

AGROMINERAIS PARA O BRASIL

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
RIO DE JANEIRO, 2010

AGROMINERAIS PARA O BRASIL

EDITORES

Francisco Rego Chaves Fernandes
Adão Benvindo da Luz
Zuleica Carmen Castilhos

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade
exclusiva do(s) autor(es)

VERA LÚCIA DO ESPÍRITO SANTO SOUZA
Projeto Gráfico/Editoração Eletrônica

GISELE ROSE DA SILVA
Assistente de Pesquisa

Foto Agrominerais: Verdete, Silanito, Fonolito, Amazonita, Verdete britado
(da esquerda para a direita) – Sílvia Cristina Alves França e Gisele Rose da Silva.
Agrícolas: milho, soja, feijão, arroz e cana-de-açúcar.

Centro de Tecnologia Mineral

Agrominerais para o Brasil/Eds. Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz,
Zuleica C. Castilhos. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

380 p.: il.

1. Fertilizantes. 2. Agrominerais. 3. Agroindústria. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Fernandes, Francisco R.C. (Ed.). III. Luz, Adão B. (Ed.). III. Castilhos, Zuleica C. (Ed.).

ISBN 978-85-61121-61-7

CDD 668.62

APRESENTAÇÃO

Com a edição deste livro conclui-se o Projeto AGROMINERAIS, coordenado pelo CETEM com financiamentos do CT-Mineral e FINEP.

No decorrer dos últimos 18 meses foi realizada intensa atividade de interação entre pesquisadores e professores das mais importantes instituições brasileiras. Foram realizadas Oficinas Temáticas muito concorridas, envolvendo a comunidade acadêmica, tecnológica, empresarial e organizações sociais. Ainda foram produzidos estudos prospectivos por especialistas renomados, nacionais e também internacionais das diferentes áreas do conhecimento envolvidas no tema. Destes últimos, foram elaborados quinze distintos capítulos para o atual livro sobre Agrominerais.

Acreditamos que com a edição deste livro e a sua divulgação simultânea na internet e no site do CETEM, estamos dando uma positiva contribuição à importante questão dos Agrominerais no Brasil.

Rio de Janeiro, Julho de 2010.

José Farias de Oliveira
Diretor do CETEM

SUMÁRIO

PREFÁCIO	<i>Francisco Rego Chaves Fernandes, Adão Benvindo da Luz e Zuleica Carmen Castilhos</i>	
CAPÍTULO 1	PANORAMA DOS AGROMINERAIS NO BRASIL: ATUALIDADE E PERSPECTIVAS <i>Yara Kulaif e Francisco Rego Chaves Fernandes</i>	01
CAPÍTULO 2	AGROMINERAIS: RECURSOS E RESERVAS <i>Antonio Fernando da Silva Rodrigues, David Siqueira Fonseca, Mathias Hider Ricardo Eudes Parahyba e Vanessa M. M. Cavalcante</i>	23
CAPÍTULO 3	ROTAS TECNOLÓGICAS CONVENCIONAIS E ALTERNATIVAS PARA A OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES <i>Arthur Pinto Chaves</i>	45
CAPÍTULO 4	ROCHAS, MINERAIS E ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES ALTERNATIVOS <i>Adão Benvindo da Luz, Francisco E. Lapido-Loureiro, João Alves Sampaio, Zuleica Carmen Castilhos e Marcelo Soares Bezerra</i>	61
CAPÍTULO 5	MATERIAIS SILICÁTICOS COMO FONTES REGIONAIS DE NUTRIENTES E CONDICIONADORES DE SOLOS <i>Éder de Souza Martins, Álvaro Vilela de Resende, Claudinei Gouveia de Oliveira e Antonio Eduardo Furtini Neto</i>	89
CAPÍTULO 6	O MEIO AMBIENTE NA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL <i>Elvira Gabriela Dias e Roberto D. Lajolo</i>	105
CAPÍTULO 7	FOSFOGESSO: GERAÇÃO, DESTINO E DESAFIOS <i>Roberto Mattioli Silva e Marco Giuliatti</i>	125
CAPÍTULO 8	A INDÚSTRIA BRASILEIRA DE FERTILIZANTES (CADEIA NPK, ENXOFRE, ROCHA FOSFÁTICA E POTÁSSIO) - PROJEÇÕES DE 2010 A 2030 <i>Eduardo Soares Ogasawara, Yara Kulaif e Francisco Rego Chaves Fernandes</i>	145
CAPÍTULO 9	UM ESTUDO DAS PRINCIPAIS LAVOURAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS <i>Maria Helena M. Rocha Lima e Nilo da Silva Teixeira</i>	169
CAPÍTULO 10	O USO DA BIOMASSA COMO NOVA FONTE ENERGÉTICA MUNDIAL <i>Ângelo Bressan Filho</i>	189
CAPÍTULO 11	POLÍTICAS GOVERNAMENTAIS PARA OS BIOCOMBUSTÍVEIS <i>Ricardo Borges Gomide</i>	203

CAPÍTULO 12	INVENTÁRIO E CARTOGRAFIA DE RECURSOS AGROMINERAIS CONVENCIONAIS E ALTERNATIVOS DO TERRITÓRIO BRASILEIRO	
	<i>Gerson Manoel Muniz de Matos e Ivan Sérgio de Cavalcante Mello</i>	227
CAPÍTULO 13	ROCHAS E MINERAIS COMO FERTILIZANTES ALTERNATIVOS NA AGRICULTURA: UMA EXPERIÊNCIA INTERNACIONAL	
	<i>Peter Van Straaten</i>	235
CAPÍTULO 14	BIOCOMBUSTÍVEIS NOS ESTADOS UNIDOS EM CONTEXTO DE MUDANÇA	
	<i>Joaquim Ramos Silva</i>	265
CAPÍTULO 15	A SITUAÇÃO ENERGÉTICA DA UNIÃO EUROPEIA E O CASO PARTICULAR DOS BIOCOMBUSTÍVEIS: DIAGNÓSTICO ACTUAL E PERSPECTIVAS	
	<i>Carla Guapo Costa</i>	277

PREFÁCIO

Francisco Rego Chaves Fernandes
Adão Benvindo da Luz
Zuleica Carmen Castilhos

Este livro "Agrominerais para o Brasil" é um livro editado pelo Projeto Agrominerais coordenado pelo CETEM - Centro de Tecnologia Mineral do MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia, para atender a dois objetivos principais:

- abordar aprofundadamente o vasto conjunto de temas pertinentes aos Agrominerais com um enfoque centrado no Brasil;
- apresentar sugestões de linhas de ação, uma Agenda de Prioridades, para o desenvolvimento científico-tecnológico brasileiro sustentável.

Apresenta os principais resultados do Projeto "Estudo Prospectivo Relativo aos Agrominerais e Seus Usos na Produção de Biocombustíveis Líquidos com Visão de Longo Prazo (2035)", resultante de Oficinas temáticas que foram realizadas envolvendo algumas centenas de participantes. O projeto foi apoiado pelo CT-Mineral/Fundo Setorial Mineral e pela FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos, tem como coordenador o CETEM e como instituições co-executoras, a UFSCar/Rede Inter-universitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroalcooleiro (RIDESA), a Embrapa Cerrados/Rede de Pesquisa de Rochas Silicatadas de Fonte de Potássio, a CPRM-Serviço Geológico do Brasil (SGB) e o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM/MME).

Agrominerais (tais como enxofre, minerais de potássio, rocha fosfática, calcário e turfa) é matéria-prima de origem mineral sendo insumo absolutamente indispensável para viabilizar a agricultura e a pecuária brasileiras, ou seja, é parte integrante da alimentação dos cidadãos brasileiros, da viabilização do agronegócio externo, e ainda, alavancando o nascente e pujante setor dos biocombustíveis.

O tema do livro foi desdobrado pelos editores, em quinze capítulos, cada um deles a cargo de um especialista de renomado conhecimento.

Inicia-se o livro "Agrominerais para o Brasil" com dois capítulos dedicados às Fontes Convencionais de Nutrientes (FCN). O primeiro, "*Panorama dos agrominerais no Brasil: atualidade e perspectivas*" traça um atualizado perfil dos fertilizantes convencionais (NPK): - uma complexa cadeia de múltiplos produtos e mercados; - uma caracterização geral desta indústria no Brasil e no mundo e um histórico deste setor industrial no Brasil, desde a sua fundação, destacando-se as consequências da sua privatização há dez anos. Finalmente, a atualidade, a qual apresenta grandes desafios, em que a oferta tem elevadíssima dependência das importações, atinge cerca de 80% do total dos nutrientes consumidos pelo Brasil e a especulação financeira se faz fortemente presente.

Logo em seguida: "*Agrominerais: recursos e reservas*" aprofunda o tema dos Agrominerais (minerais de potássio, fosfato, enxofre e calcário) no Brasil no segmento da pesquisa e lavra de recursos minerais, incluindo uma minuciosa apresentação da disponibilidade primária (ocorrências e jazidas minerais) em todo o território nacional. É também analisado para cada um dos recursos agrominerais, os aspectos de mercado e as relações de dependência e sustentabilidade entre o agronegócio e o mineralnegócio.

Um capítulo crítico: "*Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes*", apresenta os diferentes produtos oferecidos no mercado brasileiro, tanto oriundos das Fontes Convencionais de Nutrientes (FCN) - os de alta solubilidade e concentração - como das Fontes Alternativas de Nutrientes (FAN) - rocha, termofosfatos e outros -, questionando-se aprofundadamente as vantagens e desvantagens de sua utilização no clima e solos tropicais brasileiros. Em conclusão, defende o autor, ser

altamente desejável o fortalecimento da pesquisa e desenvolvimento tecnológico das diferentes fontes alternativas de fertilizantes fosfatados, para atender às demandas crescentes, com o aproveitamento de quantidades enormes de minérios marginais inacessíveis pela tecnologia atual, mas que são: de interesse industrial, de conservação de recursos minerais e de minimização do impacto ambiental.

Dois capítulos são dedicados às Fontes Alternativas de Nutrientes (FAN). O primeiro "*Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos*" aprofunda a rochagem, ou seja, as técnicas de aplicação direta na agricultura de rochas moídas ou contendo finos naturais, como material fertilizante. Os autores realizaram uma detalhada busca, em todo o extenso território brasileiro, identificando e localizando as rochas e materiais fertilizantes alternativos, nos colocando ainda a par do estado da arte dos estudos tecnológicos visando o seu aproveitamento. No final sugerem uma agenda de prioridades para futuras pesquisas de desenvolvimento científico e tecnológico. Na continuação do tema, um novo capítulo, "*Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solos*", destacando um novo paradigma, com a mudança de uso de matérias primas convencionais globalizadas para matérias primas alternativas regionais. Localiza também estes materiais (primários e secundários) abundantes no Brasil, justapõe as suas ocorrências com a localização das produções de cana-de-açúcar e soja, que são as duas principais fontes dos biocombustíveis, mostrando a ampla viabilidade do seu aproveitamento regional e finaliza elencando ainda um conjunto de vantagens decorrentes da sua utilização.

