



## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE 20% DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO AO FOSFATO DE ALUMÍNIO LATERÍTICO PARA UTILIZAÇÃO COMO TERMOFOSFATO

SOUSA, M. S. C.<sup>1</sup>, CHOQUE FERNANDEZ, O. J.<sup>2</sup>, BRASIL, E.C.<sup>3</sup>, COSTA, W.F.S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal do Pará – Campus Belém. PPGEMAT. msilviacamara@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal do Pará – Campus Belém. ochoque.fernandez@gmail.com

<sup>3</sup>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. edilson.brasil@embrapa.br

<sup>4</sup>Instituto Federal do Pará – Campus Belém. matfernando13@gmail.com

### RESUMO

Escórias são produzidas em grande volume pela indústria e são amplamente disponíveis, porém pouco usadas. O uso de termofosfato obtido a partir da mistura de rocha fosfatada de alumínio e escória siderúrgica, pode representar uma importante alternativa para o aproveitamento desses resíduos e ser alternativo aos fertilizantes fosfatados tradicionais. Neste estudo foram caracterizados por difração de raios-X, amostras de fosfato de alumínio laterítico do depósito mineral de Sapucaia e produtos termofosfatos com adição de escória de alto-forno calcinados em 700 e 1100 °C a fim de verificar o comportamento das fases minerais nessas temperaturas e assim, identificar a melhor temperatura de calcinação para utilização do fosfato de alumínio com a adição de escória como fertilizante. O fosfato de alumínio está constituído por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), fases crandallita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e woodhouseita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) e a escória é amorfa. O termofosfato produzido a 700°C, apresentou compostos amorfos, exceto quartzo. Em 1100°C novas estruturas cristalinas de fosfatos de alumínio, fosfatos de alumínio e cálcio, fosfatos de alumínio ferro e cálcio e quartzo foram identificados. O termofosfato obtido a 700°C, pelo seu caráter amorfo sugere ser altamente reativo o que pode favorecer seu uso na agricultura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Escória, Termofosfato, Fosfato de Alumínio, Calcinação, Fertilizante.

### ABSTRACT

Slags are produced in large volume by industry and are widely available, but little used. The use of thermophosphate obtained from the mixture of aluminum phosphate rock and steel slag may represent an important alternative for the use of these residues and be an alternative to traditional phosphate fertilizers. In this study, lateritic aluminum phosphate samples from the Sapucaia mineral deposit and thermophosphates with blast-furnace slag calcined at 700 and 1100 °C were characterized by XRD in order to verify the behavior of the mineral phases in temperatures and thus to identify the best calcination temperature for the use of aluminum phosphate with the addition of slag as fertilizer. The aluminum phosphate consists of quartz ( $\text{SiO}_2$ ), crandallite phases ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and woodhouseite ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) and the slag is amorphous. The thermophosphate produced at 700°C showed amorphous compounds, except quartz. At 1100°C new crystalline structures of aluminum phosphates, aluminum and calcium phosphates, iron and calcium aluminum phosphates and quartz were identified. The thermophosphate obtained at 700°C, by its amorphous character suggests to be highly reactive which can favor its use in agriculture.

**KEYWORDS:** Slag, Thermophosphate, Aluminum Phosphate, Calcination, Fertilizer.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica brasileira produz ferro-gusa e aço e, como resíduo do processo, a escória, com propriedades corretivas da acidez do solo e fonte de alguns nutrientes (PRADO & FERNANDES, 2003). Essas escórias apresentam, geralmente, teores elevados de micronutrientes; entretanto, apesar do grande volume gerado pela indústria e de estarem disponíveis, são pouco comercializadas em nosso mercado (PRADO et al., 2002).

Segundo Nolla et al. (2003), os solos da Amazônia têm grande potencial de utilização para agricultura, apesar de apresentam elevada acidez e deficiência de nutrientes, como o Cálcio, Magnésio e Fósforo. Os solos do estado do Pará encontram-se inserido nesta realidade, pois apresentam na maior parte de seu território, solos com severas restrições quanto à produtividade das plantas em virtude, principalmente, da elevada acidez, necessitando de alto nível de utilização de fertilizantes e corretivos (GAMA et al. 2007).

Termofosfatos são fertilizantes resultantes do processamento térmico de rochas fosfáticas com ou sem a adição de outras matérias-primas minerais. Esse processamento tem por objetivo tornar o fósforo disponível para as plantas (LUZ, SAMPAIO, CASTILHOS & BEZERRA, 2010). Na forma mineral o fósforo não é disponível aos vegetais devendo sofrer alguma transformação química para poder ser usado como fertilizante. Esta transformação ocorre industrialmente por duas rotas processuais básicas, a saber: a via úmida e a via seca. Os processos por via úmida consistem no ataque da rocha por um ácido mineral forte (sulfúrico ou nítrico). Os processos por via seca consistem no tratamento térmico da rocha (CARVALHO, 2003).

