

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS DE ORIGEM NACIONAL

ol

Saueia, C.H.R.¹; Mazzilli, ^{B.}M.P.¹ & Favaro, D.I.T.²

¹Laboratório de Radiometria Ambiental; ²Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo-SP. mazzilli@net.ipen.br

ABSTRACT

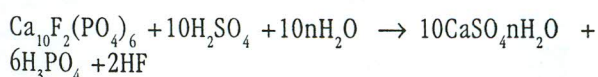
The Brazilian phosphate fertilizer is obtained by wet reaction of igneous phosphate rock with concentrated sulphuric acid, giving as final product phosphoric acid and dihydrate calcium sulphate or phosphogypsum as by-product. Phosphoric acid is the starting material for triple superphosphate (TSP), single superphosphate (SSP), monoammonium phosphate (MAP), diammonium phosphate (DAP). Multielemental characterisation of this fertilizer, were performed with the instrumental neutron activation analysis technic (INAA) followed by gamma ray spectrometry. Twenty two elements was determined, some of them are concentrated during the phosphate fertilizer production in level in which they can be considered pollutant to environment.

INTRODUÇÃO

O fertilizante é considerado um componente essencial para a comunidade agrícola mundial, uma vez que sua utilização tem por finalidade aumentar e repor os nutrientes naturais do solo, que podem ter sido perdidos por desgaste ou erosão. Os fertilizantes comercializados são compostos basicamente de nitrogênio (N), potássio (K) e fósforo (P). Sua produção se dá por meio do beneficiamento da rocha fosfatada e constitui-se por três etapas: o beneficiamento físico do minério seguido por um tratamento químico e por último a preparação das misturas comerciais. Os principais produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), o fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato diamônio (DAP).

A matéria prima básica utilizada nas indústrias de fertilizantes são os minérios apátíticos, provenientes de rochas fosfatadas com alto teor de P₂O₅, sendo este o responsável pela associação existente entre os fertilizantes e os elementos urânio e tório e terras raras. Portanto, a fabricação bem como o uso de fertilizantes fosfatados podem redistribuir alguns elementos que em quantidades acima dos níveis normais no meio ambiente são considerados poluentes.

As indústrias nacionais de fosfatados utilizam o processo de produção denominado via úmida. O processo consiste no ataque ácido do concentrado de rocha fosfatada, que atualmente é feito com ácido sulfúrico concentrado e água, originando ácido fosfórico e sulfato de cálcio como sub-produto, também denominado fosfogesso. Após o ataque químico, a polpa da reação é filtrada e ocorre a separação entre o fosfogesso e o ácido fosfórico. A reação a seguir mostra o processo de obtenção de ácido fosfórico denominado via úmida:



Na equação da reação, n é o grau de hidratação no qual o sulfato de cálcio se cristaliza. As indústrias nacionais obtêm o fosfogesso na forma dihidratada por ser o processo de custo menos elevado e ser adaptável a rochas com teores diferentes de fosfato.

Durante o ataque químico do concentrado fosfático, dependendo das condições do processo e da relação estequiométrica, pode ser produzido o fertilizante denominado superfosfato simples (SSP), ou ainda o ácido fosfórico que reagindo novamente com o concentrado fosfático origina outro fertilizante denominado superfosfato triplo (TSP).

Os fertilizantes amoniados denominados monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP) são obtidos pela reação do ácido fosfórico com amônia (NH₃) em proporções adequadas.

Com o processo, os elementos que se encontram na rocha matriz são redistribuídos nos produtos intermediários, finais e subprodutos podendo, eventualmente, se concentrar alcançando níveis indesejáveis.

Devido a esta problemática, o objetivo deste trabalho é caracterizar do ponto de vista elementar os fertilizantes fosfatados da indústria brasileira. Para isto está sendo utilizada a análise por ativação com nêutrons instrumental (AAN), com a quantificação de U e Th, terras raras e outros elementos de interesse.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram cedidas pelas três principais indústrias de fosfatados nacionais denominadas A, B e C. Antes de serem analisadas foram secas em estufa a 60°C até obter massa constante e em seguida foram peneiradas sequencialmente em malhas de 30 e 60 mesh, para a obtenção de um pó finamente dividido e então foram estocadas em dessecador à temperatura ambiente.