Dois capítulos são totalmente dedicados ao meio ambiente, que apresentam, no seu final, um elenco de sugestões, uma agenda de prioridades para implementação. O primeiro "*O meio ambiente na produção de fertilizantes fosfatados no Brasil*" dá-nos uma aprofundada e ilustrativa panorâmica dos diferentes e múltiplos impactos negativos no meio ambiente associados à cadeia produtiva dos fertilizantes fosfatados, que obrigatoriamente devem ser levados em consideração, no planejamento da ampliação da produção de agrominerais. A esperada ocorrência de tais impactos nos futuros empreendimentos torna necessário identificar as ações e medidas que, se implementadas, poderão atenuar este efeito, seja na lavra ou no beneficiamento dos minerais fosfáticos. Estes processos produtivos encontram-se todos no campo dos conflitos, seja pelo uso da terra ou da água e integrados no desenvolvimento sustentável no binômio: conservação e desenvolvimento econômico. Já na etapa de industrialização, o fosfogesso destaca-se como um importante problema, pois: "*constitui significativo passivo ambiental que, mantidas as atuais circunstâncias, deve continuar a crescer na razão direta da expansão da produção, em virtude da rota tecnológica adotada*". Os autores concluem que: "*o papel do desenvolvimento científico e tecnológico pode ser muito mais decisivo na solução dos problemas (...) deve ser tratado de modo amplo e transparente, envolvendo todos os atores interessados – empresas, instituições de ciência e tecnologia, organismos de governo, entidades não governamentais, sociedade civil – e incorporar como pressupostos os princípios de prevenção e precaução*".

O segundo capítulo: "*Fosfogesso: geração, destino, desafios*", centra e desenvolve o tema do rejeito complexo gerado na produção de ácido fosfórico, produto essencial na cadeia NPK dos fertilizantes, mas contendo, entre outros, metais pesados e minerais radiativos. A sua produção no Brasil iniciou-se em 1950 e para cada tonelada de ácido fosfórico geram-se seis toneladas de rejeito, o fosfogesso, gerando atualmente uma produção anual de 5 milhões de toneladas a sua produção anual. Os autores mostram que já atinge 50% a parcela do fosfogesso gerado no Brasil que é descartada no ambiente empurrado pelas empresas produtoras de ácido fosfórico, utilizado principalmente com finalidade agrícola. Neste particular, sem que haja uma avaliação do potencial impacto radiológico na população consumidora dos produtos agrícolas e sem provas da sua eficácia como fertilizante. Mostram ainda que existem pressões dobradas para a ampliação do seu descarte, como material de construção (por exemplo, para a população de baixa renda, ao abrigo do PAC do governo federal), sem que se aplique, nem o princípio da precaução, com seu consequente banimento, nem a proposição, pelos órgãos brasileiros competentes, de padrões e limites quantitativos das mensurações de risco principalmente quanto às emissões radiativas. Em contraste, no resto do mundo desenvolvido, nos Estados Unidos, União Europeia e Japão, os autores referem-se à rejeição deste material, para estradas junto de centros urbanos e habitados devido ao teor de radionuclídeos. Destaca-se nos EUA o banimento do uso do fosfogesso, feito pela *United States Environmental Protection*

Agency (USEPA) em 1992 citando a demolição de conjuntos habitacionais na Flórida, construídos nos anos 60.

Em "A indústria brasileira de fertilizantes (cadeia NPK, enxofre, rocha fosfática e potássio) - projeções de 2010 a 2030" é feito um exercício econométrico - rigoroso, através de sofisticada e adequada metodologia - onde são apresentados resultados de um exercício de projeção de longo prazo, das principais variáveis do mercado de fertilizantes minerais NPK do Brasil. Mostra a necessidade até 2030 de ampla ampliação da capacidade produtiva nacional da indústria do NPK, em todos os seus segmentos produtivos, para atender a um forte crescimento esperado do PIB brasileiro. Há uma expectativa de crescimento pujante do *agrobusiness*, o que significa a necessidade de novos empreendimentos agrominerais em grandes proporções, significando também vultosos investimentos, que até ao presente momento, a iniciativa privada ou estatal está longe de viabilizar. Comparados estes resultados com os obtidos num estudo da ANDA realizado em 2009, verifica-se que são muito semelhantes, apontando as necessidades adicionais em mais 50% da capacidade produtiva atual brasileira.

O tema de agrocombustíveis vem logo em seguida, desenvolvido em três capítulos concatenados: o primeiro trata da agricultura brasileira no que se refere às duas maiores produções direcionadas para biocombustíveis, a cana-de-açúcar e a soja; o segundo, sobre as políticas governamentais brasileiras para os biocombustíveis e, finalmente, o terceiro versa sobre o uso da biomassa como nova fonte energética mundial.

O capítulo "*Um estudo das principais lavouras para a produção de biocombustíveis*", é um texto positivo e afirmativo:

- o Brasil poderá expandir suas plantações tanto para a indústria de alimentos quanto de biocombustíveis (...) confirmando em 2030 um futuro promissor para os agentes envolvidos tanto com a cadeia produtiva do etanol
- o atual sucesso do carro *flex* é fruto dessa experiência adquirida desde a década de 70, com o lançamento do PROÁLCOOL, que incentivou o uso do álcool anidro misturado à gasolina até surgimento dos veículos *flex* em 2003.
- o grande desafio do Brasil é consolidar a liderança na utilização da bioenergia como combustível automotivo.

No decorrer deste capítulo é-nos dado conhecer, tanto para a cana-de-açúcar como para a soja, estatísticas atualizadas e detalhadas sobre a área plantada - nacional e regional - , a estrutura industrial, as esperadas expansões da produção projetadas principalmente para os biocombustíveis, com a incorporação de novas áreas e ainda, os mercados para estes produtos.

O conhecimento referente às "*Políticas governamentais para biocombustíveis*" é de grande interesse e, neste capítulo, nos é dado conhecer as medidas governamentais, baseadas na plena convicção que existem externalidades positivas dos biocombustíveis em relação aos outros combustíveis fósseis, para consolidar a sua produção e uso no Brasil, baseada em suporte à agricultura e à instalação de unidades industriais de produção, à estruturação da cadeia logística e de abastecimento, à definição de normas e padrões de comercialização, ao consumo e à fabricação de veículos. Os diferentes instrumentos de política são também explanados, tal como a definição de mandatos para uso compulsório, políticas fiscais, creditícias e tributárias. Em seguida, listam-se as principais instituições do governo federal relativas aos biocombustíveis. Finalmente, em sua conclusão, o autor afirma que: "*É nítida a relevância da cana-de-açúcar como bem energético e estratégico para o país. Essa posição, conquistada ao longo de anos, serve como modelo para a consolidação do biodiesel no mercado brasileiro, assim como para o desenvolvimento de futuros biocombustíveis, a exemplo do bioquerosene e do biogás, ou mesmos de novas gerações tecnológicas*".

"*O uso da biomassa como nova fonte energética mundial*" trata intensivamente do uso de biomassa, dissecando o etanol como um novo produto para o mundo, a natureza do funcionamento da cadeia de produção sucroalcooleira no Brasil e a competição entre a produção de matérias-primas agrícolas e energéticas. Em relação a este último item, observa o autor que a utilização de matérias-primas agrícolas,

convencionais ou não, para a produção de combustível em grandes volumes traz, para os países que iniciam este tipo de programa, algumas consequências que não podem ser ignoradas. Observa ainda que: o atendimento deste novo tipo de demanda tende a provocar fortes desequilíbrios, que podem ser globais ou domésticos, nas relações econômicas, ambientais e sociais, que não podem ser desconsideradas pelas autoridades responsáveis pela gestão do novo programa. O autor apresenta uma visão otimista mas contendo algumas advertências em sua análise como mostra o subtítulo final do capítulo: O uso da biomassa como fonte energética é um movimento irreversível e de consequências imprevisíveis!

Um capítulo inteiro fecha o conjunto de capítulos que trata especificamente do Brasil e é dedicado ao "Inventário e cartografia de recursos agrominerais convencionais e alternativos do território brasileiro", com a produção de dois mapas do Brasil que podem ser consultados na internet e/ou em encarte de folha dupla no próprio livro. Os mapas versam sobre: - *Ambientes geológicos favoráveis para agrominerais fontes de P, K, Ca e Mg, direcionado à cartografia das fontes minerais convencionais para produção destes macronutrientes e - Insumos alternativos para a agricultura: rochas, minerais e turfa voltado para a cartografia de fontes alternativas, tais como rochas, minerais e substância húmica (turfa), para aplicação direta na agricultura, com destaque para os insumos utilizados na rochagem.*

Finalmente, três capítulos são inteiramente dedicados a estudos internacionais e foram diretamente encomendados a especialistas estrangeiros O primeiro sobre "*Rochas e minerais como fertilizantes alternativos na agricultura: uma experiência internacional*", onde o autor disserta sobre três fatores básicos que pesam no desempenho dos cultivos, além das características físico-químicas, (o fator rocha), existem as propriedades químicas e físicas dos solos (o fator solo) e finalmente as exigências e necessidades de nutrientes dos plantios (o fator plantio). Atualiza o conhecimento sobre as rochas e os minerais alternativos fertilizantes e relata as aplicações alternativas em um conjunto grande de países do mundo. Os outros dois capítulos são dedicados às questões que se prendem mais com a matriz energética e a produção de biocombustíveis na União Europeia e nos Estados Unidos. No capítulo dedicado à UE: "*A situação energética da União Europeia e o caso particular dos biocombustíveis: diagnóstico actual e perspectivas*", destaca-se que a par das controvérsias quanto à produção de biocombustíveis, no que se refere à segurança alimentar e à questão ambiental, existe uma grande dependência da UE em relação às principais importações das principais fontes de energias não-renováveis e perspectiva do seu agravamento no futuro, o que obrigou a um grande programa de reversão da matriz energética, através do incentivo às energias renováveis, com ênfase nos biocombustíveis, acompanhada de grande esforço de pesquisa e desenvolvimento, existindo aprofundada apresentação de sua meta e resultados parciais. Com "*Biocombustíveis nos Estados Unidos em contexto de mudança*", mostra-se a insustentabilidade do modelo energético dominante desde 1970, apoiado em fontes não-renováveis, como os combustíveis fósseis e o atual dilema dos EUA, o principal produtor e consumidor mundial. Para a transição para um novo modelo, que está em marcha desde o final da primeira década do século XXI, a transição para o uso maior de fontes renováveis como os biocombustíveis, exige-se pesados desafios de natureza tecnológica e de uma contribuição ativa para o combate ao aquecimento global ou a sua atenuação, diminuindo a emissão de gases do efeito estufa. O autor aponta que, no estágio atual da pesquisa tecnológica, a nascente indústria norte-americana de biocombustíveis baseado no milho não é competitiva, só sobrevive por barreiras à concorrência externa e subsídios aos seus produtores. Os biocombustíveis competitivos existem apenas em outros países que não os EUA (predominantemente no Brasil), mas a quebra das barreiras internas e as importações acabariam com o principal pilar da política energética deste país que é a independência energética.

O Brasil requer urgentes e vultosos investimentos industriais em todos os setores da cadeia produtiva dos Agrominerais, de forma que a demanda, incluindo a segurança alimentar brasileira, o programa de exportações do agronegócio e o acelerado desenvolvimento dos biocombustíveis não sejam inviabilizados. Hoje em dia, as decisões empresariais estão nas mãos da Vale e da Petrobrás, que detêm uma participação majoritária na cadeia convencional de NPK, após recentes aquisições das participações dos grupos multinacionais que dominaram a indústria brasileira no último decênio.

Acreditamos que terão uma excelente leitura todos aqueles que tenham acesso a este livro, especialistas do tema, alunos e professores, profissionais e leitores em geral, interessados em aprender ou aprofundar seus conhecimentos sobre os Agrominerais.

FOSFOGESSO: GERAÇÃO, DESTINO E DESAFIOS

ROBERTO MATTIOLI SILVA¹ E MARCO GIULIETTI²

Introdução

Fosfogesso é o nome dado ao sulfato de cálcio gerado na produção de ácido fosfórico, como resultado da reação entre a apatita presente no concentrado fosfático e o ácido sulfúrico em meio aquoso. Essa reação é necessária por ser a apatita muito pouco solúvel em água e em ambiente edáfico. A disponibilização do fósforo para as plantas é possível desde que ele seja solúvel ou solubilizado. O ácido sulfúrico dissociado em meio aquoso rompe a estrutura cristalina da apatita liberando o fósforo na forma iônica para a solução, facilitando a posterior absorção pelas plantas. O cálcio também liberado associa-se ao sulfato livre gerando o sulfato de cálcio, gesso, que na presença de fosfatos denomina-se fosfogesso. Dependendo das condições operacionais nas quais ocorre a reação entre o ácido sulfúrico e a apatita, o sulfato de cálcio pode ser hidratado na proporção molar de 2:1 (duas moléculas de sulfato de cálcio para uma de água) formando o hemihidrato, ou de 1:2 formando o dihidrato.

