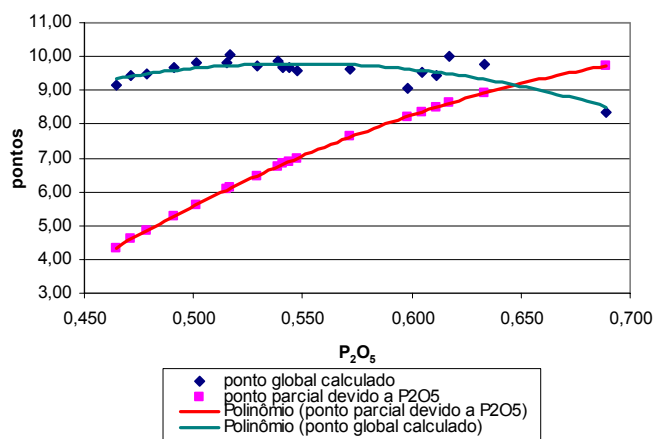


Figura 5.27 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de P_2O_5 – 3ª

Bateria

Na figura 5.28, estão representados os pontos obtidos para o teor de SO_4 , a curva polinomial de ajuste dos pontos, os pontos globais calculados pela equação 4.1 e a linha de tendência polinomial dos pontos globais calculados. Avaliando as curvas dos pontos globais calculados, os maiores valores calculados ficam na faixa de 0,30 a 0,34 do teor de SO_4 . Estes valores são admissíveis para um processo industrial, pois estão dentro dos limites de tolerância de contaminação da fase orgânica.

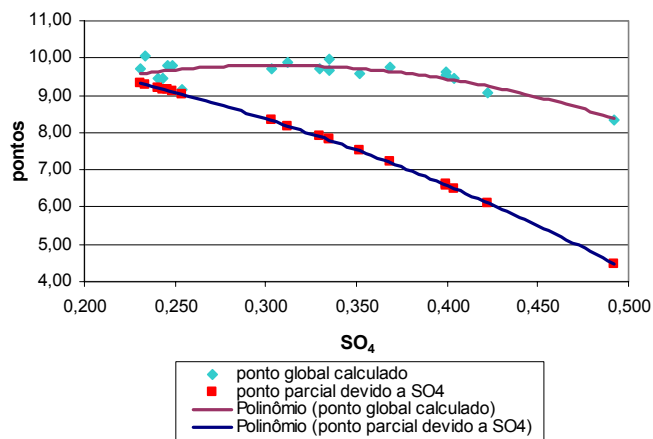


Figura 5.28 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de SO₄ – 3ª

Bateria

Na figura 5.29, correspondente aos pontos para o teor de metais, a curva polinomial de ajuste dos pontos, os pontos globais calculados pela equação 4.1 e a linha de tendência polinomial dos pontos globais calculados, observa-se que os maiores valores para os pontos globais calculados estão na faixa de 0,020 a 0,035, que também são os melhores valores de pontos parciais atribuídos para o teor de metais.

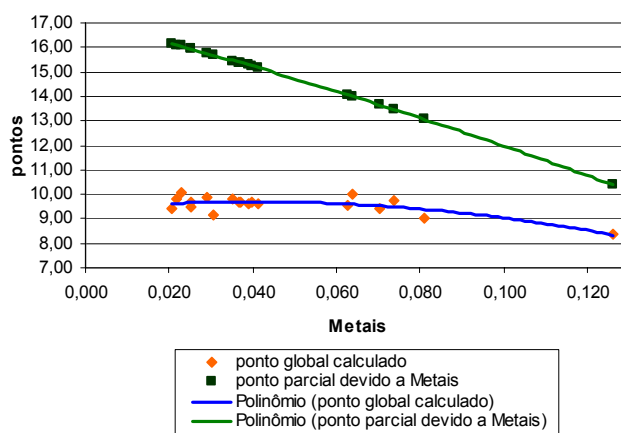


Figura 5.29 – Gráfico dos pontos parcial e global em relação ao teor de Metais – 3ª

Bateria.

5.3.3 Superfície de Resposta – 3ª Bateria de experimentos.

Antes de iniciar a geração das superfícies de resposta, será necessário contornar o problema de falta de definição através da inclusão de todas as variáveis de resposta obtidas nos 3 (três) experimentos realizados (exploratório, 2ª bateria e 3ª bateria), relacionadas aos fatores H₂O adicionada, NaOH adicionada e H₂SO₄ adicionado, que determinará um amplitude maior ao nível dos fatores. Após o ajuste dos pontos gerados, denominada de Global, será apresentado uma avaliação em separado para a 3ª bateria de experimentos.

Na Tabela 5.14 gerada pela ANOVA, a um nível de 5% de significância, há indicação de que somente a interação H₂O*H₂SO₄ apresentar efeito sobre a geração da superfície de resposta, através do p-valor < 0,05, destacado em “negrito”. Na Tabela 5.15, há evidências da falta de ajuste dos termos avaliados pela ANOVA, com o seu p-valor destacado em “itálico e negrito”. Apesar das evidências de falta de ajuste, a variação explicada é de 62% aproximadamente. Não se obteve melhor ajuste alterando os termos do modelo, embora isto elimine a falta de ajuste, pois a porção explicada da variação se reduz bastante. Por algumas análises que foram realizadas com modelos alternativos, a solução talvez seja verificar uma relação funcional diferente do que aquelas utilizada neste trabalho, especialmente para a contribuição da variável NaOH. No entanto, uma análise melhor poderia ainda exigir mais experimentos para elucidar esta questão conclusivamente, o que não é possível no estágio atual do trabalho.

Tabela 5.14: Coeficientes de regressão estimados para os pontos calculados

Termo	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante	11,9976	2,82707	4,244	0,002
H ₂ O	0,0211	0,10573	0,199	0,847
NaOH	0,0880	0,47511	0,185	0,857
H ₂ SO ₄	-0,2620	0,17863	-1,467	0,176
H ₂ O*H ₂ O	-0,0026	0,00148	-1,737	0,116
NaOH*NaOH	-0,0133	0,04219	-0,315	0,760
H ₂ SO ₄ *H ₂ SO ₄	-0,0004	0,00380	-0,117	0,909
H ₂ O*NaOH	-0,0097	0,00991	-0,978	0,354
H ₂ O*H ₂ SO ₄	0,0078	0,00297	2,618	0,028
NaOH*H ₂ SO ₄	0,0148	0,01585	0,936	0,374

A estimativa do desvio padrão (S) do termo do erro gerado foi de 0,3363. O coeficiente que mede a proporção da variação dos dados da resposta (R^2), determinou que o modelo tem 61,9% dos dados explicados.

