

Fertilizantes

Vol. 10 nº 1
Jan/Jul 1988
ISSN 0100-6274



CEFER - CENTRO DE ESTUDOS DE FERTILIZANTES
INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

EDITORIAL

Fosfogesso: oportunidade e desafio

A produção de ácido fosfórico, através do ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico, gera um importante rejeito constituído, essencialmente, por sulfato de cálcio, denominado fosfogesso.

Há cinco unidades produtoras de ácido fosfórico em operação no Brasil, com uma capacidade instalada de 808 mil toneladas de P_2O_5 , por ano.

Tais unidades geram mais de 3 milhões de toneladas anuais de fosfogesso, cujo total acumulado já atinge aproximadamente 17 milhões de toneladas. Como para cada tonelada de P_2C_5 produzida na forma de ácido fosfórico são obtidas de 4,5 a 5 toneladas de fosfogesso (base seca), aumentos na produção de ácido fosfórico representam uma elevação significativa na produção de fosfogesso.

O consumo de ácido fosfórico, que em 1987 foi de aproximadamente 720 mil toneladas de P_2O_5 , deverá atin-

gir 1.166.426 toneladas em 1995, caso sejam cumpridas as cifras preconizadas no novo Plano Nacional de Fertilizantes. De acordo com o mesmo, a produção de ácido fosfórico deverá ser acrescida de 400 mil toneladas de P_2O_5 anuais, nos próximos 6 ou 7 anos.

Nota-se, portanto, que a produção brasileira de fosfogesso, já bastante elevada, poderá aumentar em 50% nos próximos anos agravando, pelo menos, dois aspectos freqüentemente lembrados: em primeiro lugar, o fato de que o País importa 90% do enxofre total utilizado, dispendendo, com isso, cerca de 200 milhões de dólares por ano, sendo que após ser aproveitado na produção de ácido fosfórico, o enxofre encontra seu fim nas pilhas de rejeito/fosfogesso. Em segundo lugar, essas pilhas de fosfogesso representam um problema bastante preocupante no que se refere ao manuseio do material, controle de contaminação de águas, estabilidade e, principalmente, espaço.

Atualmente, as rotas praticadas de aproveitamento de fosfogesso têm, via de regra, seus limites, em especial com relação à quantidade de fosfogesso potencialmente utilizável. Assim, estima-se que o consumo de fosfogesso pela indústria cimenteira poderá, no máximo, dobrar em relação aos níveis atuais, enquanto que a experiência acumulada até o presente pelos estudos agronômicos permite prever uma utilização limitada do fosfogesso para fins agrícolas. Uma saída seria avaliar, de forma cuidadosa, outras alternativas propostas de recuperação para a indústria de fertilizantes, algumas delas em estudo pelo Cefer e por outras entidades no Brasil, tais como a recuperação de dióxido de enxofre, a produção de enxofre na forma elementar ou a de sulfato de amônio, a lixiviação bacteriana e outras.

Muitas destas alternativas não são novas e aparentemente sua atratividade está aquém do mínimo necessário para justificar investimentos seguros.

No entanto, a situação atual e as perspectivas delineadas indicam que o momento é oportuno para o desenvolvimento de estudos intensos e coordenados, voltados à proposição consciente das alternativas mais adequadas de disposição do fosfogesso. A discussão ampla do problema, seguida da implantação de um programa de pesquisas com o objetivo proposto, merecem destaque nas atividades deste Centro, bem como nas do setor como um todo.

Sumário

Editorial	1
Tecnologia	
Determinação de ácido bórico e alumínio pelo método potenciométrico segundo "Grau II"	2
Desenvolvimento de processo para produção de fosfato bicálcico a partir de concentrado fosfático via ácido nítrico - Parte I: Ensaios de Solubilização	8
Desenvolvimento de processo de produção de fosfato de magnésico	13
Notícias	16
Eventos	16

Conclusões

A digestão do concentrado fosfático de Catalão permite obter uma solubilização de 98,5% de P₂O₅. O fósforo não solubilizado encontra-se na forma de cristais de fluorapatita recobertos com compostos de ferro, titânio e manganês. As condições favoráveis de tempo e temperatura de reação na digestão são 50°C para tempo de 40 minutos quando a solubilização atinge 98,5%.

A porcentagem final de P₂O₅ solubilizado é pouco influenciada pela razão molar de acidulação na região de estequiometria (HNO₃/CaO = 2,0). Com relação a influência da concentração de ácido nítrico, os resultados indicam a faixa de 50 a 60% em peso, como condições favoráveis para a solubilização.