Há duas formas básicas de se produzir o fosfato solúvel, através do ataque sulfúrico:

- reação parcial, formando o superfosfato simples SSP, que contém majoritariamente fosfato monocálcico $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e que incorpora o sulfato de cálcio dihidratado $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, gesso, no produto final.
- reação total que forma o ácido fosfórico $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ e o sulfato de cálcio dihidratado ou hemihidratado, que é separado do produto final, originando o fosfogesso.

Pela reação parcial, o gesso é levado à agricultura, contendo os elementos nutrientes secundários cálcio e enxofre, enquanto que pela reação total o fosfogesso gerado torna-se um resíduo. A reação parcial gera um produto com teor de fósforo, medido como P_2O_5 da ordem de 18% enquanto que a reação total gera o ácido fosfórico que pode dar origem a produtos com teores mais elevados de fósforo, até 60% de P_2O_5 . A decisão de usar um ou outro produto depende dos custos de produção e transporte e da cultura a ser adubada. Há que se avaliar também a conveniência de se evitar a produção do fosfogesso ou não.

Ácido fosfórico

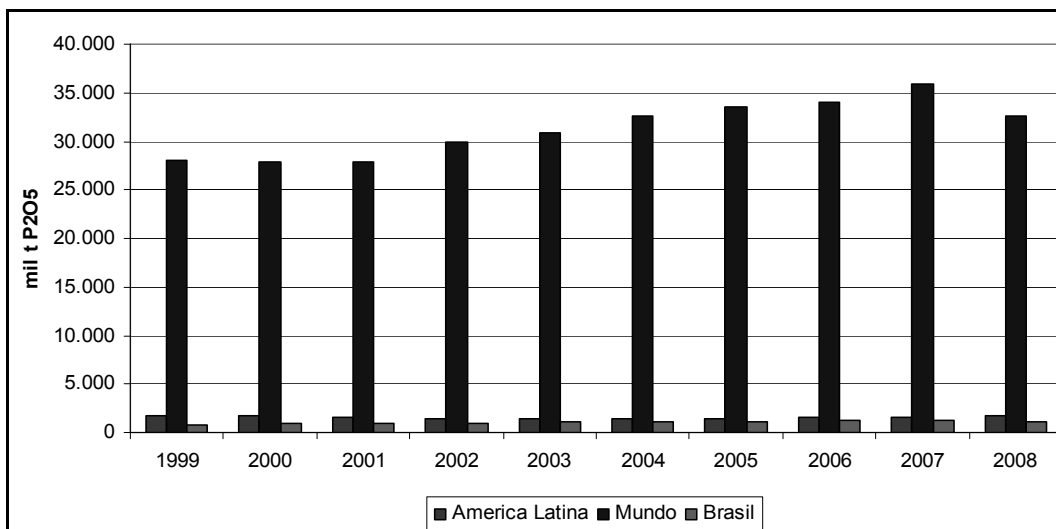
A produção de ácido fosfórico desempenha um relevante papel no setor de fertilizantes fosfatados. O potencial de suprimento mundial de rocha fosfática em 2008 atingiu a casa de 57 milhões de toneladas de P_2O_5 , sendo mais de 64% deste total, bem mais da metade, destinados à produção de ácido fosfórico, que já alcança de 33 a 35 milhões de t de P_2O_5 (Figura 1).

No Brasil, a produção anual de ácido fosfórico já ultrapassa a marca de 1,2 milhão de t de P_2O_5 (Figura 2), representando mais de 77% da produção da América Latina e pouco mais de 3% da produção mundial.

Considerando, em termos gerais, uma relação $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ da ordem de 5 t/t, pode-se inferir uma geração potencial de fosfogesso correspondente a 170 milhões de toneladas por ano, que deverão ser estocadas no mundo. No Brasil, utilizando-se uma razão de 4,7 t/t, chega-se a uma geração de 5,6 milhões de toneladas anuais de fosfogesso, contendo perto de 18-19% de S, o que representa algo em torno de um milhão de toneladas de enxofre contido.

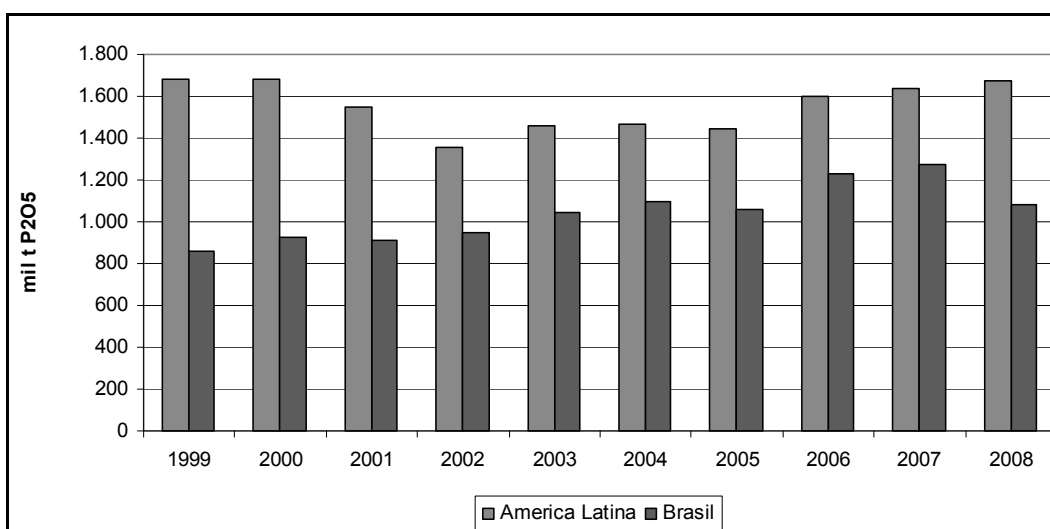
¹ D.Sc. Universidade de São Paulo (USP). Tecplan Consultoria e Planejamento. E-mail: tecplan.aax@terra.com.br

² D.Sc. Institut Nationale Polytechnique de Lorraine. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). E-mail: giulietti@ufscar.br



Fonte: ANDA (2010); IFA (2010).

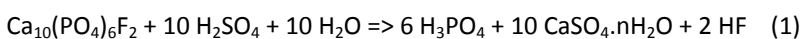
Figura 1 – Evolução da produção mundial de ácido fosfórico.



Fonte: ANDA (2010); IFA (2010).

Figura 2 – Evolução da produção brasileira de ácido fosfórico.

A produção de ácido fosfórico, pela via úmida, realiza-se através do ataque de concentrados fosfáticos com misturas de ácidos sulfúrico e fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea, sólido-líquido, que resulta numa suspensão reacional onde estão presentes os grãos de apatita, minerais associados ao fosfato, cristais de sulfato de cálcio, cristais de sais complexos das impurezas minerais e ácidos fosfórico, sulfúrico, fluorídrico e fluossilícico. Pode ser representada de forma simplificada pela seguinte reação global:



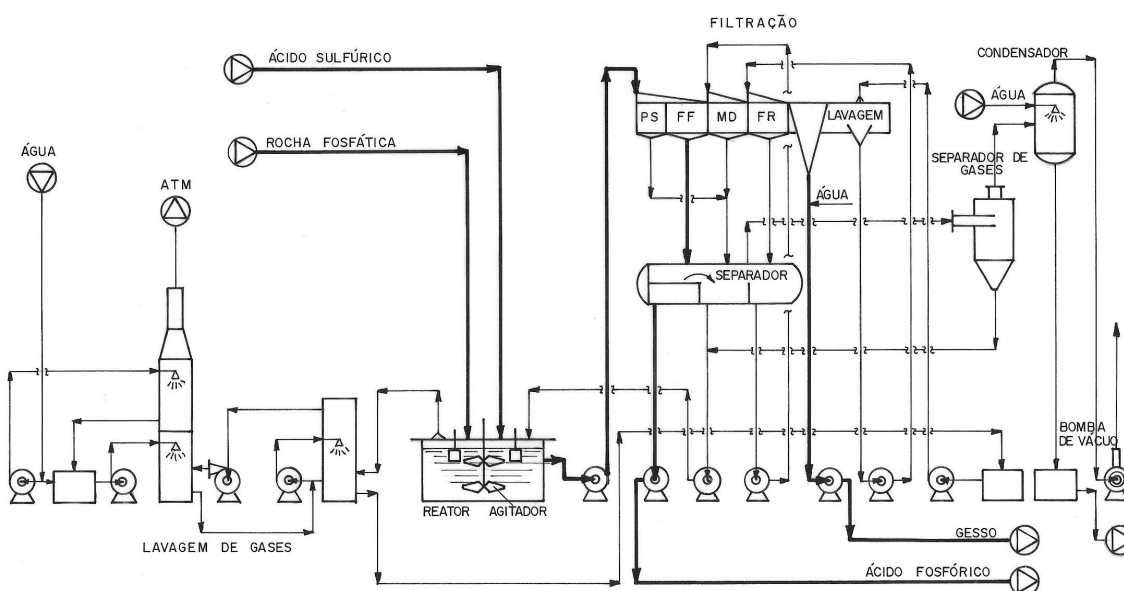
onde, $n = 2$ (dihidrato), $\frac{1}{2}$ (hemihidrato) ou 0 (anidrita).

As características físicas e químicas dos minerais e compostos envolvidos na obtenção de ácido fosfórico desempenham relevante influência sobre as reações químicas que ocorrem no sistema e sua compreen-

são se torna essencial na busca de condições operacionais que maximizem a eficiência do processo de obtenção de ácido fosfórico. O potencial de solubilização das impurezas minerais contidas nos concentrados apatíticos deve sempre ser avaliado, o que possibilita antever a extensão da contaminação do ácido fosfórico resultante, bem como a dimensão do impacto da mesma sobre toda a cadeia de processamento do fósforo.

A Figura 3 apresenta um diagrama de processo típico da produção de ácido fosfórico pela rota dihidrato (DH). Neste circuito, o fosfato é alimentado no reator, juntamente com a mistura de ácidos sulfúrico e de retorno. A suspensão fosfórica resultante é transferida para um filtro horizontal, onde se efetua a separação do fosfogesso.

A prática industrial tem demonstrado que a concepção de reatores em série, para processamento de concentrados fosfáticos ígneos na produção de ácido fosfórico via dihidrato, proporciona altos índices de produtividade e de recuperação de P_2O_5 . A mesma tendência tem sido observada para os reatores multi-compartimentados.



Notas: ATM=Atmosfera; PS=Pré-setor; FF= 1ª Filtração, MD= 2ª Filtração; FR= 3ª Filtração.

Figura 3 – Diagrama de processo da produção de ácido fosfórico pela rota dihidrato.

Rocha fosfática

Os concentrados apatíticos, resultantes do processo de beneficiamento mineral de fosfatos, são comercialmente conhecidos no setor de fertilizantes como rocha fosfática. Esses concentrados são constituídos principalmente pelos minerais portadores de fósforo - fluorapatita, hidroxiapatita e carbonato-apatita - e em menor quantidade, pelos minerais portadores de ferro, alumínio, sílica, magnésio, lantanídeos, entre outros.