Tabela 5.15: Análise da Variância para os pontos calculados

Origem	DF	Seq SQ	SQ Ajust	QM Ajust	F	p-valor
Regressão	9	1,65497	1,65497	0,183886	1,63	0,240
Linear	3	0,32933	0,32284	0,107613	0,95	0,456
Quadrática	3	0,34351	0,34351	0,114502	1,01	0,431
Interação	3	0,98214	0,98214	0,327379	2,90	0,094
Erro Residual	9	1,01764	1,01764	0,113071		
Falta de ajuste	5	0,99732	0,99732	0,199463	39,26	0,002
Erro puro	4	0,02032	0,02032	0,005080		
Total	18	2,67261				

A falta de ajuste indicada no modelo, determina que o ponto estacionário (x_0) encontrado para a 3ª bateria de experimentos se caracterizou como sendo um ponto de sela que, é o ponto crítico que não é máximo local nem mínimo local (MONTGOMERY, 1991; BOX & HUNTER, 1957), observado nas figuras 5.30 e 5.31, geradas para a interação H₂O e H₂SO₄, indicando que uma melhor superfície de resposta deverá ser encontrada na vizinhança imediata a este ponto (MONTGOMERY, 1991).

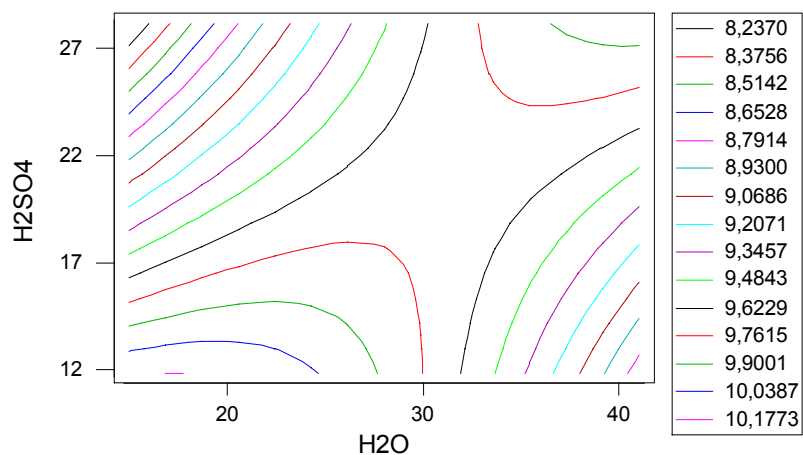


Figura 5.30: Contorno de resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4 – 3ª bateria.

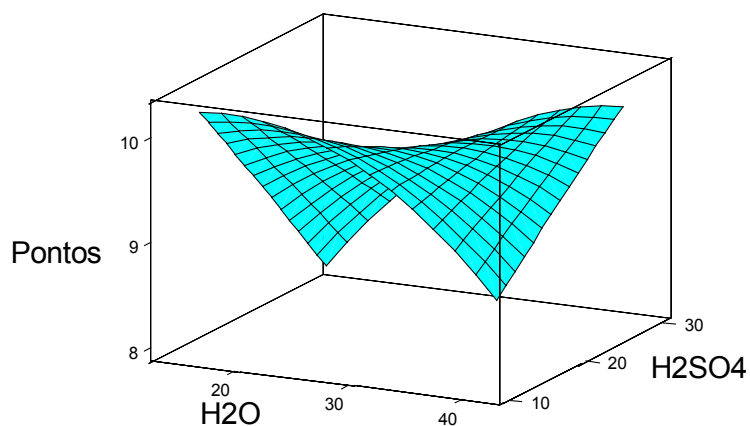


Figura 5.31: Superfície de resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4 – 3ª bateria.

Para a interação $NaOH$ e H_2SO_4 , ilustrados nas figuras 5.32 e 5.33, observa-se outro ponto de sela. A exemplo da interação H_2O e H_2SO_4 , a superfície de resposta ótima desejada encontra-se na vizinhança deste ponto.

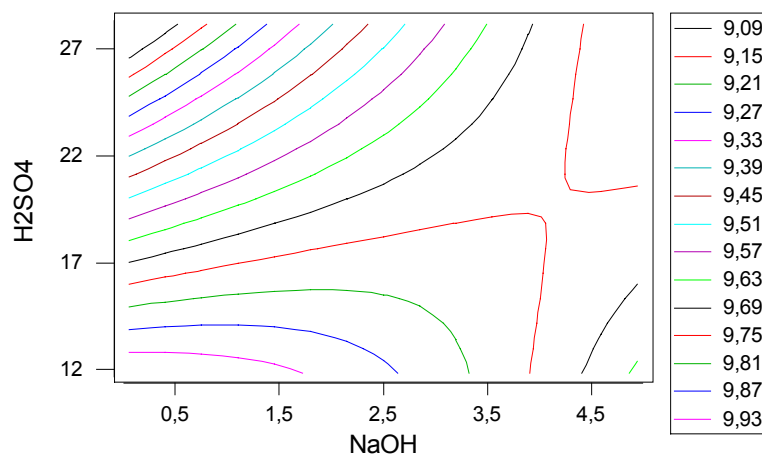


Figura 5.32: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H₂SO₄ – 3ª bateria.

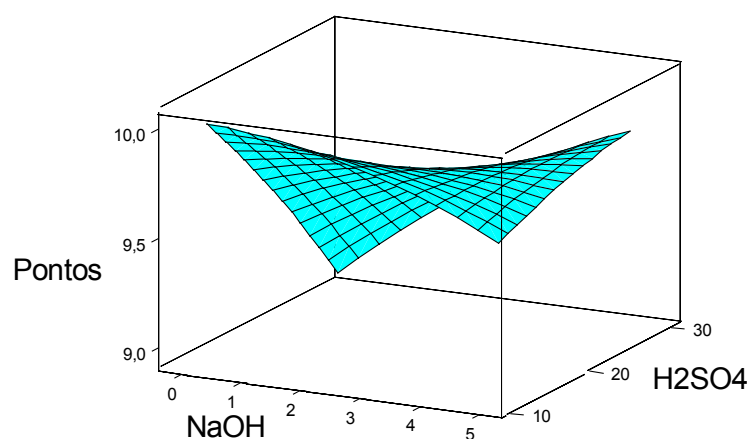


Figura 5.33: Superfície de resposta para os fatores NaOH e H₂SO₄ – 3ª bateria.