Bibliografia

1. CATUNEANU, R. Studiul cinetic al reactiei de dezagregare a apatitei de kola cu acid azotic 67%. *Revue de chimie*, 23 (9): 533-537, 1972.
2. GIULIETTI, M. & MARCATO, R. Estudo de um novo processo de produção de nitrofosfato. *Fertilizantes*, São Paulo 8 (2): 9-14, 1986.
3. HUSSIEN, M. Decomposition of Egyptian rock phosphate by nitric acid; nitric acid acidulation of phosphate rock: part I. *Chemical Economy & Engineering Review*, 12 (2; 135): 37-38, feb., 1980.
4. HUSSEIN, M. & SEIF, S. Nitrophosphates from Egyptian rock phosphate. *Technology*, 2 (2-3): 239 - 242, 1974.
5. HUSSIEN, M. & SIEF, S. Nitric acid decomposition of Egyptian Mahamid rock phosphate parte II. *Chemical Economy & Engineering Review*, 12 (2; 135): 39-41, feb., 1980.
6. ISHAQUE, M.; AHMED, I. & NASEEM, N.A. Study of decomposition of Jordan and Lagarban phosphate rock with nitric acid, hydrochloric acid and sulphuric acid. *Fertiliser News*, 28 (2): 43-49, feb., 1983.
7. KREMPFF, R. & SAVOURET, A. *Attaque nitrique du phosphate de Floride*. Aubervilliers, Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux, 1970.
8. LANYI, S.; HAJDU, C. & CONSTANTINESCU, I. Macrokinetical process of nitric attack on the phosphatical rock. *Buletinul Institutului Politehnici Gheorghe Gheorghiu - Dej*, Bucuresti, 43 (3): 73-78, 1981. (Seria Chirurgie-Metalurgie).
9. PANDEY, A. D.; MALLICK, K. K. & Roy, A. K. Nitric acidulation of rock phosphate; kinetics of the reaction between rock phosphate and nitric acid. *Technology*, 10 (3-4): 236-241, 1973.
10. WONGSTSCHOWSKI, P. *Nitrofosfatos: uma análise técnico-econômica para a situação brasileira*. São Paulo, USP/Poli, 1977, 182p. (Dissertação de Mestrado).

Desenvolvimento de processo de produção de fosfato de magnésio

Development of process for production of magnesium phosphate

Fábio Gomide Rahal
Reiner Newmann
Sônia Cristina Cardeal Pereira
Efraim Cekinski
Carlos Eduardo Calmanovici
José Vicente Valarelli

RESUMO

A obtenção de fosfato de magnésio através da reação entre fluorapatita e carnalita, foi realizada utilizando-se rocha fosfática de Irecê (BA) e carnalita dos evaporitos da mina de Taquari-Vassouras (SE). Foram experimentadas temperaturas de 550, 650 e 700°C. Partindo-se de um teor de 26% de P₂O₅ da rocha fosfática, obteve-se um produto de 34% P₂O₅, sendo 62% desse valor (21% P₂O₅) solúvel em ácido cítrico a 2%.

Palavras-chave: fosfato de magnésio, fluorapatita, carnalita.

ABSTRACT

Magnesium phosphate was obtained by reaction of fluorapatite and carnallite, using phosphate rock of Irecê (BA) and carnallite from Taquari-Vassouras evaporites (SE). The temperatures of reaction were 550, 650 and 700°C.

From a phosphatic material with 26% P₂O₅, it was obtained a product with 34% total P₂O₅, 62% of it (21% P₂O₅) citric acid soluble.

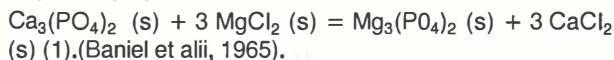
Key words: magnesium phosphate, fluorapatite, carnallite.

A maior parte dos fertilizantes fosfatados do Brasil (97%) é produzida através da solubilização de rochas fosfáticas, cujo principal mineral portador de fósforo é a fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). A indústria de fertilizantes brasileira apresenta uma forte dependência de insumos básicos importados e, especificamente, de enxofre para a solubilização do fósforo. Uma alternativa para a produção de fertilizantes fosfatados que poderia diminuir esta dependência, consiste na obtenção de fosfato de magnésio, através da reação entre fluorapatita e carnalita ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em temperaturas da ordem de 500 a 700°C (Baniel et alii, 1965; Pelly & Bar-on, 1979). O presente trabalho tem como objetivo o estudo e o desenvolvimento do processo da reação entre a fluorapatita e a carnalita, para a produção de fosfato de magnésio, partindo-se de matérias-primas disponíveis no nordeste brasileiro: rocha fosfática de Irecê (BA) e carnalita, proveniente da mina de Taquari-Vassouras (SE).