Os depósitos fosfáticos podem ser de origem sedimentar, magmática (ígneas) e metamórfica. A gênese do depósito determina as características de cada concentrado fosfático, tais como, composição mineralógica, composição química, reatividade química, perfil de impurezas, granulometria e área superficial dos grãos, dentre outros fatores, que afetam o comportamento do processo de produção de ácido fosfórico, em termos de produtividade e recuperação de P_2O_5 .

As apatitas estão representadas por uma série isomórfica conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensões de células unitárias de apatitas.

Apatita	Fórmula	a (Å)	c (Å)	c/a
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,367	6,884	0,735
Clorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	9,642	6,764	0,702
Bromapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$	9,761	6,739	0,690
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,423	6,875	0,730
Carbonato-apatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_6(\text{F}, \text{OH})_2$	9,340	6,880	0,737

Fonte: (Deer et al. (1966); Corbridge (1989).

Destas, a fluorapatita é a variedade mais frequente, e o termo apatita é comumente utilizado como sinônimo de fluorapatita.

As apatitas apresentam sistema cristalino hexagonal (divisão hexagonal) e pertencem à classe cristalina bipiramidal-hexagonal. De modo geral os cristais apresentam hábito cristalino prismático longo, mas podem apresentar-se, também, como prismáticos curtos ou tabulares.

Os cristais do sistema hexagonal apresentam quatro eixos cristalográficos, sendo três deles, os eixos a , situados no plano horizontal, de igual comprimento, formando ângulos de 120° entre si. O quarto eixo - c - é de comprimento diferente e situa-se na vertical, perpendicularmente ao plano dos eixos a . Essa estrutura confere aos cristais um único eixo de simetria. Assim, somente duas dimensões a e c são suficientes para caracterizar a célula unitária.

As estruturas das hidroxi, cloro e bromapatitas são similares à da fluorapatita, diferenciando-se, contudo, quanto às dimensões da célula unitária, afetada pelos diferentes tamanhos dos íons F^- , Cl^- , Br^- e OH^- (Tabela 1). Na fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, o flúor, o cloro e a hidroxila podem se substituir mutuamente, de modo a formar os extremos da série isomórfica.

As impurezas presentes nos concentrados fosfáticos definem, geralmente, seu comportamento nos processos de fabricação de ácido fosfórico pela via úmida. Além das impurezas localizadas nos grãos das apatitas, como resultado das substituições isomórficas dos elementos constituintes, os minerais associados trazem consigo uma razoável quantidade de contaminações (Fe, Al, Ti, Mn, F, Sr, Ba, Mg, Na, K, Si, Cl, CO_3 , As, Terras Raras: TR = Ce, La etc. e compostos radioativos nucleídeos Ra, U, Th, etc.), que afetam o desempenho da unidade de ácido fosfórico. A produtividade da fábrica e a recuperação de P_2O_5 são importantes parâmetros que sofrem diretamente a influência da presença das impurezas no meio reacional.

Na composição mineralógica de concentrados fosfáticos nacionais de origem ígnea, podem ser encontrados - fosfatos secundários (supergênicos), - carbonatos calcícos e magnesianos, - sulfatos de baixa solubilidade, - minerais de ferro com diferentes níveis de alteração, - minerais de titânio e - silicatos, como quartzo, micas, piroxênios, anfibólios etc. (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição mineralógica de concentrados fosfáticos

Minerais	Fórmula	Concentrados (%)		
		Araxá	Tapira	Catalão
FOSFATOS				
. apatita	$(Ca, Sr, Mg, Na)_{10}(PO_4, CO_3)_6(F, OH)_2$	87,4	87,9	88,0
. wavellita	$Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$			
. secundários ^(a)	$(Sr, Ba)Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$			0,5
SULFATOS				
. barita	$BaSO_4$	7,7		1,0
CARBONATOS				
. calcita	$CaCO_3$		6,4	1,0
. dolomita	$CaMg(CO_3)_2$	0,3		
. magnesita	$MgCO_3$			
FERRO				
. magnetita	$FeO \cdot Fe_2O_3$			0,5
. goethita	$FeOOH$ ou $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	2,9		
. limonita	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$		1,9	0,5
TITÂNIO				
. anatásio	TiO_2			
. perovskita	$CaO \cdot TiO_2$		0,6	
. ilmenita	$FeO \cdot TiO_2$	1,0		2,0
SILICATOS				
. quartzo	SiO_2	0,8	0,3	2,0
. flogopita	$KMg_3(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_2$			2,0
. moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_2$			
. biotita	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_2$		0,7	
OUTROS				
TOTAL		100,0	100,0	100,0

Fonte: Banco de dados da Tecplan;

Notas: (a) gorceixita (Ba) e goiasita (Sr);

A solubilidade das impurezas minerais exerce influência sobre a cristalização e filtrabilidade do fosfogesso, corrosão dos materiais, produtividade, recuperação de P_2O_5 e qualidade do ácido fosfórico resultante. Esse efeito se estende por toda a cadeia de processamento de fósforo a jusante: produção de fertilizantes e fosfatos especiais.

Sulfato de cálcio

A fabricação de ácido fosfórico pela via úmida consiste, basicamente, do ataque de concentrados fosfáticos em meio reacional contendo uma mistura de ácidos fosfórico e sulfúrico. A apatita é solubilizada em tanques agitados, liberando seus componentes, dentre eles os íons Ca^{+2} , que, pela ação dos íons SO_4^{-2} presentes, precipitam-se na forma de cristais sulfato de cálcio - $CaSO_4 \cdot nH_2O$ - com diferentes níveis de hidratação:

- $n = 0$ anidrita (AH);
- $n = \frac{1}{2}$ hemihidrato ou bassanita (HH);
- $n = 2$ dihidrato ou fosfogesso (DH).

Os cristais de gesso dihidratado - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - apresentam hábito prismático, de formato tabular, com arestas biseladas. Pertencem ao sistema cristalino monoclinico, caracterizado por três eixos cristalográficos de comprimentos desiguais. Os eixos a e b e b e c formam ângulos de 90° entre si, mas a e c formam

um ângulo oblíquo entre α e β . Nos cristais monoclinicos, as posições do eixo b e do plano em que se situam os eixos a e c são referenciais de simetria. A célula unitária do gesso apresenta as seguintes dimensões:

a 10,47, b 15,15, c 6,28 Å e β 98°58'; suas constantes axiais, expressas pela relação $a:b:c$, são 0,691:1:0,415.

Os cristais de hemihidrato - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - pertencem ao sistema cristalino hexagonal, divisão romboédrica. O romboedro é constituído de seis faces, similar a um cubo, deformado na direção de um dos eixos de simetria. O hemihidrato existe sob duas formas, designadas por α e β , que apresentam propriedades físicas e químicas distintas (Tabela 3). A fase α -hemihidrato consiste de cristais grandes, compactos, com formas bem definidas e transparentes; a fase β -hemihidrato consiste de cristais pequenos e irregulares.

São conhecidas três fases cristalinas de anidrita, CaSO_4 : I, II e III. Nas condições normais de temperatura e pressão, somente as fases II e III são estáveis; a anidrita I é estável somente em temperaturas acima de 1.180 °C. A anidrita III, também denominada de anidrita solúvel, apresenta três formas: β -anidrita III, β -anidrita III' e α -anidrita III.

Tabela 3 – Características das fases cristalinas de sulfato de cálcio

Parâmetros	Fase cristalina						
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$		CaSO_4 III		CaSO_4 II	CaSO_4 I
1. Nome da fase cristalina	dihidrato	hemihidrato		anidrita III (anidrita solúvel)		anidrita II	anidrita I
2. Formas alotrópicas		β	α	β -anidrita III β -anidrita III'	α -anidrita III	A II-s ^(a) A II-u ^(b) A II-E ^(c)	
3. Sistema cristalino	monoclinico	romboédrico		hexagonal		rômico	cúbico
4. Célula unitária, nm ^(f)							
	<i>a</i>	1,047	0,683	0,699		0,696	nd
	<i>b</i>	1,515	0,683	0,699		0,695	nd
	<i>c</i>	0,628	1,270	0,634		0,621	nd
5. Água de cristalização, % p/p	20,92	6,21	6,21	0,00		0,00	0,00
6. Densidade, g/cm ³	2,31	2,63	2,76	2,58		2,94	nd
7. Solubilidade, g/100 g de solução ^(e)	0,21	0,88	0,67	como hemihidrato		-0,27	
8. Massa molecular, g/gmol	172,17	145,15	145,15	136,14		136,14	136,14
9. Estabilidade termodinâmica, °C	< 40	metaestável		metaestável		40 - 1.180	> 1.180
10. Temperatura de obtenção, °C	< 40	120 - 180	80 - 180	290	110	300 - 900	
11. Propriedades termodinâmicas							
. ΔH° , kcal/gmol	-483,42	-376,35	-375,85	-339,58	-340,64	-342,76	nd
. ΔG° , kcal/gmol	-429,60	-343,18	-343,41	-312,87	-313,93	-315,93	nd
. S° , cal/grau.gmol	46,40	32,10	31,20	25,90	25,90	25,50	nd
. C_p , cal/grau.gmol	44,46	29,69	28,54	23,67	23,95	23,82	nd

Notas: (a) pouco solúvel e hidratação rápida; (b) insolúvel e hidratação lenta; (c) mistura de anidrita II e CaO; (d) nd – não determinado; (e) solubilidade em água @ 25 °C; (f) 1 nm = 10 Å; 10⁻¹⁰ m = 1 Å.

Fonte: (Wirsching, 1978; Dean, 1987).

A anidrita II ocorre comumente na natureza ou como resultado da desidratação do gesso, hemihidrato e anidrita III, nessa sequência. Os cristais de anidrita II são tabulares, espessos e prismáticos, paralelamente ao eixo b . Apresentam sistema cristalino ortorrômico (classe bipiramidal-rômica), que é caracterizada por três eixos cristalográficos de comprimento desigual, que fazem ângulos retos entre si. Esses três eixos são referenciais de simetria; perpendicularmente a cada um deles existe um plano de simetria, resultando dessa configuração um centro de simetria. A célula unitária da anidrita II - a 6,960, b 6,950 e c 6,210 Å - apresenta dois parâmetros com dimensões muito próximas e suas relações axiais, $a:b:c$, são iguais a 1,001:1:0,894. As anidritas III (solúvel) e I apresentam sistemas cristalinos hexagonal (divisão hexagonal) e

isométrico (cúbico), respectivamente. No sistema isométrico os eixos cristalográficos apresentam comprimentos iguais ($a = b = c$), formando ângulos retos ($\alpha = \beta = \gamma$) entre si.

O grau de hidratação do sulfato de cálcio altera profundamente suas características cristalográficas e propriedades termodinâmicas. O tamanho da célula unitária tende a aumentar com a elevação do teor de água combinada (água de cristalização). Termodinamicamente, a energia livre de formação das fases cristalinas de sulfato de cálcio (ΔG°) diminui com o aumento do teor de água de cristalização, indicando que a estabilidade das fases cristalinas aumenta com o grau de hidratação, na seguinte ordem:

dihidrato (DH) > hemihidrato (HH) > anidrita (AH).

Nos processos de produção de ácido fosfórico via úmida, a partir de ácido sulfúrico, a estabilidade das fases cristalinas de sulfato de cálcio formado no meio reacional depende das condições operacionais utilizadas nos reatores, notadamente a temperatura e os teores de H_3PO_4 e SO_4^{2-} livre na fase líquida. Esses parâmetros modificam a atividade da água e, quanto mais elevados, maior a tendência para a formação de fases hemi e desidratada de sulfato de cálcio.

