



## 5A-4

### Mineração de Fosfato e Produção de Ácido Fosfórico

*Barbara Paci Mazzili*

As reservas mundiais de rocha fosfática são de, aproximadamente, 66 bilhões de toneladas de  $P_2O_5$ . A produção mundial de fosfato, em 2013, foi de 223 milhões de toneladas, sendo o maior produtor a China, com 43,4%, seguida em menor escala pelos Estados Unidos, Marrocos, Rússia e Brasil. Estes países são responsáveis, por 70% do consumo mundial de fertilizante, juntamente com a Índia e a União Europeia, excluindo o Marrocos.

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral, a produção de  $P_2O_5$  no Brasil, em 2013, foi de 6,7 milhões toneladas, sendo considerado o maior produtor de fosfato na América do Sul (DNPM, 2014). Ao contrário das reservas mundiais, que ocorrem, principalmente, em rochas sedimentares, com teores entre 25% e 33% de  $P_2O_5$  e com maior uniformidade e mineralogia mais simples, as reservas brasileiras ocorrem em rochas ígneas carbonatíticas, com teores médios de 10-11% de  $P_2O_5$  e com mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade, resultando em um aproveitamento industrial mais complexo e, conseqüentemente, com custos mais elevados.

A produção de rocha fosfática no Brasil é realizada, principalmente, nos complexos de Tapira-MG, Araxá-MG, Catalão-GO e Cajati-SP, com teores de  $P_2O_5$  na rocha torno de 10%. Após a extração do minério ocorre sua concentração em usinas localizadas nos próprios complexos, que elevam os teores para cerca de 37% de  $P_2O_5$ , produto esse a ser utilizado na produção de ácido fosfórico. O maior produtor nacional é o complexo localizado no município de Tapira, responsável em 2012 por 30% da produção nacional de concentrado, enviado para o município de Uberaba para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes. O município de Catalão foi responsável, no mesmo período, por 35% da produção nacional de concentrado. Outro complexo de produção de concentrado a ser mencionado localiza-se no Município de Cajati, respondendo por 8% da produção nacional (DNPM, 2013). As indústrias nacionais que produzem fertilizantes fosfatados utilizam, principalmente, a rocha fosfática proveniente de Tapira-MG, Catalão-GO e Cajati-SP.

O principal constituinte da rocha fosfática brasileira é a apatita (carbonatito), de origem ígnea. Nas indústrias brasileiras, o ácido fosfórico é produzido pelo ataque da rocha com ácido sulfúrico. Este processo forma um precipitado de sulfato de cálcio, conhecido como fosfogesso, que é estocado e considerado resíduo devido ao seu conteúdo de impurezas. O fosfogesso formado no processo é filtrado e bombeado para lagoas, onde é estocado por um período suficiente para permitir sua completa deposição. Esse resíduo é, então, transferido para pilhas próximas à instalação, onde é estocado a uma taxa de, aproximadamente,  $12,5 \times 10^6$  toneladas por ano.

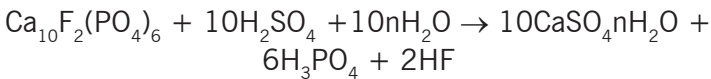
A rocha fosfática apresenta em sua composição radionuclídeos das séries naturais do U e Th em equilíbrio. Os níveis de impurezas presentes no fosfogesso (metais e radionuclídeos, entre outros) tornam o seu descarte em pilhas ou sua reutilização um problema ambiental.

Todos os países que produzem fertilizantes fosfatados pelo processo de ataque ácido da rocha fosfática tem o desafio de encontrar aplicações seguras do fosfogesso, de forma a minimizar o impacto causado pela disposição de grandes quantidades de fosfogesso em pilhas.

Vale a pena salientar, também, o papel importante que a reciclagem e a reutilização de resíduos industriais desempenham no desenvolvimento sustentável. Portanto, pesquisas visando ao desenvolvimento de tecnologias seguras e economicamente viáveis de utilização do fosfogesso são de extrema importância, uma vez que o fosfogesso é considerado um resíduo abundante e de baixo custo, e sua reutilização pode contribuir para a preservação de fontes naturais.