Nas figuras 5.34 e 5.35 geradas para a interação entre H₂O e NaOH, vê-se claramente a indicação do ponto estacionário máximo desejado estar localizado numa vizinhança desse ponto, indicando a necessidade de explorar níveis superiores para o fator NaOH. Porém nas tentativas de ajuste do modelo se constatou que há deficiência em descrever adequadamente a relação funcional entre o fator NaOH e a variável resposta, quando aplicado à 3ª bateria de experimentos.

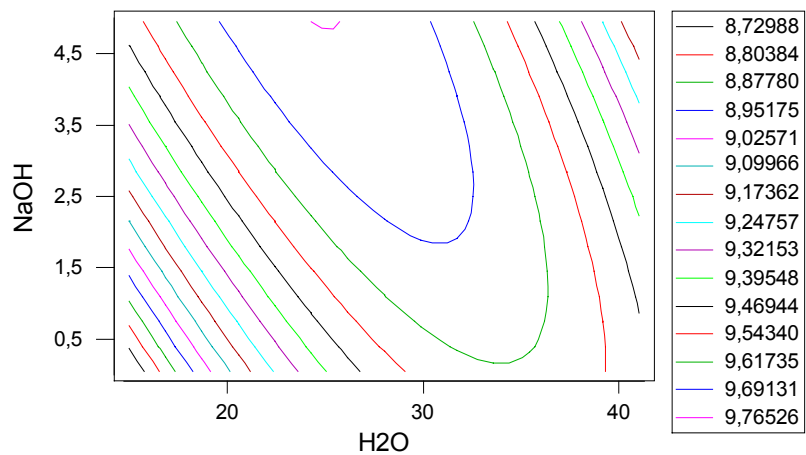


Figura 5.34: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H₂O – 3ª bateria.

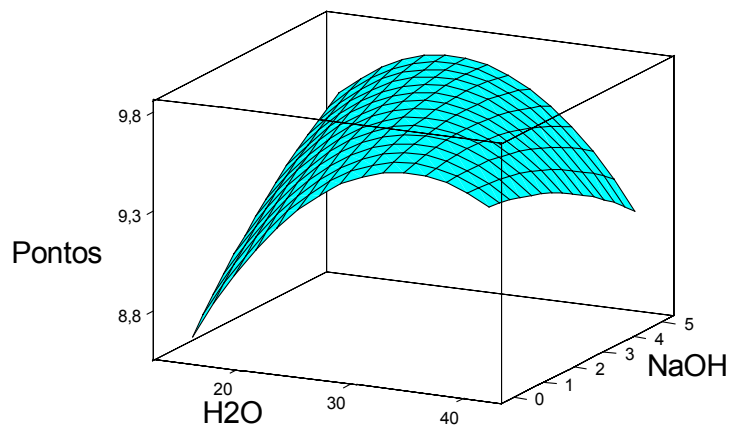


Figura 5.35: Superfície de resposta para os fatores NaOH e H₂O – 3ª bateria.

5.4 Ajuste da Superfície de Resposta para o ponto global envolvendo todos os experimentos.

Os pontos obtidos nos pontos calculados que foram apresentados têm por finalidade indicar a região em uma superfície de resposta onde se pode obter uma boa recuperação de P_2O_5 , com a menor contaminação por SO_4 e Metais, a qual não seria possível com a geração em separado das superfícies de respostas, o que dificulta a análise e localização dos pontos ótimos.

Objetiva-se buscar regiões propícias de trabalho onde se tem baixa contaminação tanto com o SO_4 quanto com os metais e ao mesmo tempo alta recuperação do ácido fosfórico. Com a inclusão de todos os dados experimentais que foram coletados, a amplitude dos níveis dos fatores foi aumentada, o que permite uma visualização mais ampla das situações possíveis.

Na figura 5.36, representa-se a curva gerada, explorando toda a faixa dos pontos parciais para o teor de P_2O_5 , com o polinômio ajustado dos pontos parciais, e também os pontos globais calculados com a equação 4.1 e a linha de tendência polinomial para os mesmos. Analisando a curva gerada para os pontos globais calculados (que serão utilizados na superfície de resposta), a faixa recomendada de recuperação, representada pelos pontos com pontos de maior valor, deve permanecer dentro da faixa de 0,50 a 0,55. Provavelmente nesta região de trabalho, os níveis dos fatores H_2O , $NaOH$ e H_2SO_4 empregados, resultam em melhor recuperação, com níveis de contaminação menores.

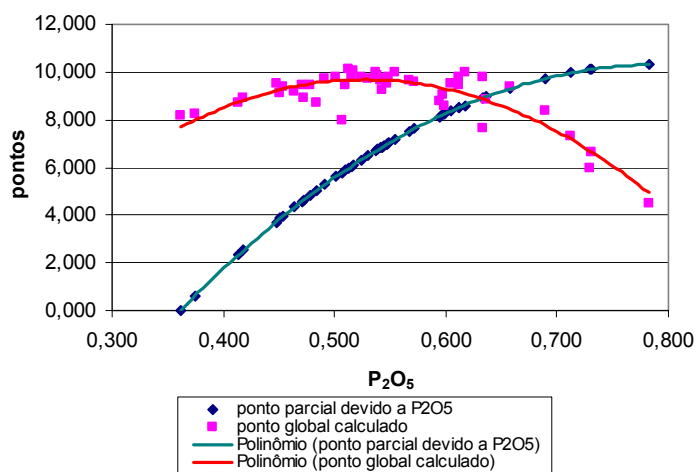


Figura 5.36: Gráfico dos pontos globais para o teor de P_2O_5

Da mesma maneira, os pontos parciais foram atribuídos para o nível de contaminação com o SO_4 . Assim, na figura 5.37 identifica-se que os maiores valores dos pontos globais calculados estão na faixa de 0,30 a 0,34 de contaminação por SO_4 .

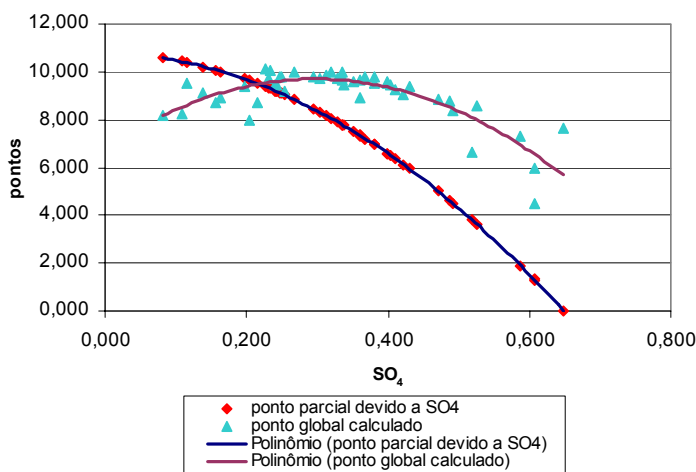


Figura 5.37: Gráfico dos pontos globais para o teor de SO_4 .