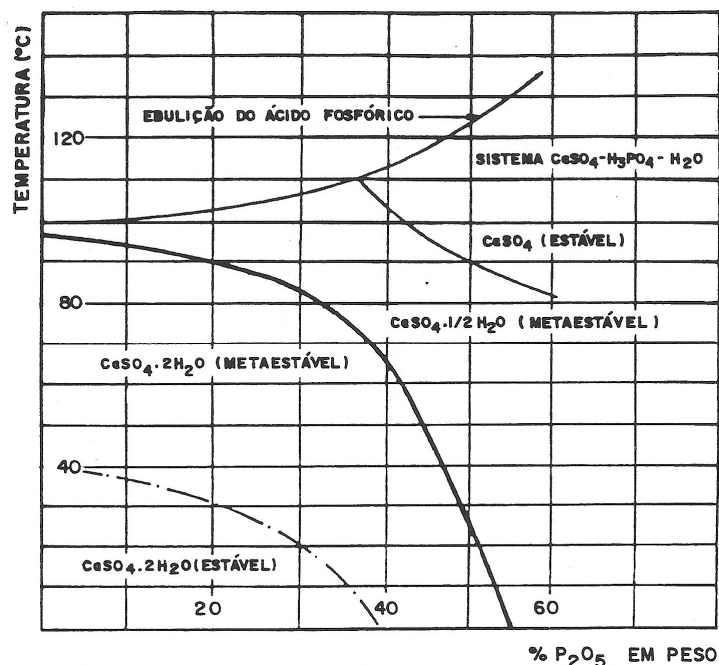
Na produção de ácido fosfórico, busca-se manter o teor de P_2O_5 o mais alto possível, no meio reacional, a fim de minimizar a remoção da quantidade de água na etapa de concentração. Temperaturas mais altas nos reatores possibilitam a redução do tamanho do sistema de resfriamento, apesar de acentuarem a corrosão dos equipamentos. Altos teores de P_2O_5 e temperaturas elevadas favorecem a precipitação do sulfato de cálcio na forma hemihidrato - $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ -, cuja separação exige filtros especialmente desenvolvidos para essa finalidade. Assim, numa unidade industrial operando pela rota dihidrato - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -, é de suma importância estabelecer as condições operacionais do sistema de reação - temperatura, teor de P_2O_5 , nível de sulfato etc. - que maximizem tanto a concentração do ácido obtido como a produtividade.

O teor de sulfato livre também afeta a definição das regiões de estabilidade, devido ao intenso efeito exercido pelo ácido sulfúrico sobre a atividade da água. No diagrama de fases, mostrado na Figura 4, podem ser visualizadas as regiões de estabilidade para o dihidrato. As condições de operação dos reatores de ácido fosfórico por essa rota ficam, em geral, ao redor dos seguintes valores: temperatura na faixa de 75-80°C e concentração de P_2O_5 entre 26 e 30% p/p. A rigor, não existe no diagrama um “ponto de operação”, mas sim uma “região de operação”, onde as variáveis de processo - temperatura, concentração de P_2O_5 e nível de sulfato -, além das impurezas minerais presentes na rocha fosfática, favorecem a cristalização do dihidrato, em detrimento do hemihidrato.

A estabilidade das fases hemihidrato/anidrita pode ser analisada de forma análoga, através da seguinte reação:



Analogamente, no diagrama de fases mostrado na Figura 4, pode ser visualizada a região de estabilidade para operações de produção de ácido fosfórico via $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. As condições operacionais dos reatores de ácido fosfórico via hemihidrato situam-se, de modo geral, ao redor dos seguintes valores: temperatura na faixa de 90-100°C e concentração de P_2O_5 entre 42 e 50%. Também neste caso, não existe um “ponto de operação”, mas uma “região de operação”, onde as condições operacionais favorecem a cristalização do hemihidrato, em detrimento da anidrita.



Fonte: Slack, 1968.

Figura 4 – Diagrama de estabilidade de fases para o sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Disposição do fosfogesso

As unidades de produção de ácido fosfórico devem de alguma forma dispor o fosfogesso gerado no processo. Atualmente 15% do fosfogesso gerado no mundo é reciclado como material de construção, fabricação de cimento, complemento de adubação, condicionador de solo. Os restantes 85% são dispostos em geral sem tratamento (Tayibi et al., 2009). No Brasil são reciclados cerca de 50% do fosfogesso gerado, sendo o restante disposto em pilhas.

Existem basicamente três maneiras de realizar o descarte do fosfogesso:

- retorno à mina de extração de fosfato.
- empilhamento em áreas próximas às unidades de produção.
- descarregamento em rios e oceanos, através de emissários.

Essa última forma vem sendo gradativamente abandonada pelo impacto causado ao meio ambiente próximo ao lançamento. A forma de disposição dependerá da disponibilidade de áreas apropriadas, da localização da unidade geradora, da legislação local e da relação com a comunidade local e ambiental. Como todo resíduo, o custo de disposição não é reembolsado, pois ele não é comercializado, assim, sempre existirá a tendência de se utilizar a solução mais barata, que nem sempre será a melhor, do ponto de vista ambiental, ou de longo prazo. Ao longo dos anos tem-se tentado transformar o fosfogesso de rejeito em resíduo ou subproduto comercializável (Freitas, 1992).

RETORNO À MINA DE FOSFATO

O retorno à mina só pode ser realizado de forma econômica se a unidade de produção de ácido fosfórico lhe for próxima. Existe uma unidade dessas na Carolina do Norte nos EUA que utiliza essa prática retornando o fosfogesso misturado com terra argilosa caulínica. Dessa forma, não há problema ambiental criado, sobretudo pelo fato da mistura fosfogesso argila ser geotecnicaamente estável. Há de se ressaltar a

especificidade dessa solução para esse tipo de combinação mina-fábrica de ácido fosfórico (Potash Corp, 2010).

DESCARGA EM OCEANOS E RIOS

A descarga de fosfogesso em corpos d'água é praticada por poucas indústrias de ácido fosfórico no mundo. As unidades produtoras do Marrocos e da África do Sul fazem essa descarga no Oceano Atlântico bombeando uma lama de fosfogesso resultante da mistura da torta dos filtros com a água do mar. De fato isso é possível, pois a carga descarregada é diluída e jogada em áreas com fortes correntes marítimas e em costas não habitadas, não havendo maiores problemas ambientais. A descarga em rios e oceanos com costas habitadas não é mais politicamente aceita (Wissa, 2010). No Brasil essa prática não é utilizada.

A maioria das plantas de ácido fosfórico existentes, em construção ou em projeto no mundo, não está localizada nas proximidades de corpos d'água que possam receber a carga de fosfogesso nelas produzida sem causar grandes impactos ambientais ou de forma econômica ou politicamente viável.

Do ponto de vista ambiental, os impactos ainda não foram totalmente avaliados. A solubilidade do gesso em água a temperatura ambiente é da ordem de 2,3 g/l e na água do mar de 3,5 g/l. Se a descarga for em mar aberto com correntes marítimas, a tendência do gesso é de se dispersar dissolvendo-se lentamente, alterando muito pouco a concentração de elementos químicos nele contidos, no corpo aquático marítimo. Além disso, pode contribuir para a redução da influência de metais pesados, fluoretos, radionuclídeos e ácidos presentes na lama do fosfogesso pela sua diluição, diminuindo a concentração desses compostos. Apesar disso, faltam estudos de longo prazo para avaliar consistentemente os impactos no ambiente próximo à descarga, das plantas que utilizam essa alternativa.

EMPILHAMENTO NO SOLO

A formação de pilhas de fosfogesso em áreas próximas à unidade de produção de ácido fosfórico é a maneira mais comumente usada pelas indústrias. Duas formas principais são utilizadas: a via úmida e a via seca. O empilhamento exige a disponibilidade de grandes áreas de armazenamento com sua respectiva impermeabilização. A utilização de uma ou outra forma dependerá de diversos fatores, econômicos, ambientais e políticos.

A via seca de disposição leva o fosfogesso diretamente da filtração para as pilhas de acumulação através de correias transportadoras ou caminhões. Essa torta contém cerca de 30% de umidade e P_2O_5 residual de cerca de 0,5 a 1,0%.

A via úmida de disposição leva o fosfogesso em suspensão, com cerca de 80% de umidade, composta de água e ácido residual da torta de filtração do ácido fosfórico. Essa suspensão é bombeada para lagoas de sedimentação onde o fosfogesso, depois de decantado, é retirado por escavadeiras tipo *dragline* e levado às pilhas de acumulação. As lagoas com diques de contenção são construídas com o próprio fosfogesso, sendo usadas alternadamente. As águas ácidas drenadas, *overflow* da sedimentação, são coletadas em canais e levadas para lagoas de processo que também recebem as águas pluviais e processam a evaporação solar, além de resfriar as águas de processo. Posteriormente, por conterem P_2O_5 residual, são retornadas ao processo de produção de ácido fosfórico. Caso haja água em excesso ela é enviada à estação de tratamento para posterior descarte. No Brasil são utilizadas as duas formas de disposição de fosfogesso pelos fabricantes de ácido fosfórico.

Usos do fosfogesso

Desde os primórdios da produção de ácido fosfórico, há mais de um século, a questão do reaproveitamento do fosfogesso tem sido uma preocupação tanto das empresas produtoras como das autoridades ambientais e das comunidades envolvidas. Várias técnicas, métodos e processos foram desenvolvidos, no entanto poucos foram implantados comercialmente, devido à baixa economicidade. O principal aspecto negativo do fosfogesso é a sua impureza, sobretudo devida à presença de fósforo, metais pesados, radio-

atividade e acidez residual. Quando seco, dada a sua granulometria abaixo de 200 micrômetros e morfologia acicular de seus cristais, possui características de baixa escoabilidade e, portanto de difícil manuseio. Os principais usos do fosfogesso são descritos a seguir.

CARGA DE MATERIAL PARA PREENCHIMENTO DE ESTRADAS E CAVAS

As características físicas do fosfogesso *in natura* permitem a utilização em preenchimento de cavas e na construção de estradas desde que convenientemente misturado com outros materiais para que apresente resistência à deformação. Algumas estradas foram construídas no Texas e na Flórida e os resultados indicaram que o fosfogesso era um bom material para subcamadas de pavimentação, sem sinais de degradação. A maior resistência à utilização do fosfogesso na construção de estradas próximas a centros urbanos é seu teor de radionuclídeos (Chang; Mantell, 1990).

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

O uso do fosfogesso como substituto do gesso natural gipsita vem sendo proposto há muito tempo, sem conseguir uma ampliação significativa. Por questões ambientais, sobretudo com relação à radioatividade dos núcleos presentes, seu uso em locais urbanos e habitados tem sido questionado. Durante muitos anos foi utilizado nos EUA, Europa e Japão.

Produção de argamassa e cimento

A utilização do fosfogesso para a produção de argamassa e cimento exige um pré-tratamento que em geral encarece o produto final. O fosfogesso gerado pelo processo hemihidrato é menos impuro e só necessita de lavagem e neutralização. A presença de flúor e fosfatos altera as propriedades finais da argamassa, sobretudo após longos períodos da produção e exposição atmosférica (Slack, 1968).

Produção de tijolos e blocos

A produção de tijolos com agregação de fosfogesso também necessita de eliminação parcial das impurezas embora de forma menos rígida. Os materiais obtidos são de boa qualidade e o desgaste maior após exposição às condições atmosféricas ocorre na parte externa, pouco influenciando as propriedades físicas e estruturais. Isso também é válido para blocos de cimento, sendo, no entanto necessária também uma neutralização e lavagem para que apresentem durabilidade. As questões de radioatividade do fosfogesso são também um empecilho à sua utilização em larga escala (Chang e Mantell, 1990).