O tratamento térmico utilizado na produção de termofosfato, é a calcinação, onde a substância quando submetida à ação do calor, mas sem fusão, tem o propósito de causar alguma mudança na sua constituição física ou química. Os objetivos da calcinação geralmente são: expulsar a água, presentes como umidade absorvida, como "água de cristalização", "água da constituição" ou como "água estrutural"; retirar outros componentes voláteis; e para oxidar uma parte ou a totalidade da substância. (LEONEL, 2011).

Um dos aspectos de maior relevância para a utilização do fosfato de alumínio de forma eficiente é a temperatura de calcinação. Enquanto, para os fosfatos apatíticos, a calcinação geralmente envolve temperaturas elevadas (em torno de 1000 °C), para fosfatos de alumínio, temperaturas menores, em torno de 300 a 600 °C são utilizadas (CÂMARA et al., 1984). Com o aquecimento, os minerais fosfáticos decompõem-se, perdendo água combinada e formando uma fase amorfa, a qual é solúvel em solução neutra de citrato de amônio (GUARDANI, 1987).

A utilização de escória na produção de termofosfato, já vem sendo utilizada pelas indústrias de fertilizantes, sendo que a maioria das fontes de fosfatos utilizada é de origem apatítica. O uso de termofosfato obtido a partir da mistura de rocha fosfatada de alumínio, originária do nordeste paraense e escória de siderurgia, pode representar uma importante alternativa para o aproveitamento de matérias-primas local, em regiões do Brasil com pouco acesso aos fertilizantes fosfatados tradicionais (BRASIL et al., 2017).

Neste estudo foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), amostras de fosfatos de alumínio laterítico do depósito mineral de Sapucaia (município de Bonito/PA) e seus produtos de calcinação, com adição de escória de alto-forno de uma usina de ferro-gusa de Marabá, calcinados nas temperaturas de 700 e 1100 °C, com o objetivo de verificar o



comportamento das fases minerais nas respectivas temperaturas de calcinação e assim, identificar a melhor temperatura de calcinação para utilização do fosfato de alumínio com a adição de escória como fertilizante. A mistura do fosfato de alumínio com adição de escória na proporção de 80-20, teve por base, experimentos feitos por Brasil et al. (2017), pois, ainda não se tem legislação de fertilizantes especificando o termofosfato com a adição de escória.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se 45 g de fosfato de alumínio com a adição de escória de alto-forno na proporção de 80% de fosfato de alumínio para 20% de escória (Figura 1a e 1b). As amostras foram finamente moídas em granulometria passante em peneira de 100 mesh e calcinadas nas temperaturas de 700 e 1100 °C. A secagem foi feita na estufa com circulação de ar SL-102 e a calcinação no forno mufla JUNG, modelo LF9613. Após as calcinações as amostras foram preparadas para a caracterização por DRX.



Figura 1(a). Fragmentos do minério fosfático. (b) Amostra da escória de alto-forno

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com as amostras ainda *in natura*, foram feitas as caracterizações por DRX das mesmas, com o objetivo de identificar as fases minerais presentes, antes da calcinação. Nos resultados das análises difratométricas, as fases identificadas no fosfato de alumínio foram o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), crandallita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e alguns traços de woodhouseita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) (Figura 2); e na escória verificou-se que sua composição é basicamente amorfa, como mostra o difratograma da Figura 3.

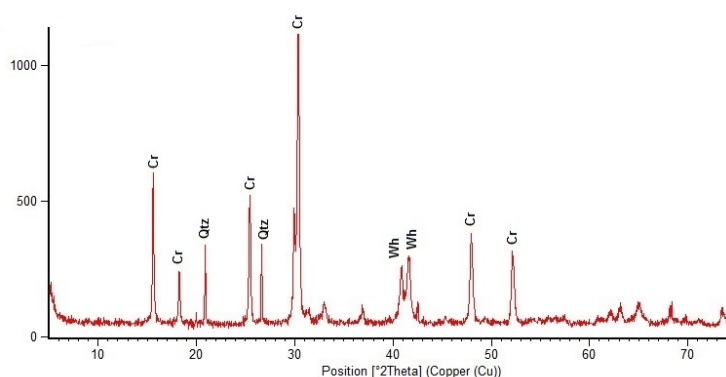


Figura 2. Difratograma de raios-X da amostra do fosfato de alumínio, *in natura*. Cr: crandallita; Qtz: quartzo; Wh: woodhouseita. PDF: 00-025-1457; 00-005-049; 00-004-0670, respectivamente