Na figura 5.38, de forma análoga às figuras 5.36 e figura 5.37, observa-se que os maiores valores dos pontos calculados permanecem na faixa de 0,020 a 0,035 de contaminação pelo teor de metais.

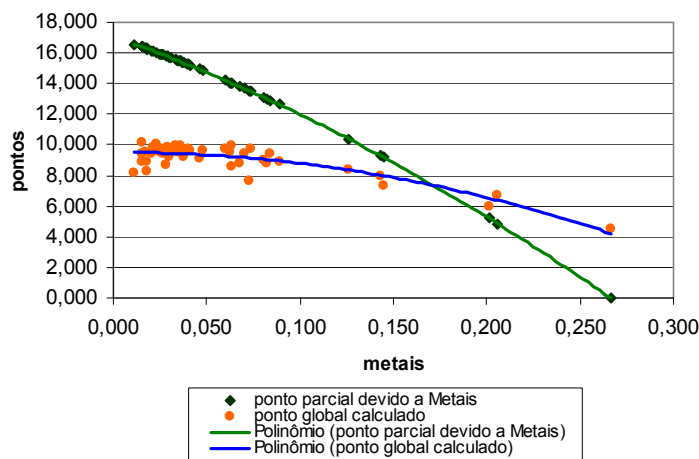


Figura 5.38: Gráfico dos pontos globais para o teor de metais.

5.4.1 Superfície de resposta Global

Avaliando a Tabela 5.16 gerada pela ANOVA, a um nível de 5% de significância, há indicações das interações $H_2O * H_2O$, $H_2O * NaOH$, $H_2O * H_2SO_4$ e $NaOH * H_2SO_4$, apresentarem efeito sobre a geração da superfície de resposta, através dos p-valores $< 0,05$, destacados em “negrito”. Na Tabela 5.17 estão destacados em “negrito” os termos quadráticos e de interação com p-valor $< 0,05$, indicando a significância destas regressões sobre a superfície de resposta. Não há evidências da falta de ajuste dos termos avaliados pela ANOVA, pelo p-valor apresentado de 0,340.

Tabela 5.16: Coeficientes de regressão estimados para os pontos calculados

Termo	Coef	Coef SE	valor T	p-valor
Constante	7,60057	1,15115	6,603	0,000
H_2O	0,09940	0,06954	1,429	0,161
NaOH	0,61664	0,40750	1,513	0,138
H_2SO_4	-0,02414	0,09383	-0,257	0,798
$H_2O * H_2O$	-0,00258	0,00127	-2,028	0,050
$NaOH * NaOH$	-0,07799	0,06990	-1,116	0,272
$H_2SO_4 * H_2SO_4$	-0,00349	0,00195	-1,788	0,082
$H_2O * NaOH$	-0,01685	0,00625	-2,697	0,010
$H_2O * H_2SO_4$	0,00454	0,00116	3,931	0,000
$NaOH * H_2SO_4$	0,01619	0,00607	2,667	0,011

A estimativa do desvio padrão (S) do termo do erro gerado foi de 0,6379. O coeficiente que mede a proporção da variação dos dados da resposta (R^2), determinou que o modelo tem 72,9% dos dados explicados.

Tabela 5.17: Análise da Variância para os pontos calculados

Origem	DF	Seq SQ	SQ ajust	QM ajust	F	p-valor
Regressão	9	41,636	41,636	4,6263	11,37	0,000
Linear	3	20,163	1,859	0,6198	1,52	0,224
Quadrática	3	9,013	8,112	2,7041	6,64	0,001
Interação	3	12,460	12,460	4,1533	10,21	0,000
Erro Residual	38	15,464	15,464	0,4070		
Falta de ajuste	13	5,915	5,915	0,4550	1,19	0,340
Erro puro	25	9,549	9,549	0,3820		
Total	47	57,101				

Na figura 5.39, estão representados os contornos de resposta e na figura 5.40 está representada a superfície de resposta para NaOH e H_2SO_4 . Em ambas as figuras demonstra-se a área ótima do ponto calculado, situado entre 20 a 22 para o H_2SO_4 adicionado e entre 3,2 a 3,6 para o NaOH adicionado.

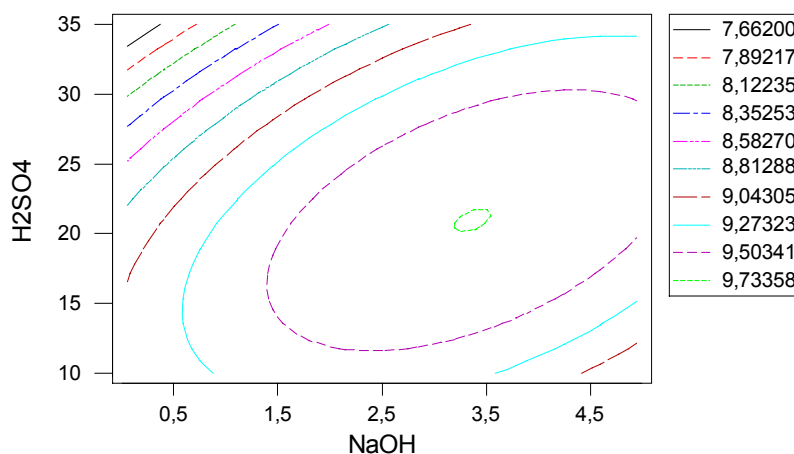


Figura 5.39: Contorno de resposta para os fatores NaOH e H_2SO_4 .

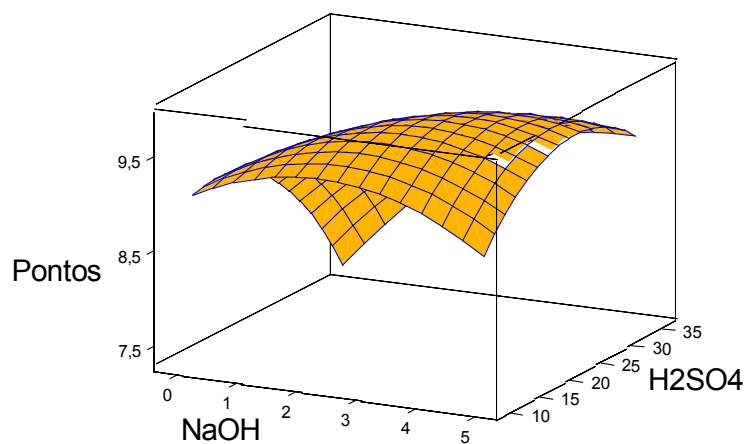


Figura 5.40: Superfície de Resposta para os fatores NaOH e H₂SO₄.