### **Fluxo de radionuclídeos no processo de acidulação com ácido sulfúrico**

A produção do ácido fosfórico e fosfogesso pode ser descrita pela reação:



Na rocha fosfática, as séries naturais de decaimento do U e Th encontram-se em equilíbrio. Durante o processo industrial, este equilíbrio é quebrado e os radionuclídeos migram para os produtos, subprodutos e resíduo de acordo com suas propriedades químicas e solubilidade. A produção de uma tonelada de ácido fosfórico resulta na geração de 4-5 toneladas de fosfogesso. A caracterização dos radionuclídeos nas indústrias brasileiras mostra que os isótopos de rádio,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  e os isótopos de tório migram preferencialmente, para o fosfogesso, onde encontram-se porcentagens (em relação à rocha fosfática) de 90% (dos isótopos de rádio), 100% ( $^{210}\text{Pb}$ ), 78% ( $^{210}\text{Po}$ ) e

80% (dos isótopos de tório). Os isótopos de urânio migram, preferencialmente, para o ácido fosfórico na forma de complexos de fosfato de uranila, sulfato e fluoreto. A figura 1 mostra o fluxo e distribuição dos radionuclídeos no processo de extração com ácido sulfúrico.

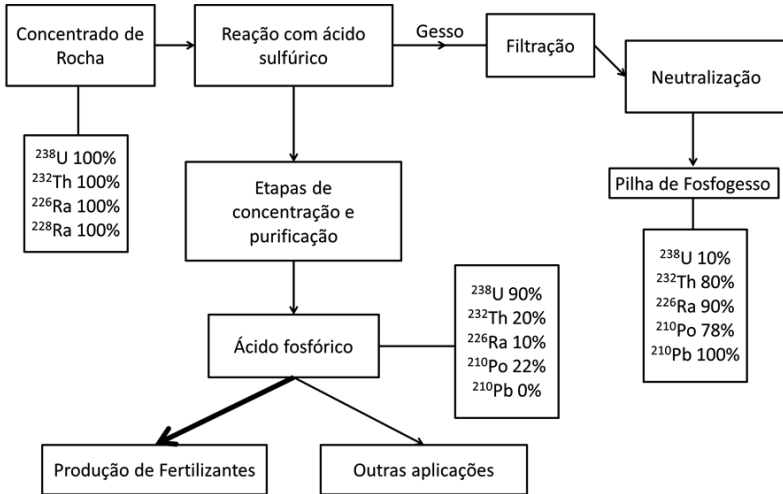
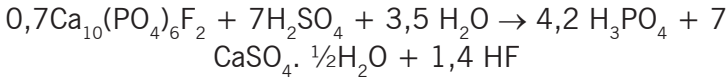


Figura 1 – Fluxo e distribuição dos radionuclídeos no processo de extração com ácido sulfúrico.

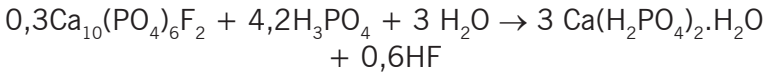
### Concentração de radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso

Os principais fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil são o superfosfato simples (SSP), o superfosfato triplo (TSP), monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP). Durante o ataque químico do concentrado de rocha, dependendo das condições do processo pode ser produzido o fertilizante SSP ou o TSP.

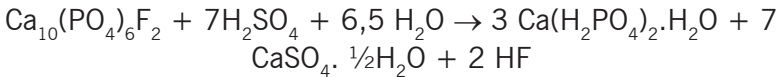
No processo de obtenção do SSP, o ácido sulfúrico reage com a apatita gerando ácido fosfórico, sulfato de cálcio e ácido fluorídrico, segundo a reação:



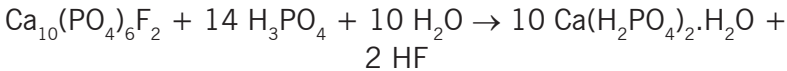
O ácido fosfórico produzido ataca a apatita que não reagiu para formar o fosfato monocálcico e ácido fluorídrico.



