

PRODUÇÃO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO A PARTIR DE APATITA E CARNALITA

Freitas L.R.¹, Barros L.A.F.²

1 - Centro de Desenvolvimento Mineral, Companhia Vale do Rio Doce,
Rodovia BR 262, km 296, caixa postal 9, 33030-970, Santa Luzia-MG
lino.freitas@cvrd.com.br

2 - Consultoria de Mineração, Gerência de Tecnologia, Fertilizantes Fosfatados S.A- Fosfertil,
Rodovia MG 341, km 25, 38185-000, Tapira-MG
luizantonio@fosfertil-ultrafertil.com.br

Em geral, fertilizantes a base de fósforo são produzidos industrialmente a partir de rocha fosfática, principalmente apatita. Entretanto, o fósforo presente na maioria das apatitas apresenta baixa solubilidade em água e ácidos orgânicos, não estando, portanto, facilmente disponível para as plantas. A fim de contornar esse inconveniente, na indústria de fertilizantes a estrutura da apatita é modificada, ou mesmo destruída, visando a obtenção de compostos de fósforo de maior solubilidade. Os processos nos quais se emprega pelo menos uma etapa de ataque da rocha fosfática com um ácido mineral forte são os mais importantes do ponto de vista industrial conduzindo a produtos como fosfatos: super simples (SSP), super triplo (TSP), mono amônio (MAP) e diamônio (DAP) fosfato. Como alternativa, pode-se citar os processos em que são empregadas operações pirometalúrgicas, levando à obtenção dos chamados termofosfatos, tais como fosfato Renânia ou termofosfato magnésiano. As altas temperaturas associadas a esses processos, superiores a 1300°C, constituem seu principal inconveniente técnico e econômico.

No presente trabalho foi estudada, em escala de laboratório, a obtenção de fosfato de magnésio mediante calcinação de misturas de rocha fosfática e carnalita ($KCl.MgCl_2.6H_2O$) em temperaturas situadas na faixa de 700 a 900°C. O produto assim obtido pode ser classificado como um fertilizante binário P-Mg, devido ao seu alto teor de nutrientes. As matérias-primas empregadas foram dois tipos de concentrado de apatita de Patos de Minas-MG - mina operada pela Fosfertil - e uma amostra de carnalita de Taquari-Vassouras-SE, de uma mina explorada pela Companhia Vale do Rio Doce.

Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis sobre a recuperação e o grau de solubilização dos nutrientes P e Mg: temperatura de calcinação, relação mássica carnalita/apatita e tempo de reação. Mediante o emprego das condições experimentais listadas a seguir, foi obtido um produto com cerca de 31% de P_2O_5 e 42% de MgO:

- temperatura: 700°C;
- relação carnalita/apatita = 5 (em massa);
- tempo: 60 minutos.

Palavras-chave: apatita, carnalita, fosfato de magnésio, fertilizantes

Área Temática: pirometalurgia, minerais industriais

INTRODUÇÃO

Os vegetais, assim como todos seres vivos, precisam de nutrientes para sua sobrevivência e crescimento. Fertilizantes são substâncias adicionadas ao solo, e algumas vezes à folhagem dos vegetais, a fim de suprir os nutrientes para a sua alimentação e crescimento. Os constituintes desses nutrientes podem ser divididos em 3 categorias:

- primários: nitrogênio, fósforo e potássio;
- secundários: cálcio, magnésio e enxofre;
- micronutrientes: ferro, manganês, cobre, zinco, boro, cloro e molibdênio.

Os fertilizantes a base dos nutrientes primários são os mais importantes do ponto de vista industrial.

No Brasil, o grupo Fosfertil-Ultrafertil é o maior fabricante de fertilizantes fosfatados. A fim de suprir suas necessidades de matéria-prima a Fosfertil-Ultrafertil possui hoje capacidade para produzir 2,6 milhões t/ano de apatita de suas minas de Tapira-MG, Catalão-GO e Patos de Minas-MG. A totalidade do minério extraído dessas minas destina-se à fabricação de fertilizantes segundo a rota tradicional de ataque químico da rocha fosfática com ácido sulfúrico, levando aos seguintes produtos: fosfato super-simples (SSP), fosfato super-tríplo (TSP) e mono amônio fosfato (MAP). Por contingências de mercado, atualmente a mina de Patos de Minas-MG produz cerca de 20 mil t/ano de rocha fosfática destinada à fabricação de SSP, nível esse bem abaixo de sua capacidade de produção.

A Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), por sua vez, é o único produtor brasileiro de cloreto de potássio - principal fertilizante a base de potássio - através do minério de silvinita da mina de Taquari-Vassouras, próxima à cidade de Rosário do Catete-SE. Hoje a CVRD produz cerca de 620 mil t/ano de KCl em Taquari-Vassouras, muito embora nessa mina ocorram também outros tipos de sais. Dentre esses, destaca-se a carnalita, um cloreto duplo de potássio e magnésio, com estequiometria próxima a $KCl.MgCl_2.6H_2O$, um minério ainda não explorado pela CVRD.

O desenvolvimento de fertilizantes que empreguem como matérias-primas a apatita de Patos de Minas e a carnalita de Taquari-Vassouras desponta, pois, como uma alternativa de interesse, tanto para a Fosfertil-Ultrafertil, como para a CVRD.

Dentro desse contexto, foi realizado o presente estudo, no qual foram realizados experimentos de calcinação de misturas apatita/carnalita, em escala de laboratório, visando a obtenção de fosfato de magnésio, produto este que pode servir de base para a fabricação de um fertilizante binário P-Mg. Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis: temperatura de calcinação, relação mássica carnalita/apatita e tempo de reação.

PARTE EXPERIMENTAL

Matérias-primas

Foram utilizadas duas amostras de rocha fosfática da mina da Fosfertil de Patos de Minas-MG, assim denominadas:

- apatita I (concentrado flotado);
- apatita II (concentrado gravimétrico).

Tais materiais foram empregados em sua granulometria original - 100% passante em 0,83 mm (20 mesh) - nos ensaios de calcinação. A amostra de carnalita foi preparada mediante britagem a -1/4" e moagem a -1 mm de blocos coletados em 1996 na mina de Taquari-Vassouras da CVRD.

As composições químicas das matérias-primas empregadas figuram na Tabela 1.

Tabela 1 - Composições químicas (% massa) das amostras de minérios

Composto	Apatita I	Apatita II	Carnalita
CaO	40,5	35,4	-
P ₂ O ₅	32,1	27,2	-
SiO ₂	19,4	28,0	-
Al ₂ O ₃	2,50	3,96	-
Fe ₂ O ₃	1,54	2,12	-
F	2,20	1,90	-
TiO ₂	0,18	0,21	-
K	0,50	0,75	13,60
Mg	0,14	0,22	7,77
Cl	-	-	41,10

Procedimento

As condições experimentais foram escolhidas de forma a propiciar a fusão da mistura de minérios alguns minutos após sua introdução no forno. Os ensaios foram realizados em forno mufla, sendo a mistura apatita/carnalita acondicionada em cadinhos de zirconita à temperatura ambiente e introduzida no forno pré-aquecido na temperatura de calcinação. Após o período pré-estabelecido de reação, a carga fundida era rapidamente retirada do forno e vazada em água à temperatura ambiente. Em seguida ao completo resfriamento, era feita a separação sólido/liquido por filtração a vácuo e secagem durante a noite em estufa a 80°C. Em todos os ensaios determinou-se a massa de produto calcinado e do licor obtido após filtração.

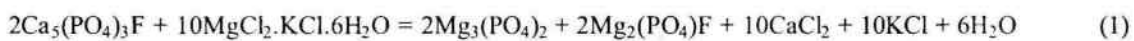
Além da análise química, foram realizados os seguintes testes de solubilidade dos produtos calcinados, ambos conforme metodologia padrão do Ministério da Agricultura (Coelho et al., 1988):

- fósforo solúvel em água;
- fósforo solúvel em solução de ácido cítrico a 2%.