Na figura 5.41, estão representados os contornos de resposta e na figura 5.42 está representada a superfície de resposta para H₂O e H₂SO₄. Em ambas as figuras demonstra-se a área ótima do ponto calculado, situado entre 21 a 24 para o H₂SO₄ adicionado e entre 29 a 32 para a H₂O adicionada.

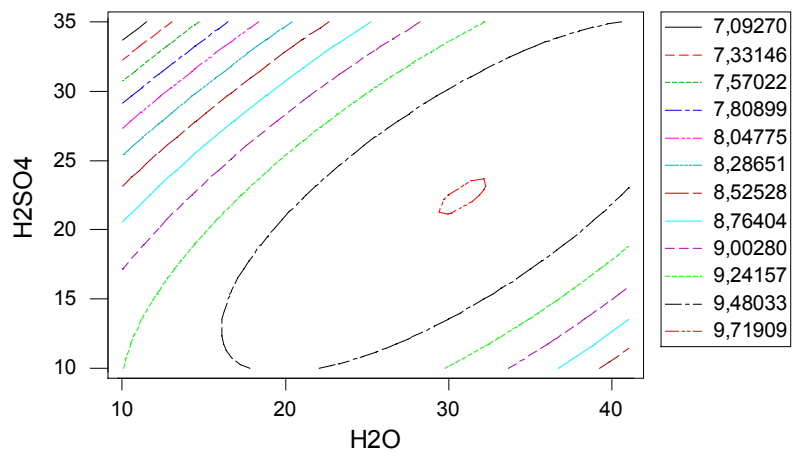


Figura 5.41: Contorno de resposta para os fatores H₂O e H₂SO₄.

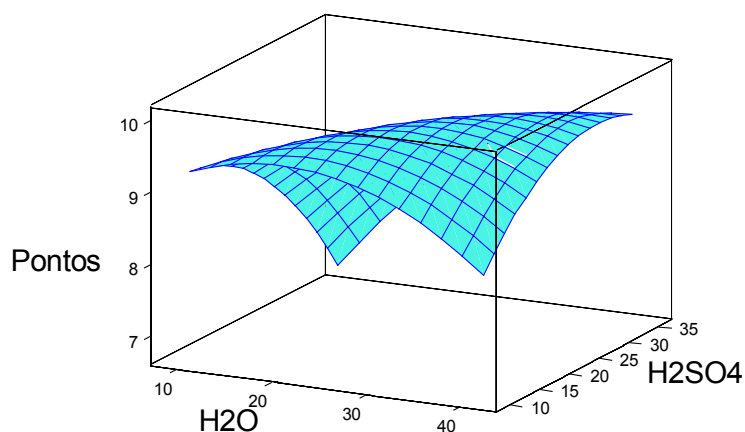


Figura 5.42: Superfície de Resposta para os fatores H_2O e H_2SO_4 .

Na figura 5.43, estão representados os contornos de resposta e na figura 5.44 está representada a superfície de resposta para H_2O e $NaOH$. Em ambas as figuras demonstra-se a área ótima do ponto calculado, situado entre 3,0 e 3,4 para o $NaOH$ adicionado e entre 28 a 30 para a H_2O adicionada.

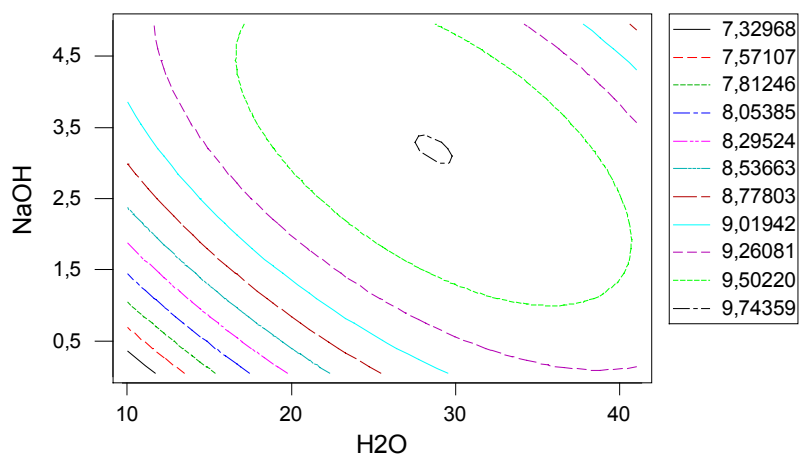


Figura 5.43: Contorno de resposta para os fatores H_2O e $NaOH$

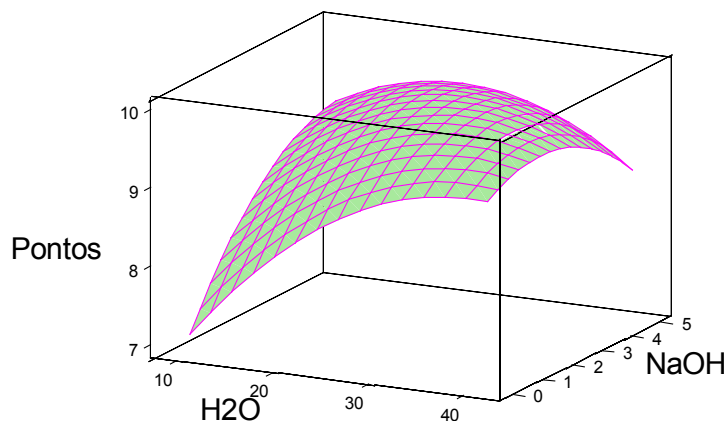


Figura 5.44: Superfície de Resposta para os fatores H₂O e NaOH.

5.5 Avaliação comparativa das regiões de interesse praticável

Realizando uma série de cálculos aplicados ao modelo encontrado, são identificadas duas regiões ótimas praticáveis, que serão denominadas de alta ou de baixa, ou seja, têm-se duas regiões distintas em que o modelo prevê um ponto global maximizado. Para a região praticável baixa, a dosagem de H₂SO₄ encontrada é de 11,83 e para a região praticável alta, a dosagem de H₂SO₄ encontrada é de 22,3. Em ambas as regiões os pontos globais calculados terão seus valores superiores a 9,5.