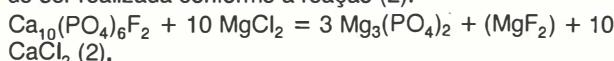
A primeira matéria-prima é uma mineralização de apatita das rochas de seqüências carbonáticas do Grupo Una/Bambu, com teores que podem atingir até 38% de P_2O_5 , tratando-se de uma jazida de porte pequeno ou médio, ainda sem instalações industriais. A segunda, até então, não é considerada como bem mineral economicamente aproveitável, visto que naquela região pretende-se a exploração dos evaporitos com mineralizações de silvita (KCl) e silvinita ($\text{KCl} + \text{NaCl}$). Considerando-se, ainda, a proximidade das regiões fonte dos materiais, tem-se um quadro bastante promissor no aproveitamento desses recursos minerais, através do método aqui proposto.

Aspectos Teóricos

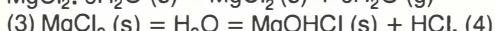
A reação entre fosfato de cálcio e cloreto de magnésio anidro é teoricamente possível em condições normais de temperatura e pressão. Esta reação pode ser descrita como:



A extrapolação dessa reação para a fluorapatita pode ser realizada conforme a reação (2):



O emprego de temperaturas mais elevadas deve favorecer a reação. Entretanto, os experimentos até então realizados com cloreto de magnésio hidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) demonstram resultados insatisfatórios. Alguns aspectos deste insucesso estariam ligados à reação do cloreto de magnésio hidratado com sua própria água antes que a reação (2) ocorra. Este fenômeno é visualizado como:



Como o intuito de impedir a hidrólise do cloreto de magnésio, dois procedimentos são propostos: o primeiro consiste na utilização de temperaturas elevadas de evaporação para o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cerca de 250°C). Porém, nesse caso, ocorre a formação de MgO (periclásio), que também compromete a eficiência da reação (2); o segundo procedimento é mais eficiente e considera a utilização de um cloreto duplo, contendo magnésio e outro metal, como por exemplo, a carnalita, que além de inibir a decomposição do MgCl_2 , reduz as temperaturas de reação. O ponto de fusão do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é 712°C e utilizando-se a carnalita pura, esta temperatura é reduzida em cerca de 200°C (500-550°). O ponto de fusão pode ser ainda mais reduzido se for utilizada carnalita com impurezas de NaCl . Entretanto, trabalhos anteriores (Baniel et alii, 1965

e Pelly & Bar-on, 1979) demonstram que o emprego de temperaturas próximas de 500°C é recomendado, pois facilita a destruição da fluorapatita, que nessas condições é bastante instável.

A reação (2) ocorre entre uma fase líquida fundida contendo o magnésio, e uma fase sólida contendo a rocha fosfática. O que acontece nessa reação é uma troca iônica (parcial ou total) entre as fases, com Mg substituindo Ca na fase sólida, e vice-versa na fase líquida. Um aspecto interessante dessas reações, que vale ser ressaltado é que a substituição do Ca pelo Mg é possível em todas as fases em que aquele elemento se encontre ligado. Desse modo, se calcita (CaCO_3) ou fluorita (CaF_2) estão presentes, os sais de magnésio, MgCO_3 (magnesita) e MgF_2 (sellaita) podem ser formados permanecendo na fase sólida, enquanto que se a carnalita for usada o cálcio é deslocado para a fase líquida fundida na forma de cloretos solúveis em água, juntamente com o potássio.

Mais uma vantagem inerente ao processo é que a presença de elementos como Si, Al e Fe não interferem na reação.

Materiais e Métodos

A rocha fosfática de Irecê, utilizada neste trabalho, apresenta teores de 26,39% de P_2O_5 (Tabela 1). A difratometria de raios X, realizada para o material moído até peneira nº 100 ABNT (0,149mm), indica principalmente a presença de fluorapatita e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), com calcita subordinada.

A carnalita é bastante higroscópica e de cor avermelhada. Na Tabela 2, são encontradas as análises de Mg e K. A difratometria de raios X do material seco a 180°C indica a presença predominante de carnalita e subordinadamente de silvita (KCl).

A rocha fosfática, após moagem (peneira nº 100 ABNT), foi seca em estufa a 110°C por cerca de 4 horas.

Devido a sua alta higroscopicidade a carnalita necessitou de maiores cuidados. Inicialmente foi seca a 110°C; depois grosseiramente moída a fragmentos de 2-20mm e seca novamente a 110°C; foi, então, moída manualmente, com rapidez, até passar em peneira nº 100 ABNT. A secagem se completou a 180°C, temperatura máxima recomendada para a eliminação de toda água de absorção, sem que houvesse decomposição de toda carnalita havendo, entretanto, início de sinterização. Devido a este motivo, antes da secagem, foram realizadas as misturas entre carnalita e rocha fosfática. A mistura, após quatro horas de secagem, foi colocada diretamente em forno previamente aquecido à temperatura de reação.