Por analogia, esses mesmos testes foram aplicados para o magnésio, ou seja, foram determinados também os percentuais de Mg solúvel em água e em ácido cítrico nos produtos calcinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A calcinação da mistura de minérios objeto do presente estudo pode ser expressa pela seguinte reação, na qual os compostos Ca₅(PO₄)₃F e MgCl₂.KCl.6H₂O representam apatita e carnalita, respectivamente:



Com base nessa reação e nas composições químicas dos 2 minérios, calculam-se os seguintes valores para as quantidades de carnalita e apatita para satisfazer a estequiometria da reação 1:

- apatita I: relação mássica carnalita/apatita = 2,3;

- apatita II: relação mássica carnalita/apatita = 2,0.

Entretanto, com base na literatura (Pelly e Bar-On, 1979) e num estudo anterior de um dos autores (Freitas, 1996), é necessária uma relação carnalita/apatita (C/A) mínima de 3, de forma a tornar a mistura de minérios suficientemente fluida durante a calcinação.

Analisando-se a estequiometria da reação (1), é razoável supor que uma lixiviação aquosa após a calcinação, seguida de uma etapa de separação sólido/líquido, permite separar os compostos portadores de fósforo e magnésio dos cloretos de potássio e cálcio, pois estes últimos são sabidamente substâncias de alta solubilidade em água. Tal hipótese foi comprovada em uma 1ª série de experimentos, na qual foram obtidos materiais com as composições químicas indicadas na Tabela 2. Tais resultados, em especial a baixa solubilidade em água dos produtos finais, demonstram a adequação do método experimental anteriormente descrito, no qual utiliza-se apenas o resfriamento brusco da massa calcinada, ao invés de uma etapa uma lixiviação.

Tabela 2 - Composições químicas (% massa) dos materiais resultantes da 1ª série de experimentos

Composto	Amostra de apatita usada	
	Apatita II	Apatita I
P ₂ O ₅ total	25,5	30,2
P ₂ O ₅ SAC (1)	20,4	23,9
P ₂ O ₅ SA (2)	0,05	0,07
MgO	33,3	37,8
SiO ₂	27,2	19,4
K ₂ O	0,28	0,21
CaO	2,66	2,53

(1) - teor de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico 2%

(2) - teor de P₂O₅ solúvel em água

No seguimento do estudo foi realizada uma extensa série de experimentos visando avaliar o efeito das seguintes variáveis sobre as recuperações de fósforo e magnésio, bem como as solubilidades em água e ácido cítrico dos produtos calcinados:

- temperatura de calcinação: 700, 800 e 900°C;
- relação C/A: 3, 4 e 5;
- tempo de calcinação: 60 e 120 minutos.

Os resultados desses ensaios estão resumidos nas Tabelas 3 e 4. Observa-se que os produtos calcinados obtidos com a amostra apatita I apresentaram teores mais elevados de P₂O₅ e MgO do que aqueles com a apatita II. No que se refere ao fósforo, tal resultado era esperado, pois a amostra apatita I apresenta teor de P₂O₅ superior ao da apatita II.

Nas Figuras 1 e 2 estão representados os valores das recuperações de fósforo e magnésio - médias dos resultados de ensaios com um mesmo valor da relação carnalita-apatita - em função da relação C/A. Observa-se uma tendência de aumento dessas recuperações à medida que cresce a relação C/A.

Análises por difração de raios-X dos produtos calcinados revelaram a presença das seguintes fases, em quantidades variáveis: Mg₃(PO₄)₂ (farringtonita), MgO (periclásio), SiO₂ (quartzo), 2Mg₂(PO₄)F (wagnerita), além de apatita não reagida. Do ponto de vista da utilização posterior do produto da calcinação como fertilizante, os compostos portadores de fósforo e magnésio são os de maior interesse, em especial a fase farringtonita.