Produção de placas

Placas de gesso são utilizadas como paredes, divisórias e forros. Para tanto, o fosfogesso mais indicado é o proveniente do processo hemihidrato não dispensando também neutralização e lavagem. O fosfogesso do processo dihidrato exige tratamento mais rígido, visando eliminar flúor e fosfatos. Além disso, essa utilização exige que o produto final apresente coloração branca sendo isso difícil de obter com o fosfogesso. Apesar das boas propriedades físicas e estruturais seu uso também é limitado pela radioatividade (Rajković; Tašcović, 2002). Mazzili & Saueia (1997) e Saueia (1998) mediram radionuclídeos (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Po) no fosfogesso e nas rochas fosfáticas e concluíram que há migração majoritária desses compostos para o fosfogesso, havendo boa correlação entre o conteúdo individual de radionuclídeos na rocha fosfática e no fosfogesso.

Conclusão

A conclusão quanto à utilização de fosfogesso em materiais de construção é que não deve ser imediata, requerendo estudos mais detalhados. De modo conservador, sugerem que o fosfogesso pode ser utilizado desde que misturado a gesso natural em proporções adequadas.

Na Flórida, na década de 1960 foram construídos conjuntos habitacionais a partir de fosfogesso, mas que foram mais tarde demolidos por apresentarem presença elevada de radônio radioativo. Essa foi uma das causas da proibição do uso do fosfogesso nos EUA, feito pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) em 1992 (FPIR, 2010).

PRODUÇÃO DE VIDROS E CERÂMICAS VITRIFICADAS

Diversos testes para utilização de fosfogesso em produtos vitrificados e vidros foram realizados com relativo sucesso nos EUA por Chapman et al. (1999). Telhas, ladrilhos vitrificados e wollastonita de uso geral, foram obtidos com excelentes características físicas, químicas e estruturais, além de segundo os autores, apresentar dosagem radioativa de cerca de 20% do limite tolerável.

USO AGRÍCOLA

A utilização mais difundida do fosfogesso é sem dúvida na agricultura, como fonte de nutrientes secundários de cálcio e enxofre e como condicionador de solo, pela sua ação nas raízes das plantas. A baixa solubilidade faz com que sua penetração no solo se dê de forma lenta e contínua podendo, por lixiviação, difundir-se até profundidades consideráveis. As impurezas presentes apresentam influências variadas. Fósforo e micronutrientes presentes em baixos teores como ferro, zinco, magnésio, manganês, cobalto, níquel apresentam aspectos positivos. Alumínio deletério às plantas pode ser complexado com íons sulfato, diminuindo esse efeito (Rocha, 1985). Por sua vez, flúor, acidez residual, e metais pesados como cromo, mercúrio e cádmio são prejudiciais ao desenvolvimento das plantas, e podem ser incorporados na estrutura das plantas, caules, ramos, folhas e frutos. Além disso, radionuclídeos podem ter efeitos maléficos em organismos superiores.

Diversos estudos sobre a utilização do fosfogesso na agricultura foram conduzidos na EMBRAPA e na ESALQ-USP. A maioria deles chega a conclusões positivas sobre o uso, recomendando sua utilização. Há também relatos de pouco ou nenhum efeito quando de sua utilização, sobretudo em solos salinizados (Santos et al. 2002). Dois Seminários importantes ocorreram em 1985 e 1992, patrocinados pelo Instituto Brasileiro do Fosfato (IBRAFOS) e que deram relevância a essa utilização no Brasil (IBRAFOS, 1985; 1992).

Embora essa aplicação esteja bastante difundida no Brasil, a presença de radionuclídeos no fosfogesso, com maior ou menor concentração, dependendo da rocha fosfática utilizada como matéria-prima na fabricação do ácido fosfórico, torna necessário avaliar o impacto radiológico na população consumidora dos produtos agrícolas, cultivados em solos condicionados por fosfogesso (Santos, 2001).

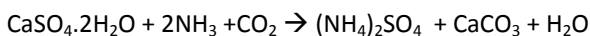
PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO QUÍMICA

Todo o enxofre utilizado na solubilização da rocha fosfática pelo uso do ácido sulfúrico termina como depósito ou disposto de alguma outra forma na qual esse enxofre não é recuperado. No caso do Brasil, onde mais de 80% do enxofre é importado, esse problema torna-se particularmente importante. Diversas alternativas de recuperação ou valoração desse enxofre foram desenvolvidas e algumas são utilizadas.

Processo Merseburg

Um dos primeiros processos desenvolvidos para a produção de sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, fertilizante nitrogenado, foi o Processo Merseburg que utilizava gesso natural e carbonato de amônio. Com a produção em larga escala de amônia $[\text{NH}_3]$ pelo processo de Haber-Bosch, essa rota de produção de fertilizante nitrogenado teve grande impulso na Alemanha. Posteriormente esse processo foi usado para processar o fosfogesso no lugar do gesso natural. Ainda hoje esse processo é utilizado em locais onde o preço da amônia é baixo e onde haja disponibilidade de gás carbônico $[\text{CO}_2]$.

Esse processo baseia-se na seguinte reação:



Utilizando o gesso natural mais puro, pode-se obter um carbonato de cálcio de boas propriedades, conhecido no mercado como carbonato de cálcio precipitado, com uso na indústria de celulose e papel e como carga de produtos especiais. Se o fosfogesso for usado sem pré-tratamento para remoção de impurezas, o carbonato de cálcio será obtido na forma de lama e bastante impuro, e poderá ser destinado à correção de acidez de águas residuais (Santos, 2001).

Para sua viabilidade é necessária a disponibilidade de amônia e gás carbônico a preços viáveis. Pode ser uma boa opção para abater gás carbônico de gases de combustão, diminuindo sua emissão para a atmosfera.

Do ponto de vista tecnológico, há certa complexidade no processo devido à reação se dar em fase de dispersão de gases (bolhas de NH_3 e CO_2) em suspensão de fosfogesso, seguida de filtração do CaCO_3 e de evaporação da solução e cristalização do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

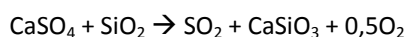
O destino dos radionuclídeos presentes no fosfogesso é o CaCO_3 ou a lama de carbonato de cálcio, restando muito pouco no produto sulfato de amônio (Burnett et al. 1995). O problema é então transferido para a disposição ou uso do carbonato de cálcio.

Produção de ácido sulfúrico

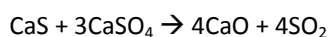
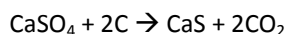
Durante muitos anos estudou-se a rota de extração do enxofre contido no fosfogesso como a forma ideal de sua recuperação. Desde o início do século passado estudou-se a rota em várias escalas de produção, não se obtendo, no entanto a economicidade necessária. Essa recuperação pode ser feita via produção de dióxido de enxofre $[\text{SO}_2]$ ou via produção de enxofre elementar $[\text{S}]$ (Pereira et al., 1992).

A produção de SO_2 pode ser feita das seguintes formas:

- processo OSW-Krupp no qual o fosfogesso seco e desidratado é misturado com carvão, areia e argila, sendo essa mistura levada a um forno rotativo que reduz o CaSO_4 a CaO , que reage a mais de 1200°C com areia e argila formando *clinker* de cimento e SO_2 que é levado à unidade de produção de H_2SO_4 . A principal reação do processo é a seguinte:



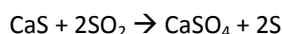
- processo em leito fluidizado onde o fosfogesso seco e desidratado reage com gases redutores, originados pela combustão incompleta de carvão, sendo em seguida misturados com gases oxidantes para evitar a formação de sulfeto de cálcio $[\text{CaS}]$. Os gases efluentes possuem cerca de 15% de SO_2 . Os sólidos formados, principalmente CaO , são retirados pelo fundo do reator. As reações ocorrem a 1200°C . As principais reações são as seguintes:



- processo Davy McKee no qual fosfogesso é inicialmente pelotizado com carvão e aditivos sendo as pelotas levadas a grelhas de calcinação onde ocorre a secagem, a queima e o resfriamento. Os gases de exaustão possuem SO_2 e os sólidos retirados pelo fundo das grelhas o CaO .

A produção de enxofre elementar pode ser realizada por três processos semelhantes:

- processo Natron no qual o fosfogesso é calcinado com carvão e o produto obtido CaS é hidrolisado para produzir $\text{Ca}(\text{HS})_2$ por carbonatação, sendo então produzido o gás sulfídrico $[\text{H}_2\text{S}]$ que pode ser levado a uma unidade do tipo Claus-Chance para a produção de enxofre. O sólido produzido é o CaCO_3 .
- processo CETEM no qual o fosfogesso é calcinado com carvão e o produto obtido CaS é hidrolisado para produzir $\text{Ca}(\text{HS})_2$, sendo levado a uma coluna de troca iônica para posterior produção do gás sulfídrico $[\text{H}_2\text{S}]$, que pode ser levado a uma unidade do tipo Claus-Chance para a produção de enxofre. Efluente do processo é o CaCl_2 .
- produz-se primeiramente SO_2 e posteriormente efetua-se a reação deste com monóxido de carbono $[\text{CO}]$ e carvão $[\text{C}]$, produzindo diretamente o enxofre. Além das reações anteriores ocorre também:



A recuperação de enxofre por ação bacteriana vem sendo estudada há mais de trinta anos sem obter resultados economicamente viáveis sendo, no entanto, uma rota limpa e de interesse ambiental. O processo conta com dois bioreatores. No primeiro o fosfogesso é levado a H_2S por bactérias redutoras de sulfato. O H_2S é levado a um segundo reator onde é oxidado a enxofre elementar. Carbono orgânico deve ser misturado nos bioreatores a fim de promover a ativação dos microrganismos (Cork; Cusanovich, 1979).

Esses processos de recuperação de enxofre, seja na forma de SO_2 quanto na forma elementar, não apresentam economicidade, pois o consumo energético é bastante elevado (Pereira et al., 1992). Apesar disso, novos estudos poderiam ser realizados com o intuito de verificar se atualmente são também inviáveis.

Nesses processos, os radionuclídeos permanecem majoritariamente nos efluentes sólidos de cálcio $[\text{CaO}]$, CaCO_3 e CaCl_2 , persistindo o problema ambiental da radioatividade contida.

Impactos ambientais do fosfogesso

A rocha fosfática contém uma enorme variedade de elementos químicos. Durante a reação de solubilização da rocha, esses elementos se distribuem entre a fase líquida, majoritariamente ácido fosfórico, e a fase sólida, majoritariamente sulfato de cálcio, o fosfogesso. Na fabricação do ácido fosfórico todos os compostos insolúveis no meio reacional, provenientes da rocha fosfática são incorporados no fosfogesso: metais pesados, fluoretos, sulfatos, radionuclídeos, entre outros. Apesar da lavagem da torta de filtração, o fosfogesso carrega também ácido fosfórico residual. Valores médios desse conteúdo de impurezas no fosfogesso (além do sulfato de cálcio):

Tabela 4 – Impurezas e metais pesados presentes no fosfogesso.

Impurezas:	1% P_2O_5	0,5% Fe_2O_3	0,1%Al
	1% SiO_2	0,3% TiO_2	0,5%F
Metais pesados:	5 ppm Cd	30 ppm Pb	0,1 ppm Hg

Dependendo da disposição ou do uso do fosfogesso, diferentes impactos ambientais podem ocorrer.

DISPOSIÇÃO EM CORPOS D'ÁGUA

Para a descarga em corpos d'água marítimos, como dito anteriormente, os impactos efetivamente medidos e de longo prazo ainda não existem. Por ser realizada uma alta diluição na descarga e esta em geral realizada em regiões pouco habitadas, os impactos (efeitos na fauna e no ambiente marinho próximo) são pouco aparentes ou notados. Embora o fosfogesso seja pouco solúvel, dada a grande diluição, há uma significativa redução na influência dos metais pesados, fluoretos e das águas ácidas da lama. O mesmo não ocorre em rios, pois além da quantidade de água não ser suficiente para uma grande diluição, a sua solubilidade é inferior à água do mar - efeito hidrotrópico (Freitas, 1992).