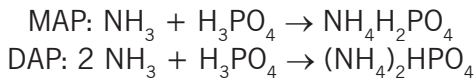
A reação global obtida no processo é descrita a seguir:



No processo de fabricação do TSP, o ácido fosfórico reage com a apatita para formar o superfosfato triplo segundo a reação:

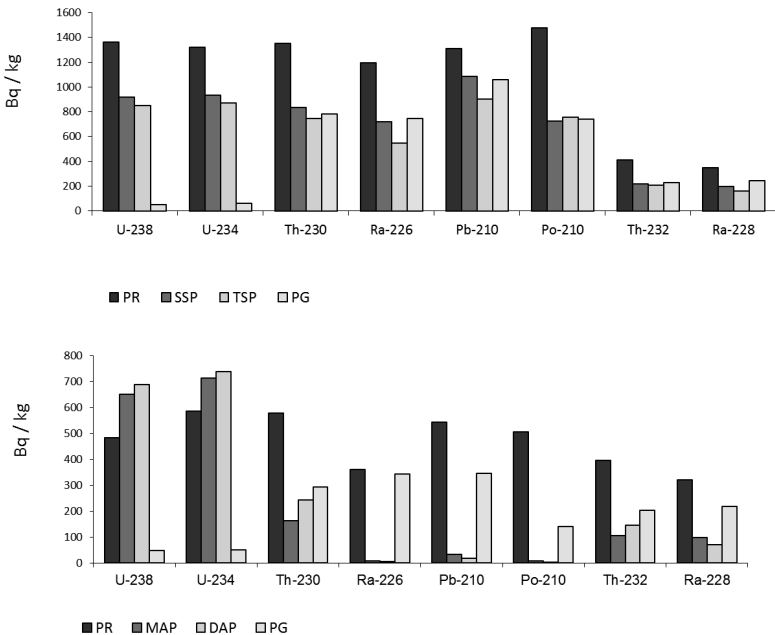


Os fosfatos de amônio são produtos intermediários e são comercializados dois tipos: o MAP e o DAP. A obtenção deles é feita pela reação do ácido fosfórico com amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ) em proporções adequadas, segundo as reações:



Uma revisão de dados sobre a concentração de atividade encontrada na rocha fosfática, fosfogesso e fertilizantes fosfa-

tados das principais indústrias brasileiras é apresentada na figura 2. Essas indústrias utilizam, principalmente, as rochas fosfáticas provenientes de Tapira e Catalão. Todos os radionuclídeos analisados migram preferencialmente para o fosfogesso, com exceção dos isótopos de urânio, que se concentram no ácido fosfórico e nos fertilizantes MAP e DAP devido à grande afinidade química deste elemento com os fosfatos. Observa-se também que os fertilizantes SSP e TSP apresentam em sua composição todos os radionuclídeos na mesma concentração da rocha fosfática usada como matéria-prima. As indústrias que utilizam a rocha fosfática proveniente de Cajati apresen-



**Figura 2. Concentração dos radionuclídeos na rocha fosfática (PR), fosfogesso (PG) e fertilizantes fosfatados (TSP, SSP, MAP e DAP).**

tam concentrações de U, Th e descendentes da mesma ordem de grandeza do solo.

Existem inúmeros trabalhos publicados na literatura especializada sobre a caracterização radiológica do fosfogesso brasileiro (Mazzilli e col., 2000; Silva e col., 2001; Saueia e col., 2005; Saueia & Mazzilli 2006; Saueia e col., 2009). Na tabela 1, são apresentados os intervalos de concentração de atividade dos radionuclídeos da série do urânio,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ , e da série do tório,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , presentes no fosfogesso obtido a partir da rocha fosfática de Tapira e Catalão. As maiores concentrações de atividade da família do urânio são encontradas nas indústrias que utilizam a rocha fosfática proveniente do Complexo Carbonatítico de Catalão. As concentrações de atividade da família do tório encontradas nas indústrias que utilizam a rocha fosfática do Complexo Carbonatítico de Tapira e de Catalão são bastante similares.

	ROCHA FOSFÁTICA DE CATALÃO	ROCHA FOSFÁTICA DE TAPIRA
U-238	20-69	31-61
U-234	13-63	37-52
Th-230	631-978	251-392
Ra-226	450-1251	249-594
Pb-210	539-1234	303-581
Po-210	541-777	134-344
Th-232	47-346	61-285
Ra-228	163-334	90-247

**Tabela 1. Intervalo de concentração de atividade em Bq kg<sup>-1</sup> para os radionuclídeos no fosfogesso obtido a partir da rocha fosfática de Tapira e Catalão.**

## **Reciclagem do fosfogesso**

A pesquisa visando ao desenvolvimento de possíveis usos do fosfogesso torna-se cada vez mais importante, tanto do ponto de vista econômico, como tecnológico e ambiental, uma vez que este é um produto abundante, de baixo custo e cujo aproveitamento evitaria o comprometimento ambiental de grandes áreas onde é armazenado.