Outro aspecto de importância para o processo aqui estudado é a recuperação dos valores de potássio contidos na carnalita. Nesse sentido, e conforme mencionado anteriormente, uma análise da estequiometria da

reação (1) indica que a maior parte do potássio encontra-se na solução aquosa obtida - sob a forma de KCl - após o resfriamento em água da massa calcinada e separação sólido/líquido. Na Figura 3 são apresentados os valores da recuperação de potássio nos licores finais em função da relação C/A (Freitas, 2000). A exemplo das figuras anteriores, os dados da Figura 3 foram obtidos considerando-se as médias dos resultados de ensaios realizados com os mesmos valores da relação C/A.

Analisando-se esses resultados e adotando-se os seguintes critérios para avaliar os ensaios realizados:

- maximização das recuperações de fósforo e magnésio no produto calcinado e de potássio no licor;
 - maximização da quantidade de farringtonita e ausência de apatita não reagida no produto calcinado;
- conclui-se que as condições experimentais listadas a seguir são as que propiciaram os melhores resultados:
- temperatura de calcinação = 700°C;
 - relação carnalita/apatita = 5;
 - tempo de calcinação = 60 minutos.

Utilizando-se essas mesmas condições experimentais foram produzidas duas amostras de 2 kg de produto calcinado a partir dos dois diferentes concentrados apatíticos aqui descritos. Tais amostras foram encaminhadas para estudo agrônomo na Universidade Federal de Lavras, a fim de testar sua utilização como um fertilizante binário rico em fósforo e magnésio a ser empregado na adubação de culturas típicas brasileiras. Estão listadas na Tabela 5 as principais características das amostras encaminhadas para a avaliação agrônoma, salientando-se que os resultados desse estudo, ora em andamento, serão objeto de publicação futura.

Tabela 3 - Principais resultados dos testes de calcinação com a amostra de apatita I

Relação C/A	Tempo (min)	Temperatura (°C)	% P ₂ O ₅ (1)	Recup. P (%) (2)	% MgO (1)	Recup. Mg (%) (2)	Solubilidade cítrico (%) (3)	
							P	Mg
3	60	700	30,7	78,3	33,6	70,8	56,5	71,8
4	60	700	32,1	93,3	39,8	71,7	68,1	78,3
5	60	700	30,9	96,4	42,1	65,2	68,4	78,0
3	120	700	31,2	87,3	32,1	74,2	51,1	68,3
4	120	700	31,4	81,7	41,7	67,3	63,6	68,6
5	120	700	28,9	91,5	42,1	66,2	61,8	66,5
3	60	800	32,2	73,3	37,2	69,9	56,2	64,9
4	60	800	32,0	92,8	39,9	71,8	59,4	66,7
5	60	800	27,7	88,0	40,1	63,3	70,9	73,6
3	120	800	26,5	84,1	25,0	65,5	41,9	59,0
4	120	800	30,8	93,6	40,8	76,9	73,7	80,4
5	120	800	28,6	90,9	43,9	69,2	63,9	68,1
3	60	900	29,9	77,2	29,0	61,8	43,2	61,5
4	60	900	30,7	93,6	38,3	72,4	60,5	68,9
5	60	900	30,9	97,4	41,0	64,1	65,8	72,0
3	120	900	28,0	73,5	28,2	61,1	42,0	57,3
4	120	900	30,9	90,0	38,9	70,3	59,8	66,2
5	120	900	29,7	95,2	43,9	69,8	65,4	65,7

(1) - teores de P₂O₅ e MgO (% massa) no produto após calcinação, resfriamento brusco, filtração e secagem

(2) - recuperações de P e Mg no produto calcinado

(3) - percentuais de solubilidade em relação ao P₂O₅ ou MgO total

Tabela 4 - Principais resultados dos testes de calcinação com a amostra de apatita II