Na figura 5.45, está representada em branco a região ótima praticável com a faixa de pontos globais calculados dentro de uma faixa de 9,5 a 10 pontos. Contudo esta região não representa um interesse prático para a indústria, uma vez que para esta região não se tem a maximização da recuperação do P₂O₅, verificado pela baixa dosagem de H₂SO₄ no sistema de extração que nas avaliações anteriores indicaram dosagens maiores para este fator. A região encontrada poderia ser de grande utilidade em determinadas situações que requeiram uma purificação mais acentuada do ácido fosfórico.

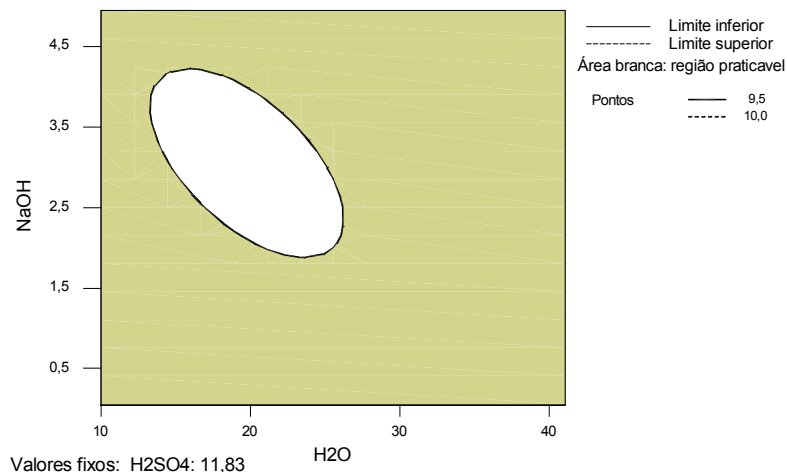


Figura 5.45: Contorno de resposta da região praticável baixa – Global.

Analogamente apresenta-se a região praticável baixa encontrada com o modelo ajustado pela 3ª bateria de experimentos.

Na figura 5.46, observa-se a região praticável baixa, destacada em branco no gráfico gerado, que apresentou uma faixa de pontos globais calculados na faixa de 10,1 a 10,3 pontos. No entanto, a região representada está deslocada e uma análise envolvendo a vizinhança desta região delimitará toda a área praticável para esta situação, sendo necessário novos experimentos para esta determinação.

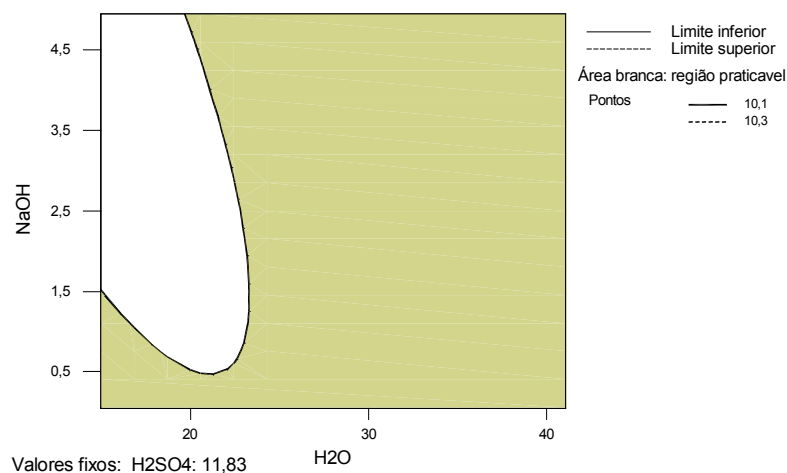


Figura 5.46: Contorno de resposta da região praticável baixa – 3ª bateria.

Na figura 5.47 está representada a região praticável alta, destacada em branco no gráfico gerado. Em comparação com a da região praticável baixa, não se verifica alteração na faixa dos pontos globais calculados, apesar da área não estar totalmente delimitada dentro da faixa de variação dos níveis dos fatores H₂O e NaOH. Esta região demonstra englobar os níveis encontrados nas análises realizadas para as superfícies de respostas geradas, indicando que nesta região de trabalho para os fatores H₂O e NaOH, obtêm-se ótimas respostas em termos de recuperação do P₂O₅, com contaminação por SO₄ e Metais admissíveis.

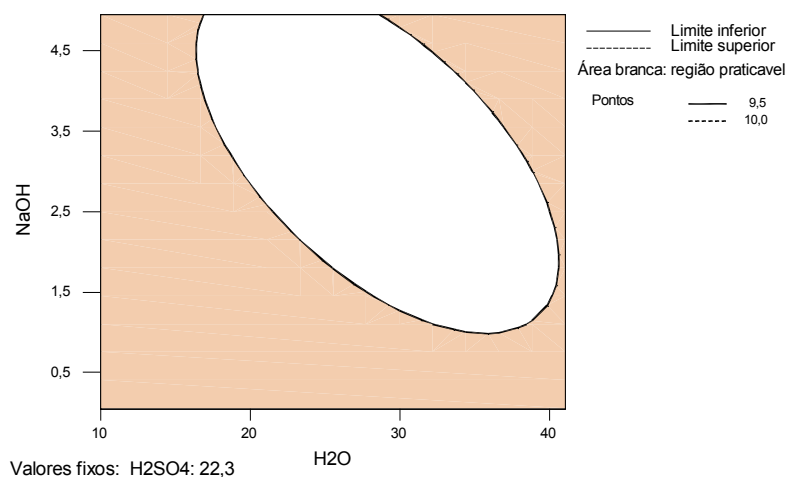


Figura 5.47: Contorno de resposta da região praticável alta – Global.

Na figura 5.48 está localizada a região praticável alta, para a 3ª bateria de experimentos, destacada em branco. Encontra-se uma faixa de pontos globais calculados de 9,65 a 10,0. Nesta representação gráfica observa-se, como já verificado na região praticável baixa, que para uma melhor definição da região praticável será necessário investigar a vizinhança desta região, não sendo possível uma análise conclusiva significativa.

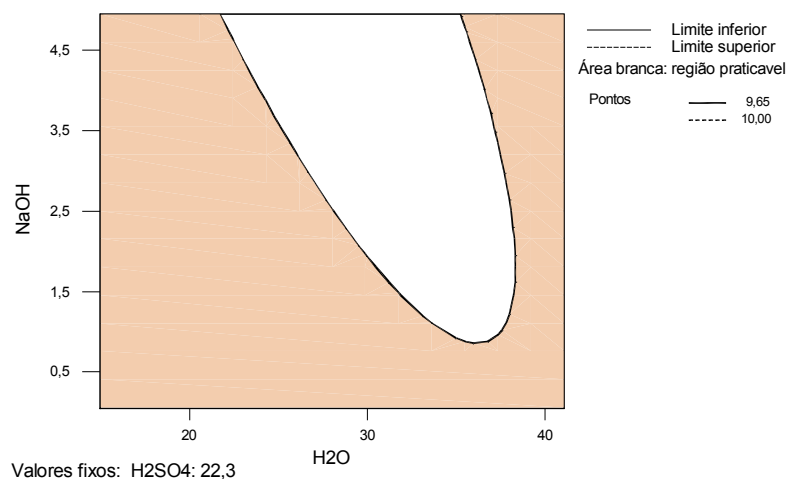


Figura 5.48: Contorno de resposta da região praticável alta – 3ª bateria.