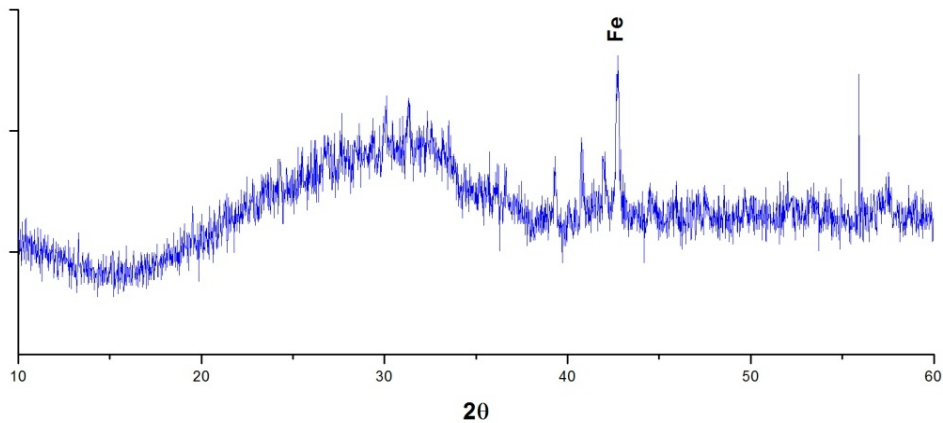


Figura 3. Difratoograma de raios-X da amostra da escória *in natura*.  
Fe: Ferro. PDF: 00-025-1408

Quando as amostras foram submetidas à calcinação, os termofosfatos resultantes da mistura do fosfato com a escória apresentaram os seguintes resultados: na temperatura de 700 °C o minério fica desestruturado, ou seja, praticamente amorfo, apresentando apenas alguns traços de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) (Figura 4); porém, quando a temperatura de calcinação é de 1100 °C, observa-se que o material voltou a recristalizar e as fases identificadas foram o fosfatos de alumínio e ferro ( $\text{Al}_{0,67}\text{Fe}_{0,35}(\text{PO}_4)$ ), fosfatos de cálcio e ferro ( $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)$ ) e o quartzo ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura 5).

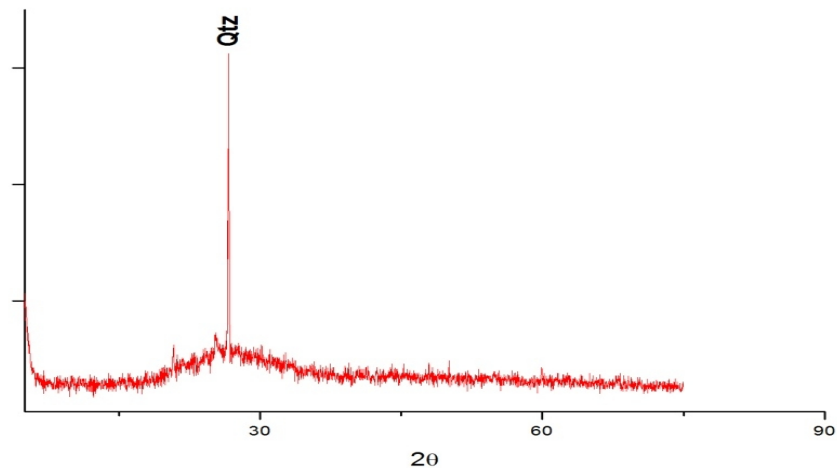


Figura 4. Difratoograma de raios X da amostra do Termofosfato de Alumínio com a adição de escória, após calcinação a 700 °C. Qz: quartzo. PDF: 03-065-0466.

Quanto a amostra calcinada a 1100 °C as fases cristalinas identificadas foram: fosfatos de alumínio e ferro ( $\text{Al}_{0,67}\text{Fe}_{0,35}(\text{PO}_4)$ ), fosfatos de cálcio e ferro ( $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)$ ), e quartzo ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura 5).