Relação C/A	Tempo (min)	Temperatura (°C)	% P ₂ O ₅ (1)	Recup. P (%) (2)	% MgO (1)	Recup. Mg (%) (2)	Solubilidade cítrico (%) (3)	
							P	Mg
3	60	700	26,1	92,0	32,7	80,3	62,8	65,6
4	60	700	24,8	93,7	37,0	73,2	65,0	66,2
5	60	700	25,3	88,6	37,9	55,7	63,8	67,3
3	120	700	26,8	97,1	34,1	86,1	59,4	62,6
4	120	700	26,0	95,5	37,0	71,2	62,4	59,0
5	120	700	24,9	94,3	40,1	63,8	67,7	62,3
3	60	800	26,5	74,5	33,4	65,4	57,8	57,7
4	60	800	26,1	88,8	36,2	64,6	71,9	71,8
5	60	800	25,6	94,4	37,6	58,2	64,8	67,3
3	120	800	25,0	94,1	31,8	83,5	60,4	58,6
4	120	800	26,1	96,7	32,7	63,5	61,8	61,1
5	120	800	25,2	92,4	40,1	61,7	70,5	64,1
3	60	900	26,0	97,1	32,1	83,5	62,7	61,1
4	60	900	26,3	98,2	37,7	73,8	74,2	68,4
5	60	900	25,0	93,8	40,4	63,6	74,1	69,1
3	120	900	25,6	92,2	31,3	78,5	63,1	66,6
4	120	900	25,6	93,5	35,6	68,1	71,8	70,7
5	120	900	25,6	94,2	40,7	65,4	77,5	69,7

- (1) - teores de P₂O₅ e MgO (%) no produto após calcinação, resfriamento brusco, filtração e secagem
 (2) - recuperações de P e Mg no produto calcinado
 (3) - percentuais de solubilidade em relação ao P₂O₅ ou MgO total

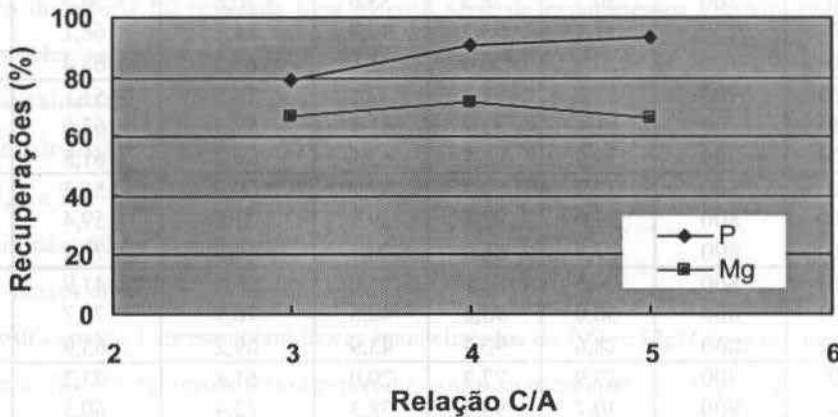


Figura 1 - Recuperações de P e Mg no produto calcinado x relação C/A (apatita I)

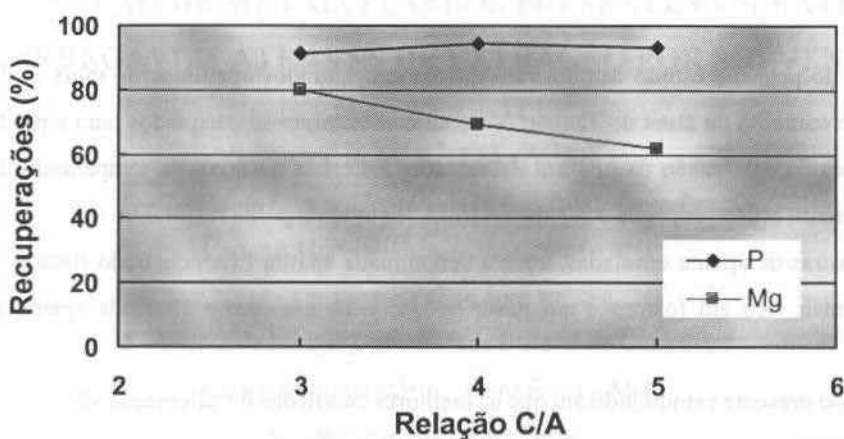


Figura 2 - Recuperações de P e Mg no produto calcinado x relação C/A (apatita II)