Determinação dos elementos por análise por ativação com nêutrons (AAN)

A análise por ativação com nêutrons é um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida (Sabir *et al.* 1995; Larizzatti *et al.*, 2001; Randle & Al-Jundi, 2001). Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos-traço em quantidades da ordem de ppm e ppb, em matrizes variadas. Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do elemento na

amostra, é possível determinar as concentrações dos elementos de interesse nas amostras por meio de comparações com concentrações em padrões certificados. Os padrões de referência empregados neste trabalho foram Soil-7, fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e SRM-2704 - (Buffalo River Sediment) fornecido pelo NIST (USA).

O procedimento experimental compreende a irradiação das amostras pré-tratadas e dos padrões nas mesmas condições. As massas das amostras e dos padrões utilizados são de aproximadamente 150 e 120 mg respectivamente que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN e logo após são feitas as medidas da radiação gama induzida utilizando-se um detector de germânio HPGe.

RESULTADOS

Foram determinados os elementos Ba, Br, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zr. A tabela 1 mostra os resultados obtidos para as amostras de rocha fosfatada e fertilizantes das indústrias A, B e C de procedência nacional. As concentrações são dadas em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, exceto os indicados por porcentagem.

No caso do fertilizante SSP da indústria A, os elementos terras raras, bem como os metais Ba, Co, Fe, Hf, Na, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zr estão presentes em concentrações próximas às encontradas na rocha usada como matéria prima. Somente

os elementos Br e Cr apresentaram concentrações diferentes.

No fertilizante TSP da indústria B, os elementos terras raras e os metais Ba, Br, Hf, Na, Sc, Ta e U também apresentaram suas concentrações próximas às da rocha fosfatada utilizada como matéria prima.

O resultado observado para os dois tipos de fertilizantes SSP e TSP era esperado, uma vez que ambos são obtidos pela mistura direta da rocha com o ácido fosfórico.

Para os fertilizantes MAP e DAP, apenas os metais Cr, Fe, Lu, Ta, U e Yb apresentaram concentrações próximas as da rocha fosfatada.

AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela concessão de auxílio à pesquisa processo 141792/01-9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SABIR, A.; LABRAIMI, M.; EL MAGHRAOUI, M. & ABBE, J.C. 1995. Neutron activation analysis of Atlantic Moroccan marine sediments. *Appl. Rad. Isotope*, 46 (6/7):623-624.
- LAZZARATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P. & PIOVANO, E.L. 2001. Multielmental determination by instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using ^{210}Pb dating methods at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249 (1):263-268.
- RANDLE, K. & AL-JUNDI, J. 2001. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249(2):361-367.

Tabela 1. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os elementos determinados por ativação neutrônica nas amostras de rocha fosfatada e fertilizantes da indústria nacional.