Frente aos resultados encontrados nesta otimização pelo modelo, há um destaque evidente de que as regiões praticáveis aplicadas sobre todos os pontos calculados considerados aqui como globais, apresentam maior consistência estatística em comparação com as regiões praticáveis aplicadas sobre os pontos parciais calculados que expressam a 3ª bateria de experimentos. Este fato vai ao encontro da conclusão observada anteriormente da deficiência da relação funcional entre o fator NaOH e a variável resposta obtida.

6 CONCLUSÕES

Um dos fatos mais relevantes observados durante a realização dos experimentos foi a determinação dos níveis a serem estabelecidos para cada fator estudado. A partir deste níveis é possível direcionar a condução dos estudos para regiões que vão ao encontro dos objetivos propostos inicialmente.

A análise individual das variáveis resposta, de interesse para o processo de purificação do ácido fosfórico, revelou os fatores de maior efeito. Assim, dos oito fatores inicialmente propostos no delineamento experimental, somente 3 (três) fatores apresentaram significância estatística, ao nível de 5%, sendo eles: o ácido sulfúrico adicionado, a água de lavagem e o hidróxido de sódio adicionado.

Como o objetivo da pesquisa foi determinar o melhor rendimento da extração de P_2O_5 , com o menor teor de contaminação do SO_4 e metais, havia uma contradição entre as variáveis de resposta, pois para a recuperação do P_2O_5 , buscava-se valores altos, que ao gerar as superfícies de respostas estariam representados nos pontos máximos de resposta e para a contaminação da fase orgânica através do SO_4 e Metais, os pontos mínimos de resposta representariam os valores desejados. O estabelecimento de pontos para cada resposta, multiplicado por um peso de importância do fator no sistema de extração líquido-líquido, foi aplicado para contornar o problema. Com a unificação das respostas por pontos o tratamento e as análises para geração das superfícies de respostas atingiram os objetivos inicialmente propostos.

A proposta de utilizar todas as variáveis de resposta foi crucial no emprego da avaliação do problema pelas superfícies de resposta, devido ao aumento da

amplitude dos níveis dos fatores, indicando a importância da extrapolação dos mesmos para o delineamento de experimentos.

Uma vez aplicada todas as correções necessárias ao estudo, conclui-se que para obter uma boa recuperação de P_2O_5 , com contaminação de caráter aceitável, será necessário um equilíbrio ponderado entre os objetivos. Desta maneira há de se abdicar de parte da recuperação máxima possível, para que os teores de SO_4 e metais encontrados na fase orgânica não prejudiquem o processo de purificação do ácido fosfórico. Através das análises realizadas e discutidas, observa-se que há faixas limites de trabalho onde se pode obter a otimização da extração e elevar o rendimento do processo de purificação na indústria.

Avaliando as 3 (três) respostas (recuperação de P_2O_5 , contaminação por SO_4 e contaminação por Metais) unificadas por pontos, chega-se aos seguintes parâmetros de operação para os fatores significantes:

- adição do H_2SO_4 deve estar na faixa de 21 a 22;
- adição do $NaOH$ na faixa de 3,2 a 3,4;
- adição da H_2O na faixa de 29 a 30.

Utilizando estes parâmetros, a relação de massa transferida para o solvente será em média de 55,12% para o P_2O_5 , em média de 29,92% para o SO_4 e em média de 3,83% para os metais.

Com a apresentação destes resultados, verifica-se que o processo de purificação de ácido fosfórico através de extração líquido-líquido, pode e deve ser otimizado pela aplicação de técnicas estatísticas apropriadas, alcançando resultados satisfatórios que justificam investimentos em estudos estatísticos na indústria de

purificação do ácido fosfórico como ferramenta colaborativa na melhoria do processo.

Como sugestão de estudos futuros, pode-se aplicar o delineamentos de experimentos envolvendo estudos em escala piloto, utilizando colunas similares as da indústria, avaliando o efeito dos fatores em um processo contínuo e sobre todo o sistema de extração líquido-líquido.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, B.; CHIPMAN, H.; VIJAYAN, K. **Some risks in the construction an analysis of supersaturated designs**. Technometrics, v.41, n.2, p. 135-141, may, 1999.

ANTONY, J.; KATE, M.; FRANGOU, A. **A strategic methodology to the use of advanced statistical quality improvement techniques**. The TQM Magazine, v.10, n.3, p. 169-176, 1998.

BARKER, T.B. **Quality by experimental design**. New York : Marcel Dekker; Milwaukee; ASQC Quality Press. Cap. 1-2, p. 1-22, 1985.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos**. 2ª ed. Campinas : UNICAMP, 2002

BECKER, P. **Phosphates and Phosphoric Acid: raw materials, technology, and economics of the wet process**. 2ª ed. New York : Marcel Dekker, 1989.

BOWER, J.A. **Statistic for food science V: comparison of many groups (part A)**. Nutrition & Food Science, n.2, p.78-84, Mar./Apr, 1997.

BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S. **Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces**. CHEW, V. Experimental design in industry. New York : John Wiley & Sons, Inc, p. 138-190, 1957.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis, and model building.** New York : John Wiley & Sons, 1978.

BOX, G.E.P.; LIU, P.Y.T. **Statistics as catalyst to learning by scientific method part I – an example.** Journal of quality Technology, v.31, n.1, p. 1-15. Jan, 1999.

BUTTON, S.T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado.** São Paulo, Universidade Estadual de Campinas. /Apostila/, 2001.

COCHRAN, W.G.; COX, G.M. **Experimental designs.** 2 ed. London : John Wiley, 1957.

COLEMAN, D.E.; MONTGOMERY, D.C. **A systematic approach to planning for a designed industrial experiment.** Technometrics, v.35, n.1, p.1-12, Feb, 1993.

CRUZ C.H.B; FRAGNITO, H.L.; COSTA, I.F.; MELLO, B.A. **Guia para física experimental, caderno de laboratório, gráficos e erros.** Campinas : UNICAMP /Apostila/, 1997.