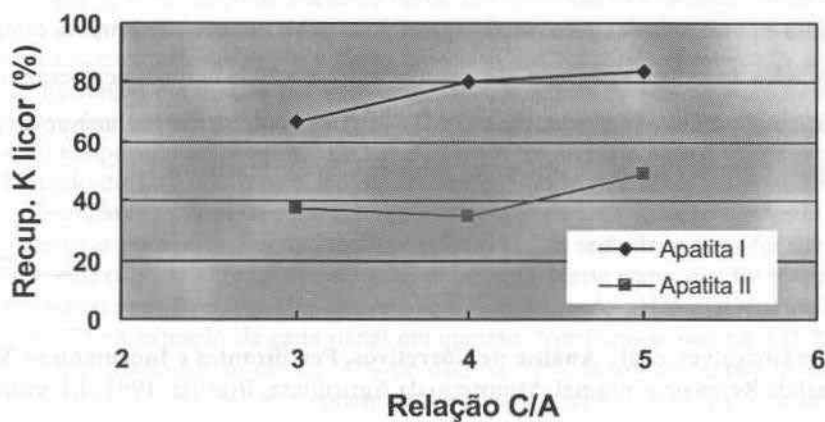


Figura 3 - Recuperações de potássio no licor em função da relação C/A (Freitas, 2000)

Tabela 5 - Principais características das amostras enviadas para estudo agrônomo

Concentrado apatítico	Amostra 1 apatita I	Amostra 2 apatita II
Composição química, % massa		
P ₂ O ₅	27,8	22,8
P ₂ O ₅ SAC (1)	18,5	14,1
CaO	2,1	3,0
Fe ₂ O ₃	2,1	2,7
Al ₂ O ₃	2,6	3,8
SiO ₂	18,2	23,7
TiO ₂	0,18	0,22
K ₂ O	1,4	1,1
MgO	38,6	36,2
MgO SAC (1)	28,1	27,9
F	1,7	1,5
Solubilidade em cítrico, %		
P	66,4	61,9
Mg	72,7	76,9

(1) - teores de P₂O₅ e MgO solúveis em ácido cítrico 2%

CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo demonstram que os concentrados apatíticos da mina de Patos de Minas-MG e o minério de carnalita da mina de Taquari-Vassouras mostraram-se adequados para a produção de fosfato de magnésio através da calcinação da mistura desses dois materiais na faixa de temperatura de 700 a 900°C, seguida de resfriamento brusco em água e separação sólido/líquido da polpa resultante.

Dentre as amostras de apatita ensaiadas, aquela denominada apatita I (concentrado flotado), permitiu obter um produto final mais rico em fósforo e magnésio do que o obtido com a chamada apatita II (concentrado gravimétrico).

Os resultados do presente estudo indicam que as melhores condições de calcinação são:

- temperatura: 700°C;
- relação mássica carnalita/apatita: 5;
- tempo de calcinação: 60 minutos.

Empregando tais condições foi obtido um produto com cerca de 31% de P_2O_5 e 42% de MgO.

Foram produzidas e encaminhadas para estudo agronômico duas amostras de produto calcinado a partir dos 2 diferentes concentrados apatíticos ensaiados. Os resultados desse estudo agronômico permitirão verificar se as promissoras propriedades químicas (elevados teores de P e Mg) dessas amostras traduzir-se-ão em alta eficiência biológica no cultivo de culturas típicas em diferentes solos de Cerrado brasileiro.

REFERÊNCIAS

- Coelho, Antonio José Gonçalves, et al., **Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes - Métodos Oficiais**, Laboratório Nacional de Referência Vegetal, Ministério da Agricultura, Brasília, 1988. 1:Fertilizantes Minerais, 9-27.
- FREITAS, Lino, Produção de Farringtonita a partir de Calcinação de Misturas Carnalita/Apatita, relatório interno CVRD, Santa Luzia, 1996, 8 p.
- FREITAS, Lino, Produção de amostras de fosfato de magnésio para a Fosfertil, relatório interno CVRD, Santa Luzia, 2000, 27 p.
- PELLY, I.; BAR-ON, P. - Journal of Agriculture and Food Chemistry, 27, 1, 147-152, Washington, EUA, 1979.