Um passo importante no sentido de promover o desenvolvimento de mecanismos para implementar o gerenciamento efetivo de rejeitos e resíduos, incluindo os que contêm NORM, foi estabelecido na Agenda 21, no Rio de Janeiro, em 1992. Nesta oportunidade, a United Nations Conference on Environment and Development (UNCED) enfatizou a necessidade de: reduzir a quantidade de resíduos a serem gerados e gerenciar tais resíduos de forma a proteger a saúde humana e o ambiente. Quando os resíduos contendo material NORM apresentam concentração de radionuclídeos naturais acima dos valores de referência estabelecidos, esse material pode, eventualmente, passar a ser classificado como rejeito radioativo. Neste caso, devem ser aplicados os princípios estabelecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1995) para o gerenciamento de rejeitos radioativos.

Uma etapa crucial, tanto para a indústria quanto para as agências reguladoras de um determinado país, é detectar quando e onde um material NORM pode ocorrer em um processo e também identificar os locais onde se encontram as maiores concentrações de material NORM dentro de um determinado processo. Outra dúvida que surge é qual a concentração de um material NORM capaz de produzir um risco radiológico potencial?

De acordo com o TECDOC 1712, da Agência Internacional de Energia Atômica “Management of NORM Residues” (2013), em seu item 3.4.6, para material contendo radionuclí-



deos de origem natural, o critério geral de dispensa é atendido quando as concentrações de atividade de todos os radionuclídeos nas séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  forem menores ou iguais a  $1 \text{ Bq g}^{-1}$  e a concentração de atividade do  $^{40}\text{K}$  for menor ou igual a  $10 \text{ Bq g}^{-1}$ .

O item 4 desse mesmo documento afirma que há uma tendência universal no sentido de se incrementar a reciclagem de resíduos NORM e de seu uso como subprodutos. Essa atitude tem sido norteadas por considerações de sustentabilidade, tais como a preocupação com o esgotamento de recursos não renováveis, pela legislação de proteção ambiental cada vez mais restritiva, pelo crescente reconhecimento de que a quantidade de resíduos NORM depositados como rejeitos precisa ser minimizada, de forma que sua deposição possa ser gerenciada, e às vezes, simplesmente por considerações econômicas, algumas das quais se tornam evidentes apenas quando são levados em conta os custos reais e o passivo ambiental da deposição de resíduos NORM como rejeitos. Alguns países estão presentemente incorporando, em seus sistemas regulatórios, a reciclagem de resíduos NORM.

## Referências Bibliográficas

- DNPM. *Anuário Mineral Brasileiro*. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Brasília, DF ISSN 01012053. vol 34. 2014.
- IAEA - International Atomic Energy Agency, The principles of Radioactive Waste management, *Safety Series 111-F*, IAEA, Vienna, 1995.
- IAEA - International Atomic Energy Agency, TECDOC 1712, *Management of NORM Residues*, Vienna, 2013.
- MAZZILLI, B.P.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.H.R.; NISTI, M.B. *Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum*. *J. Environ. Radioactivity*, England, v. 49(1), p. 113-122, 2000.

- SILVA, N. C., FERNANDES, E. A., CIPRIANI, M., TADDEI, M. H. T. *The Natural Radioactivity of Brazilian Phosphogypsum*, J Radioanal Nucl Chem, v. 249, n. 1, p. 251-255, 2001.
- SAUEIA, C.H.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. *Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil*. J. Radioanal. Nucl Chem, Hungria, v. 264(2), p. 445-448, 2005.
- SAUEIA, C.H.R., MAZZILLI, B.P. *Distribution of Natural Radionuclides in the Production and Use of Phosphate Fertilizers in Brazil*, J Environ Radioact 89, p.229-239, 2006.
- SAUEIA, C.H.R., MAZZILLI, B.P., TADDEI, M.H.T. *Sequential radioanalytical method for the determination of U and Th isotopes,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Po}$  using alpha spectrometry in samples of the Brazilian phosphate industry*. J Radioanal Nucl Chem v. 281, p. 201–204, 2009.