Tabela 1 - Análise química parcial da rocha fosfática de Irecê (BA).

P_2O_5	26,39 %
Cao	47,50 %
MgO	5,77 %
PF	15,81 %

Para o cálculo das composições mássicas foi considerada a relação molar entre Mg (da carnalita) e Ca (presente na rocha fosfática), conforme apresenta a Tabela 3.

As misturas foram acondicionadas em cadinhos de platina e as reações efetuadas em forno elétrico. As temperaturas testadas foram de 550, 650 e 700°C, com tempo de permanência no forno de 20 e 25 minutos (Tabela 3). O resfriamento dos produtos processou-se à temperatura ambiente, pois segundo Bar-on & Pelly (1979) a utilização de água para um resfriamento mais rápido não altera significativamente os resultados.

O produto da reação foi filtrado e lavado, várias vezes, com água destilada a 60-70°C, até que a solução proveniente da lavagem estivesse livre de cloretos.

Tabela 2 - Análise química de carnalita para Mg e K

MgCl ₂	34,01 %
KCl	26,75 %

Tabela 3 - Análise química parcial dos produtos de reação

<i>Mg/Ca*</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T(min)</i>	<i>P₂O₅ T (%)</i>	<i>P₂O₅S ** (%)</i>	<i>% sol</i>	<i>CaO (%)</i>	<i>MgO *** (%)</i>
A	0,36	550	20	30,0	7,26	24,2	-
B	0,97	550	25	33,6	17,7	52,7	-
C	0,80	550	20	33,3	17,8	53,5	6,05
D	0,97	650	25	34,4	21,3	61,9	0,91
E	0,97	650	25	34,5	19,3	55,9	5,59
F	0,97	700	25	34,0	17,8	52,4	7,08

* Relação molar inicial

** P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%

*** Teores aproximados

- Análise não realizada

Após isso, empregou-se a difratometria de raios X para análise dos produtos sólidos, sendo determinados também os teores de P₂O₅, CaO e MgO totais presentes no produto, bem como P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2% (método oficial para termofosfatos, Lanarv, 1983).

Resultados Obtidos

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3. Os melhores apresentam produtos com 34,4% de P₂O₅ total e 21,3% de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%.

Através da difratometria de raios X foram identificadas as seguintes fases: fosfato de magnésio (farringtonita), Mg₃(PO₄)₂; wagnerita, Mg₂PO₄F; periclásio, MgO; brucita, Mg(OH)₂; traços de cloroapatita, Ca₁₀(PO₄)₆ Cl₂ e sellaita, MgF₂.

Dos fosfatos predominantes obtidos, apenas a farringtonita é solúvel em ácido cítrico a 2%, pretendendo-se melhorar a eficiência do processo com a obtenção preferencial de farringtonita em detrimento de wagnerita e cloroapatita.

Conclusões

A análise dos resultados obtidos permite afirmar que nas condições experimentais:

a) é possível a obtenção de fosfato de magnésio solúvel em ácido cítrico a 2% a partir da reação entre fosfato de Irecê (BA) e carnalita dos evaporitos de Sergipe, a temperatura na faixa de 500-600°C e tempo de residência na faixa de 20 a 30 minutos;

- b) a eficiência do produto (% de P₂O₅ solúvel em relação ao P₂O₅ total) é proporcional à quantidade de fosfato de magnésio de estrutura da farringtonita;
- c) a relação molar inicial Mg/Ca da mistura rocha fosfática-carnalita, favorece a reação e a formação de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%;
- d) a temperatura ideal de reação deve ser superior a 500°C para melhorar a troca iônica entre o Ca da apatita e o Mg da carnalita, mas não muito mais alta a ponto de produzir uma quantidade tal de MgO que imobilizaria o magnésio para a referida troca iônica.

Bibliografia

1. BANIEL, A. M. Low cost magnesium phosphate by a novel process. *J. Agric. Food Chem.*, 1965.
2. BOMFIM, L.F.C. Fosfato de Irecê (BA) um exemplo de mineralização associada a estromatólitos do pré-cambriano superior. In: CONGR. BRAS. GEOL., 34. *Anais ... v. 5*, p. 2154-2167, 1986.
3. BAR-ON, P. & PELLY, I. Production of magnesium phosphate from apatite and carnallite 2 - solubility in citric acid. *J. Agric. Food Chem.*, 27 152-157, 1979.
4. LANARV. *Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes*; métodos oficiais. Brasília, Ministério da Agricultura, 1983.
5. PELLY, I. & BAR-ON, P. Production of magnesium phosphate from apatite and carnallite 1 chemistry and mineralogy. *J. Agric. Food Chem.*, 27(1): 147-152, 1979.

DIVISÃO DE EDUCAÇÃO
E DOCUMENTAÇÃO
USP - Campus de Piracicaba