DISPOSIÇÃO NO SOLO

Os dados de impactos ao meio ambiente causados pelo fosfogesso disposto no solo são mais conhecidos e de natureza diversa: poeira, águas ácidas das lagoas de decantação, infiltração no solo, e presença de impurezas. A composição do fosfogesso é dominada pelo sulfato de cálcio e impurezas que incluem Al, P, F, Si, Fe, Mg, Mn, além de elementos traços (Ba, Cr, Se, Co, As, Zr, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd, V, Sr, Hg), terras raras (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu) e certos radionuclídeos naturais (U e Th) presentes nas rochas fosfáticas utilizadas na produção de ácido fosfórico.

Além disso, para unidades de produção de ácido fosfórico próximas a regiões urbanas, o impacto visual também é importante.

Poeira

Ventos predominantes podem arrastar material particulado fino do fosfogesso (<10 microns) levando-o para regiões habitadas, o que pode causar desconforto e reclamações aos órgãos ambientais, além de carregar material radioativo com ele. Em pilhas inativas esse problema é diminuído pela formação de vegetação rasteira e musgo que se desenvolvem pela presença de fósforo, que ajuda a consolidação da superfície da pilha. Em pilhas ativas, o fosfogesso fresco é depositado úmido e tende a ficar retido na superfície da pilha, formando uma crosta relativamente estável. Após a sua secagem natural caso haja uma perturbação mecânica causada por caminhões ou tratores, ela pode ser quebrada e o fosfogesso arrastado, gerando o problema dos particulados. Isso também pode ocorrer com o fosfogesso derramado por tratores, caminhões e correias transportadoras.

Águas ácidas

As águas ácidas acompanham o fosfogesso após sua filtragem e lavagem. Após a transferência e disposição do fosfogesso nas pilhas, as águas das lagoas de decantação são ácidas (pH<2) e contém diversos contaminantes, tais como fluoretos (~1 % F) e fosfatos (~1 % P₂O₅). Parte dessas águas transborda e é reciclada ao processo de produção de ácido fosfórico como água de processo, reciclando também as impurezas, aumentando assim seus teores nos circuitos internos. Águas pluviais também são incorporadas gerando excedente que é enviado à estação de tratamento de água para posterior descarte a corpos d'água receptores. Outra parte das águas ácidas percola o leito de fosfogesso na pilha, lixiviando os solúveis e penetra no solo, podendo atingir e contaminar os lençóis freáticos. Segundo Tayibi et al. (2009) metais pesados são lixiviados com relativa facilidade, mais de 50% se livremente expostos, ou seja não co-cristalizados ou inclusos nos cristais de sulfato de cálcio.

Para unidades de produção próximas a regiões urbanas onde haja captação de água em poços, pode haver a necessidade de impermeabilizar o solo e o fundo da pilha, evitando assim a contaminação. Nesse caso as águas do fundo da pilha, que deve possuir colchão de areia, devem ser drenadas e retornadas ao processo. A impermeabilização pode ser feita com concreto, argila ou plástico. Dada a importância dessa infiltração, o solo próximo à pilha deve ser monitorado para prevenir o problema da contaminação do lençol freático (Rutherford, 1994).

Fluoretos

Do flúor contido na rocha fosfática, da ordem de 2 a 3% associado ao mineral fluorapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$], 30 a 50% são transferidos para o fosfogesso, durante a solubilização da rocha fosfática. Esses teores diminuem na medida em que a remoção de flúor se dá de forma eficiente na unidade de produção de ácido fosfórico, com sistemas de lavagem de gases, gerando o subproduto ácido fluossilícico [H_2SiF_6] utilizado na fluoretação de águas potáveis. O flúor pode permanecer na forma de fluorita [CaF_2], ácido fluorídrico [HF] ou ácido fluossilícico [H_2SiF_6], associando-se a anions livres. É possível então, dependendo das condições atmosféricas, que o flúor seja liberado nas lagoas de decantação na forma mais volátil de HF e SiF_4 (Santos, 2001), caso não seja recuperado na lavagem de gases.

Segundo Freitas (1992), as emissões atmosféricas de flúor medidas em algumas pilhas de fosfogesso nos EUA e no Canadá resultaram em valores de 10 a 20 kg /ha.dia. Esse valor é indicativo e dependerá da origem da rocha fosfática. Rochas de origem sedimentar possuem teores de flúor mais elevados que as de origem ígnea, como é o caso da maioria das rochas brasileiras. Não há dados publicados sobre essas emissões em pilhas de fosfogesso, oriundos de unidades de produção de ácido fosfórico no Brasil.

O flúor também se movimenta no interior da pilha, podendo passar para o lençol freático. Embora não seja um elemento tóxico, seu acúmulo em água pode ultrapassar valores limites estabelecidos pela legislação. Os teores de flúor aumentam nas frações mais finas das partículas de fosfogesso.

Metais pesados

Metais pesados, que também são chamados de elementos traço, aparecem no fosfogesso de forma variada. Em geral os teores são muito baixos, da ordem de ppm, entretanto alguns metais mesmo em quantidades pequenas podem apresentar toxicidade elevada. Esses metais podem se acumular no solo que recebeu o fosfogesso ou seu lixiviado. A influência desses metais no ambiente radicular das plantas é bastante estudada, no entanto estudos de longo prazo são escassos. Apesar da definição de metal pesado abarcar uma gama enorme de metais, a preocupação maior é com a presença de Cd, Hg, Pb, Cr, As, elementos banidos em diversos países de produtos industrializados e comercializados. Esses metais aparecem em maiores teores nas frações finas do fosfogesso (Arocena et al., 1995). Podem também, movimentar-se através da pilha por difusão e permear no solo ou infiltrar nos lençóis freáticos. O monitoramento contínuo desses elementos é muito importante, para avaliar o acúmulo e a presença em águas de poços, embora praticamente não seja realizado.

Radioatividade

A radioatividade presente no fosfogesso tem sido uma preocupação constante da sociedade e dos produtores de ácido fosfórico. Há uma polarização entre os defensores de seu uso e os que entendem que seu uso deva ser banido. Embora a presença de radionuclídeos em rochas fosfáticas seja conhecida desde o início de sua utilização em larga escala, essa preocupação apareceu de forma mais incisiva na década de 1970, quando de sua utilização em placas de gesso para a construção de casas populares na Flórida. Sendo a radiação medida elevada, o uso do fosfogesso para esse e outros fins passou a ser questionado, sendo seu uso proibido pela *United States Environmental Protection Agency* em 1992 (FIPR, 2010), que também o classifica como "*Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Material - TENORM*" (USEPA, 2002). Apesar da pressão feita pelos produtores de ácido fosfórico, empresas de grande porte e multinacionais, essa lei continua vigente, embora seja possível utilizar fosfogesso que apresente baixa radiação, medida como ^{226}Ra (<370 Bq/kg = 10 pCi/g.) só para fins agrícolas e com pedido submetido à autoridade estadual competente (FL-DEP, 2010). A emissão à atmosfera por exalação de gás Radônio ^{222}Rn , a partir da superfície de material suporte de ^{226}Ra , é limitada pela USEPA (2002) em valores de 0,74 Bq/(m²/s).

As rochas fosfáticas contêm teores consideráveis de urânio (U) e tório (Th), sendo que os vários isótopos das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th se encontram em equilíbrio radioativo. Urânio prevalece em fosfatos de

origem sedimentar e tório em fosfatos naturais de origem ígnea, como é a maioria dos fosfatos brasileiros. Quando da solubilização da rocha fosfática com ácido sulfúrico esse equilíbrio é quebrado havendo uma redistribuição dos radionuclídeos, e cada um passa a se comportar de acordo com suas propriedades químicas e sua meia vida específica (Mazzilli; Saueia, 1997).

A série de decaimento do ^{238}U passa por diversos isótopos que possuem diferentes tempos de meia vida. O mesmo ocorre com o ^{232}Th , sendo que para essas séries, o ^{226}Ra e o ^{228}Ra aparecem como os elementos mais comuns nos fosfatos e no fosfogesso.

Esses radionuclídeos permanecem na pilha e podem ser lixiviados e distribuírem-se por difusão através da pilha, atingindo o solo ou as camadas onde estão os lençóis freáticos. Os isótopos do Ra decaem para radônio, mais especificamente para ^{222}Rn , elemento gasoso que pode ser dispersado na atmosfera, podendo afetar seres vivos que o inalam ou recebem.

Se o fosfogesso for utilizado como complemento de adubação ou condicionador de solo, os radionuclídeos podem permanecer nesse solo exalando continuamente o ^{222}Rn , por diversos anos.

Mazzilli et al. (2000) mediram a atividade dos elementos ^{226}Ra (22-695 Bq/kg), ^{210}Pb (47-894 Bq/kg), ^{210}Po (53-677 Bq/kg) e ^{232}Th (7-175 Bq/kg) em fosfogessos brasileiros. Os resultados são bastante dispersos e dependem da origem das rochas fosfáticas, mas são críticos em relação ao limite imposto pela USEPA de 370 Bq/kg.

Santos (2002) realizou medições para avaliar as vias de exposição consideradas mais importantes: contaminação das águas subterrâneas, emanção do ^{222}Rn e a irradiação proveniente da pilha para fosfogessos gerados no Brasil. Dentre as vias de transferência estudadas, a mais crítica foi a ingestão de água para a qual o limite foi excedido para os radionuclídeos ^{228}Ra e ^{210}Pb , estando abaixo do recomendado para o radionuclídeo ^{226}Ra .

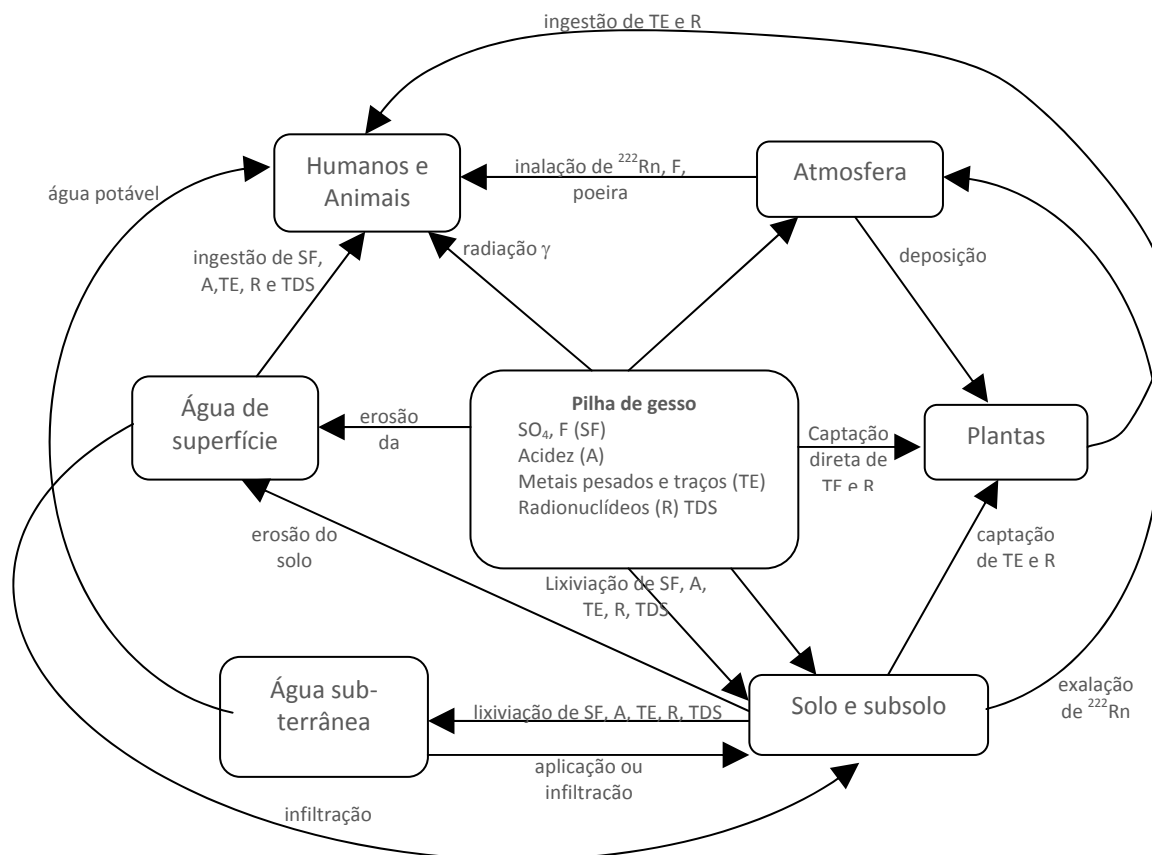
Rutherford *et al.* (1994) propuseram o diagrama da Figura 5 que resume os principais impactos ambientais resultantes da disposição e uso do fosfogesso.