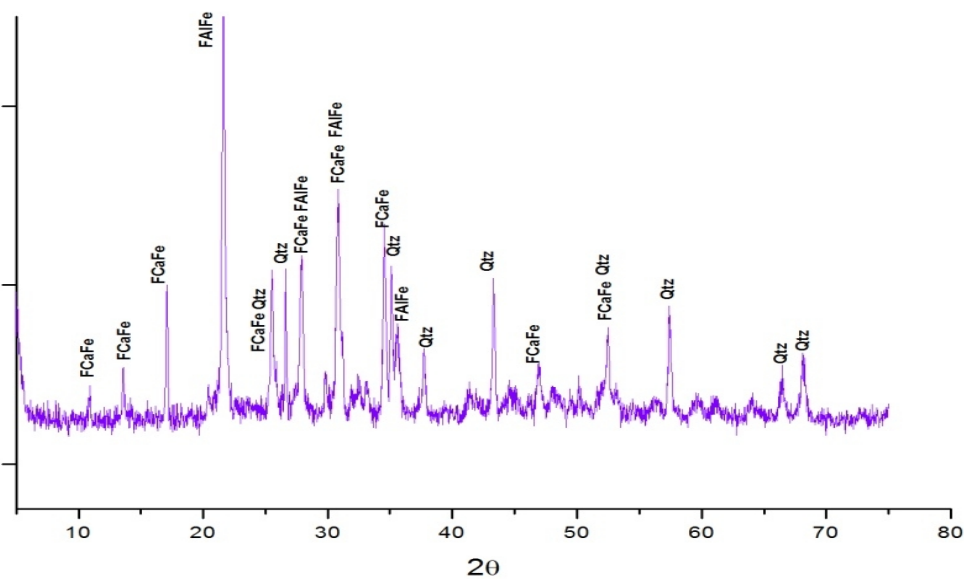


Figura 5. Difratoograma de raios-X da amostra do Termofosfato de Alumínio com a adição de escória, após calcinação a 1100 °C. FAlFe: Fosfato de Alumínio e Ferro; FCaFe : Fosfato de Cálcio e Ferro; Qtz: quartzo. PDF: 01-089-5599; 00-052-1700; 00-001-0649; 01-075-0782, respectivamente.

#### 4. CONCLUSÕES

Mineralogicamente o fosfato de alumínio está constituído principalmente pela fase crandallita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que são minerais considerados como uma das principais fontes de P em solos. Alguns traços de woodhouseita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), minerais encontrados em veios de quartzo, também estão presentes no mineral fosfático. A escória apresenta substâncias amorfas, com presença de grânulos de metal que sugere seja ferro-gusa.

O aquecimento da amostra na temperatura de 700 °C, resultou no desaparecimento quase que total das estruturas cristalinas presentes no fosfato *in natura*, restando apenas traços de quartzo. Com o aumento da temperatura para 1100 °C é observada a recristalização do material, onde novas estruturas cristalinas como fosfatos de alumínio, fosfatos de alumínio e cálcio, fosfatos de alumínio ferro e cálcio e quartzo são identificados.

As análises difratométricas do termofosfato de alumínio com adição de escória de alto-forno permitiu concluir que a calcinação à 700 °C apresenta solubilidade necessária para a utilização como fertilizante, ou seja, nesta temperatura os nutrientes estão disponíveis para serem absorvidos pelos vegetais.

## 5. REFERÊNCIAS

- Brasil, Edilson Carvalho et al. Eficiência de Termofosfatos de Alumínio com diferentes Temperaturas de Calcinação na Produção de Matéria Seca de Milho. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Belém, PA, 2017.
- Câmara, L. M. J. R.; Ribeiro, J.F.; Fernandes, M. S. Efeito da calcinação na eficiência de fosfatos de alumínio como fertilizante. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, v. 8, p. 345-347, 1984.
- Carvalho, C.E.; Galvão, L.C.R.; Reis, L.B.; Udaeta, M.E.M. Avaliação completa dos recursos para produção de termofosfato: uma aplicação do PIR. An. 3. Enc. Energ. Meio Rural. 2003.
- Gama, J. R.F.N.; CARVALHO, E.J.M.; RODRIGUES, T.E.; VALENTE, M.A. Solos do Estado do Pará, Recomendações de adubação e calagem para o estado do Pará, pag.19-29. EMBRAPA, 2007.
- Guardani, R. Transformação térmica e solubilidade de fosfatos de alumínio dos estados do Pará e Maranhão. Fertilizantes, v. 9, p.6-10, 1987.
- Leonel, C.M.L. Estudo do processo de calcinação como operação unitária adicional na pelotização de minérios de ferro com altos valores de PPC. Tese de doutorado, UFMG, Junho, 2011
- Luz, A. B.; Lápido-Loureiro, F. E.; Sampaio, J. A.; Castilhos, Z. C.; Bezerra, M. S. Agrominerais para o Brasil. 1ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 4. Rochas, Minerais e Rotas Tecnológicas para a Produção de Fertilizantes Alternativos.
- Nolla, A.; Korndörfer, G.H.; Ramos, L.A.; Silva T.R.B.; Silva, M.A.G. Potencialidade de reação de corretivos, fertilizantes e do gesso agrícola em um latossolo vermelho distroférrico típico. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v.2, n.1, p.136-143. 2013.
- Prado, R. M.; Corrêa, M. C. M.; Cintra, A. C. O.; Natale, W.; Silva, M. A. C. Liberação de micronutrientes de uma escória aplicada em um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com mudas de goiabeira (*Psidiumguajava* L.). Revista Brasileira de Fruticultura, v.24, p.536-542, 2002a
- Prado, F. M.; Fernandes, F. M.; Natale, W. Efeito residual da escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo na soqueira de cana-de-açúcar. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.27, p.287-296, 2003.