	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Eu
RF (A)	(1,4±0,2)10 ²	(7,0±0,5)10	(2,8±0,2)10 ²	(5,9±04)	(3,9±0,5)10	(4,0±0,3)10
SSP	(9,3±0,8) 10 ²	(4,0±1,0)	(1,1±0,07)10 ³	(5,9±0,2)	(6,0±1,0)	(1,8±0,10)10
RF (B)	(6,7±0,9) 10 ²	(5,4±0,4)10	(1,5±0,09)10 ³	(3,2±0,3)	(2,0±0,3)10	(2,9±0,2)10
TSP	(1,0±0,2) 10 ³	(4,7±0,2)10	(1,6±0,09)10 ³	(9,2±0,4)	(4,0±0,5)10	(2,9±0,2)10
RF (C)	(5,6±0,6)10 ²	(8,5±0,6)10	(3,4±0,2)10 ³	(4,4±0,4)	(4,9±0,6)10	(4,5±0,3)10
MAP	(9,7±0,2)10 ²	(6,5±0,3)10	(2,6±0,2)10 ³	(7,5±0,4)	(5,4±0,6)10	(3,2±0,2)10
DAP	(7,3±1,3)10 ²	(2,7±0,1)10	(7,3±0,5)10 ²	(1,3±0,1)10	(3,8±0,5)10	(1,6±0,1)10
	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na
RF (A)	(7,7±0,2)10 ¹	(7,7±0,4)	ND	(1,1±0,009)10 ²	(0,4±0,1)	(3,2±0,3)10 ²
SSP	(4,9±0,1)10 ¹	(4,6±0,3)	(3,6±0,6)10	(5,0±0,03) 10 ²	(1,7±0,2)10 ¹	(4,0±0,3)10 ²
RF (B)	(5,5±0,2)10 ¹	(4,3±0,4)	ND	(7,2±0,06)10 ²	(0,7±0,1)	(1,6±0,2)10 ²
TSP	(1,23±0,02)	(6,0±1,0)	(1,2±0,2)10	(4,0±0,03) 10 ²	(1,2±0,1)	(1,0±0,09)10 ²
RF (C)	(1,1±0,02)	(9,0±1,0)	(9,0±7,0)	(1,3±0,01)10 ³	(0,4±0,1)	ND
MAP	(1,35±0,02)	(1,5±0,1)10	(4,0±1,0)	(1,2±0,01)10 ³	(0,5±0,1)	(1,5±0,1)10 ²
DAP	(1,92±0,03)	(5,5±0,5)	(8,0±2,0)	(1,6±0,01)10 ²	(0,7±0,1)	(1,1±0,08)10 ²
	Nd	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb
RF (A)	(2,0±1,1)10 ²	(0,5±0,2)	(1,7±0,01)10	(1,4±0,04)10 ²	(1,9±0,7)10	(0,5±0,2)10
SSP	(5,3±1,3)10 ²	(2,4±0,4)10	(8,7±0,1)	(6,6±0,4)10	(1,1±0,3)10	(0,4±0,1)10
RF (B)	(1,1±0,7)10 ²	(0,8±0,2)	(1,4±0,01)10	(9,2±0,3)10	(0,4±0,2)10	(0,5±0,2)10
TSP	(4,4±0,8)10 ²	ND	(2,2±0,03)10	(5,2±0,3)10	(0,3±0,1)10	(0,4±0,1)10
RF (C)	(2,2±1,3)10 ²	(0,8±0,2)	(1,5±0,01)10	(1,5±0,05)10 ²	(1,2±0,5)10	(0,5±0,2)10
MAP	(1,6±0,4)10 ²	ND	(1,9±0,02)10	(1,6±0,1)10 ²	(1,1±0,3)10	(1,0±0,3)
DAP	(2,5±0,5)10 ²	(0,3±0,1)	(2,8±0,03)10	(3,1±0,2)10	(0,9±0,2)10	(0,2±0,1)10
	Th	U	Yb	Zr		
RF (A)	(6,3±0,4)10	(5,1±1,2)10	(1,0±0,1)10	(1,6±0,6)10 ²		
SSP	(2,5±0,2)10	(3,3±0,3)10	(1,6±0,3)	(1,6±0,4)10 ²		
RF (B)	(7,0±0,5)10	(2,4±0,6)10	(1,0±0,1)10	(7,6±3,0)10 ²		
TSP	(1,3±0,09)10 ²	(1,8±0,2)10	(1,1±0,2)10	(1,4±0,3)10 ²		
RF (C)	(6,0±0,4)10	(2,8±0,8)10	(0,9±0,1)10	(1,5±0,6)10 ²		
MAP	(5,7±0,4)10	(2,3±0,3)10	(0,9±0,2)10	(9,4±3,0)10 ²		
DAP	(3,0±0,2)10	(3,0±0,3)10	(0,6±0,1)10	(4,2±0,9)10 ²		

ND = não determinado.