Vale lembrar que os limites radiológicos de utilização de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (*Naturally Occurring Radioactive Material* - NORM) são estabelecidos por regulamentação específica pelas agências reguladoras nacionais, que independem de normas e padrões estabelecidos por órgãos internacionais de radioproteção.

No Brasil, não existe regulamentação específica relativa a atividades que envolvam fontes naturais de radiação, manuseio de urânio e tório contido em subproduto ou resíduo sólido, incluindo fiscalização de instalações (Mazzilli; Saueia, 1997). A norma experimental CNEN-NE-6.02 de julho de 1998 da Comissão Nacional de Energia Nuclear estabelece limites para isenção de licenciamento (CNEN, 2010). Dessa forma, o fosfogesso gerado nas unidades de produção de ácido fosfórico no Brasil, é utilizado para diversos fins: aterros sanitários, revestimento e para fins agrícolas. Cerca de 30% do fosfogesso produzido na unidade de Uberaba está sendo retirado para utilização final e em Cubatão em média expede-se a mesma quantidade que se produz (Costa, 2010).

Até o momento, não houve um estudo de longo prazo de monitoramento contínuo das vias de exposição e transferência de radionuclídeos nas pilhas de fosfogesso do Brasil.

As empresas e a comunidade científica da área nuclear consideram que a questão dos riscos devidos a Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (NORM), e particularmente às rochas fosfáticas, não são suficientemente importantes para empreender qualquer esforço para resolvê-los (Mrabete e Kotti, 2008).



Fonte: Rutherford *et al.*, 1994

Figura 5 - Principais efeitos ambientais resultantes da disposição e uso do fosfogesso.

Sugestões de pesquisas e investimentos

A questão básica que se coloca para o fosfogesso é o de gerar ou não esse resíduo. O início de sua geração se deu em função da necessidade de se reduzir os custos de produção e transporte de fertilizantes. Fertilizantes mais concentrados podiam ser levados a regiões mais remotas a custos de transporte menores. A produção de fosfatos no Brasil iniciou na década de 50 com o superfosfato simples - SSP, que possui teores de 18% de P₂O₅ solúvel, resultado do ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico levando à formação do fosfato monocalcico e de sulfato de cálcio - gesso, em um só produto, sem necessidade de separação. Com a necessidade de produtos mais concentrados em P₂O₅, surgiram as unidades de ácido fosfórico e a geração do resíduo fosfogesso. Portanto, produzindo ácido fosfórico gera-se fosfogesso.

A necessidade de ácido fosfórico tem aumentado e as importações chegaram a valores de impacto nos itens de importações de insumos agrícolas. Portanto, é de se prever a construção de novas unidades de produção de ácido fosfórico, aproveitando as rochas de Patrocínio (MG), Anitápolis (SC), Itataia (CE), esta também produtora de concentrado de urânio (Ribeiro *et al.*, 2008).

Torna-se, portanto primordial o estudo dos impactos ambientais nas unidades produtoras, sobretudo monitoramento de contaminação da atmosfera e de águas urbanas, por contaminantes presentes no fosfogesso: fluoretos, acidez, metais pesados e radionuclídeos. Unidades integradas podem ser interessantes do ponto de vista econômico, energético e ambiental.

No projeto da fábrica de ácido fosfórico, integrar o aproveitamento do fosfogesso visando sua valoração e a eliminação de um problema ambiental. Um exemplo disso é a integração de unidades de produção de ácido fosfórico associada à unidade de produção de cimento que utiliza o fosfogesso como matéria-prima. Outro exemplo é a geração de fosfogesso mais limpo dentro do processo de produção do ácido fosfórico, eliminando o problema da disposição de fosfogesso contaminado com muitas impurezas.

Novos investimentos na área devem levar em conta não só os aspectos econômicos e ambientais, como também as implicações de longo prazo.

São fundamentais os investimentos em pesquisa e desenvolvimento realizados, sobretudo com a criação de linhas de fomento, prioritariamente nas áreas da Engenharia Química, de Minas e Nuclear. Projetos que podem ser apoiados:

- monitoramento na geração e no armazenamento do fosfogesso produzido no Brasil quanto às suas características físicas, químicas e radiológicas.
- estudo de efeitos de longo prazo.
- estudo do impacto do uso e armazenamento do fosfogesso nas áreas agrícolas que o utilizam, nas águas efluentes e no ambiente próximo às unidades produtoras e usuárias.
- avaliação da utilização do fosfogesso como fonte adicional de enxofre, essencial nos solos de cerrado para se obter uma boa produtividade. Isto já está sendo aplicado na atualidade, juntamente com a adição de silício, sobretudo nas regiões próximas às unidades de ácido fosfórico, no Brasil Central.
- acompanhamento da movimentação de metais pesados de radionuclídeos.
- melhoria do desempenho das unidades de produção existentes de ácido fosfórico quanto à segregação de contaminantes.
- avaliação de viabilidade técnico-econômico-ambiental de implantação de processos integrados de produção de fertilizantes fosfatados e de aproveitamento de fosfogesso, com minimização de rejeitos gerados.
- desenvolvimento de novos processos de aproveitamento de fosfogesso.

Referências bibliográficas

- ANDA. Associação Nacional para a Difusão de Adubos. Plano Nacional de Fertilizantes. São Paulo, 1987. Disponível em: <<http://www.anda.org.br>>. Acesso em 10 fev de 2010.
- Arocena, J.M.; Rutherford, P.M.; Dudas, M.J. Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *The Science of the Total Environment*, v.162, p. 149-160, 1995.
- Burnett, W.C.; Schultz, M.; Hull, C. Behavior of radionuclides during ammonocarbonation of phosphogypsum. Florida Institute of Phosphate Research, FIPR, Publication n° 05-040-111, 1995.
- Chang, W.F.; Mantell, M.I. Engineering properties and construction applications of phosphogypsum. Florida Institute of Phosphate Research, FIPR, Publication N° 01-068-070, 1990.
- Chapman, C.; Peters, R.; Wojak, B. Development of process to manufacture glass products from phosphogypsum. Florida Institute of Phosphate Research – FIPR, Publication 01-153-163, 1999.
- CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. Licenciamento de Instalações Radiativas. CNEN-NE-6.02, Portaria CNEN 059/98. <http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas>, acesso em 20/05/2010.
- Corbridge, D.E.C. *The Structural Chemistry of Phosphorous*. Elsevier, Amsterdam: The Netherlands, 1985.

- Cork, D.J.; Cusanovich, M.A. Continuous disposal of sulfate by a bacterial mutualism. *Dev. Ind. Microbiol.*, 20: 591-602, 1979.
- Costa, H.J.B. Comunicação pessoal, 2010.
- Dean, J.A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 13th Ed. McGraw-Hill, Singapore, 1987.
- Deer, W.E.; Howie, R.A.; Zussman, J. *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução*. Fundação Caluste Gulbenkian, Lisboa: Portugal, 1966.
- FL-DEP, Flórida Department of Environmental Protection. Disponível em: <www.dep.state.fl.us/air/emission/writertools/neshap/r.doc>. Acesso em 19 jun 2010
- FIPR, Florida Institute of Phosphate Research. Disponível em: <<http://www.fipr.state.fl.us/>>. Acesso em 03 abr 2010.
- Freitas, B. J. A Disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais. Anais do II Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. IBRAFOS. Uberaba, 1992.
- IBRAFOS, Instituto Brasileiro do Fosfato, I Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. Brasília, 1985.
- IBRAFOS, Instituto Brasileiro do Fosfato, II Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. Uberaba, 1992.
- IFA. International Fertilizer Industry Association. *Fertilizers and Raw Materials Supply and Demand Balances*. Paris: França, 1999. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org>>. Acesso em 12 fev 2010.
- Mazzilli, B.; Saueia, C.H.R. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. *Ambiente Construído*, v.1, n.2, p. 17-22, 1997.
- Mazzilli, B.; Palmiro V.; Saueia, C.; Nisti, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.49, p.113-122, 2000.
- Mrabet, T.; Kotti, M.M. Radioactivity in the phosphate field: actions undertaken by IMPHOS - Institut Mondial du Phosphate. *Proceedings of International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V)*. Seville, Spain, 19–22 March 2007. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2008.
- Pereira, S.C.C.; Calmanovici, C.E.; Cekinski, E.; Fabiani, M.A.; Ré, M.I.; Silveira, P.B.M.; Guardani, R.; Bonomi, A.M.J.L.F.; Urenha, L.C. Avaliação técnico-econômica das possibilidades de aproveitamento de fosfogesso. Anais do II Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. IBRAFOS. Uberaba, 1992.
- Potash Corp. 2009 Sustainability Report. Disponível em: <<http://www.potashcorp.com>>. Acesso em 12mar de 2010.
- Rajković, M.B.; Tašcović, D.V. Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls - Elements of a prefabricated house. *APTEF*, V.33, p. 71-92, 2002.
- Ribeiro, V.A.L.; Afonso, J.C.; Wildhagen, G.R.S.; Cunha, J.W.S.D. Extração líquido-líquido de urânio(VI) do colofanito de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico. *Química Nova*, V.31, no. 8, São Paulo, 2008.
- Rocha, M. Difusão do uso agrícola do fosfogesso. In: I Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. Anais. IBRAFOS, Brasília, 1985.
- Rutherford, P.M.; Dudas M.J.; Samek, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of the Total Environment*, V. 149, p. 1-38, 1994.
- Santos, A.J.G. Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb. Tese de Doutorado em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

- Santos, A.R. Análise termoeconômica do processo de transformação química do fosfogesso em torta carbonatada ou torta hidróxido. Dissertação Engenharia Mecânica Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 2001.
- Santos, R.V.; Vital, A.F.M.; Souto, J.S.; Sales, F.C.V.; Holanda, A.C.; Souto, P.C. Uso de gesso e fósforo em solo degradado cultivado com *Crotalaria*. SIRAD 2002 Belo Horizonte. 2002.
- Saueia, C.H.R. Caracterização radioquímica do fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 1998.
- Slack, A.V. Phosphoric Acid. Marcel Dekker, New York: USA, 1968.
- Tayibi, H.; Choura, M.; López, F.A.; Alguacil, F.J.; López-Delgado, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. Journal of Environmental Management, V. 90, p. 2377-2386, 2009.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, Subpart R, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/neshaps>>. Acesso em 23 abr de 2010.
- Wirsching, F. Gypsum. Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie. Weinheim, Verlag Chemie, 1978.
- Wissa, A.E.Z. Phosphogypsum disposal and the environment. Disponível em: <http://www.fipr.state.fl.us/pondwatercd/phosphogypsum_disposal.htm>. Acesso em 13 fev de 2010.