DAIFULLAH, A.A.M.; AWWAD, N.S.; EL-REEFY, S.A. **Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk.** Chemical Engineering and Processing, n. 43, p. 193-201, 2004.

DANE F.C. **Research methods**. California : Brooks/Cole Cap. 1-2, 1990.

DAVISTER, A.; PEETERBROECK, M. **The Prayon Process for Wet Acid Purification**. Chemical Engineering Progress - CEP, March, 1982.

< http://www.prayon.com/fr/techn/pdf_publi/prayon.PDF>

Acesso em: 24/03/2004.

DEVOR, R.E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J.W. **Statistical quality design and control – Contemporary concepts and methods**. New Jersey : Prentice Hall, Inc. Cap. 15-20, p. 503-744, 1992.

EL-KHAIARY, M.I. **Extraction of Al(III) from phosphoric acid by HDDNSA**. Separation and Purification Technology, n. 12, p. 13-16, 1997.

FEKI, M.; STAMBOULI, M.; PAREAU, D.; AYEDI, H.F. **Study of the multicomponent system wet process phosphoric acid-methyl isobutyl ketone at 40° C phase equilibria and extraction performances**. Chemical Engineering Journal, n. 88, p. 71-80, 2002.

FITOUSSI, R.; HELGORSKY, J. **Purification de l'acide phosphorique. Industrie Minérale – Les Techniques**, Société Rhône-Poulenc Recherches, 225, Mars, 1982.

FOSBRASIL S.A. **Arquivo técnico: Fluxograma simplificado do processo**, Cajati, 2002.

GIL, A.C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo : Atlas. p.45-60, 1988.

GONZÁLEZ, M.P.; NAVARRO, R.; SAUCEDO, I.; AVILA, M.; REVILLA, J.; BOUCHARD, Ch. **Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration**. Desalination, n. 147, p. 315-320, 2002.

GUEDES, T.A. **Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos**. Florianópolis. 215 p. Tese(doutorado) Universidade Federal de Santa Catarina.

GUENTHER, W.B. **Química Quantitativa : Medições e Equilíbrio**. São Paulo : Edgard Blücher, 1972.

HIRAGA, Y.; WATANABE, O.; Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., **Solvent Extraction Method of Phosphoric Acid**. Int Cl.³ C01B 25/16. U.S. n 4.377.562. Mar. 22, 1983.

HOPPEN, N.; LAPOINTE, L.; MOREAU, E. **Um guia para a avaliação de artigos de pesquisa em sistemas de informação**. Revista Eletrônica de Administração, v.2, n.3, p. 1-27, nov, 1996.

JASSAL, A.S.; Stauffer chemical company. **Wet Process Phosphoric Acid Purification**. Int Cl.² C01B 15/16. U.S. n. 4.197.280. Apr. 8, 1980.

JURAN, J.M.; GRZYNA JR., F.M.; BINGHAM JR., R.S. **Quality control handbook**. 3 ed. New York : McGraw-Hill. Cap. 27, p.1-49, 1951.

KHURI, A.I.; CORNELL, J.A. **Response surfaces: designs and analyses**. New York : Marcel Dekker, Inc. ASQC Quality press. Cap. 3, 4, 5 e 7, 1987.

KIJKOWSKA, R.; PAWLOWSKA-KOZINSKA, D.; KOWALSKI, Z.; JODKO, M.; WZOREK, Z. **Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals**. Separation and Purification Technology, n. 28, p. 197-205, 2002.

LENTH, R. V. **Quick and Easy Analysis of Unreplicated Factorials**, Technometrics, v.31, p. 469-473, 1989.

LEVINE, D.M.; BERENSON, M.L.; STEPHAN, D. **Estatística: teoria e aplicações**. Trad. por Teresa Cristina Padilha de Souza e Sergio da Costa Cortes. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos (LTC). Cap. 7-12, p. 329-620, 1998.

MONSER, L; BEN AMOR, M.; KSIBI, M. **Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon**. Chemical Engineering and Processing, n. 38, p. 267-271, 1999.

MONTGOMERY, D.C. **Diseño y análisis de experimentos**. Trad. Por Jaime Delgado Saldivar. Mexico : Iberoamérica, 1991.

MONTGOMERY, D.C. **Desing and analysis of experiments**. 4 ed., New York : John Wiley & Sons, Inc, 1997.

MONTGOMERY, D.C. **Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade**. 4 ed., Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos (LTC), 2004.

MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Canada : John Wiley & sons, Inc, 1995.

MYERS, R.H.; KHURI, A.I.; CARTER JR, W.H. **Response surface methodology: 1966-1988**. Technometrics, v.31, n.2, p. 137-157, May, 1989.

NAMBOODIRI, N.K.; CARTER, L.F.; BLALOCK JR, H.M. **Applied multivariate analysis and experiments designs**. Mc-Graw-Hill Book Company, 1975.

OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa**. 2 ed. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos (LTC), 1976.

OLIVEIRA, L.C. **Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. Belo Horizonte. 270 p Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.

PAVONET, E.W. Societe de Prayon. **Method for Purifying Phosphoric Acid**. Int Cl.² C01B 25/16. U.S. n. 3.970.741. July 20, 1976.

PHOSPHORUS & POTASSIUM. **Phosphorus availability in the 21st century Management of a non-renewable resource** (September-October, 1998).

<<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k217/steen.htm>>

Acesso em: 02/08/2002

QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. **Química**. 3^a ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1985.

REY, L. **Planejar e redigir trabalhos científicos**. 2 ed. São Paulo : Edgard Blücher. Cap. 3-6, p. 31-80, 1993.

RODRIGUES, Mabel. Química Antiga e Moderna.

<http://www.moderna.com.br/quimica/quimica_am/tperiodica/0005>

Acesso em: 04/02/2004.

STEINBERG, M.D. HUNTER, W.G. **Experimental design: review and comment**. Technometrics, v.26, n.2, p.71-130, May, 1984.

TAY, K.M.; BUTLER, C. **Methodologies for experimental design: A survey, comparison, and future predictions**. Quality Engineering, v.11, n.3, p.343-356, 1999.

TREYBAL, R.E. **Liquid Extraction**. 2 ed. New York : McGraw-Hill, 1963.

TREYBAL, R.E. **Mass-Transfer Operations**. 3 ed. New York : McGraw-Hill, 1981.

TRIVIÑOS, A.N.S. **Introdução à pesquisa em ciências sociais**. São Paulo : Atlas. p.109-115, 1992.

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. **Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo**. Belo Horizonte : Fundação Christiano Ottoni. V.8, 1996.