

FOSFOMINA, NOVO COMPÓSITO GERADO A PARTIR DE REJEITO DE FOSFOGESSO¹

Dryele Dante Sasso²
Marcilei Aparecida Guazelli da Silveira³
Gilberto José Pereira⁴

Resumo

Este trabalho propõe uma alternativa para o reaproveitamento do fosfogesso, elaborando um compósito que possa reduzir a radiação natural presente em sua composição. Foram sinterizadas amostras de fosfogesso, alumina e compósitos de 10% fosfogesso em matriz de alumina, ao qual denominamos como fosfomina 10%, elaboradas pelos processos de prensagem e *gelcasting*, em temperaturas de 900°C e 1.600°C. As amostras foram caracterizadas por técnicas de ERG, DRX, DSC, PG, MEV e AFM. Serão apresentados neste estudo os resultados preliminares dos compósitos obtidos.

Palavras-chave: Fosfogesso; Alumina; Radiação; Sinterização.

FOSFOMINA, NEW COMPOSITE GENERATED FROM A MATERIAL TENORM FOSFOMINA, A NEW CERAMIC COMPOSITE

Abstract

This paper proposes an alternative to the reuse of phosphogypsum, producing a composite that could reduce the natural radiation present in its composition. Phosphogypsum samples were sintered, alumina composites and 10% phosphogypsum in alumina matrix, which we call as fosfomina 10%, prepared by the processes of pressing and *gelcasting*, and temperatures of 900°C and 1,600°C. The samples were characterized by ERG techniques, XRD, DSC, PG, SEM and AFM. This study will be presented the preliminary results of the composites.

Key words: Phosphogypsum; Alumina; Radiation; Sintering.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluna de engenharia de materiais, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, São Paulo, SP, Brasil.

³ Dr^a em física, Prof^a. Dr^a. do Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Dr^o em materiais cerâmicos, Prof. Dr. do Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, São Paulo, SP, Brasil.

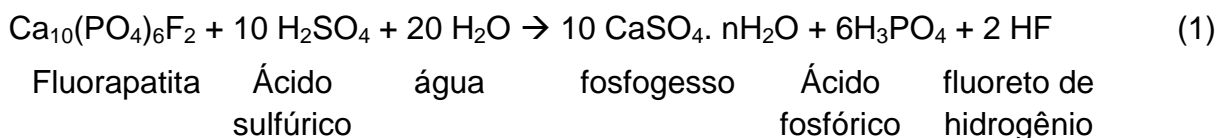
1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção de compósitos de alumina tem sido muito explorada, gerando materiais mais apropriados para aplicações específicas nas mais diversas áreas da engenharia. Isto se deve ao fato de que a alumina possui excelentes propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Somado a este fato, estudos estão sendo direcionados para prover novas aplicações para o rejeito fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), pois segundo a International Fertilizer Industry Association (IFA)⁽¹⁾ são produzidos cerca de 162 milhões de toneladas de fosfogesso por ano no mundo inteiro durante o processo de fabricação de fertilizantes fosfatados, e são geralmente estocados em aterros sanitários. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency - EPA) o classifica como "*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM), resíduo sólido que contém elementos radioativos de ocorrência natural,⁽²⁾ e quando utilizado em processos industriais, ocorre uma elevação da concentração desses elementos, e conseqüentemente, o aumento de seu risco para a vida humana, visto que se não for adequadamente tratado, pode emitir radiação gama para o meio ambiente.

Este trabalho tem o propósito de fazer uma análise exploratória de algumas composições de alumina e fosfogesso, de modo a buscar uma alternativa para o reaproveitamento do fosfogesso, que possivelmente será um compósito em matriz de alumina reforçado por fases intermediárias oriundas de reações em estado sólido do fosfogesso com alumina. Para atingir este objetivo, dados de caracterização de fases, radioatividade, densidade, observação microestrutural e calorimetria foram realizados em corpos de prova sinterizados, que foram conformados por prensagem uniaxial e *gelcasting*.

1.1 Fosfogesso

O fosfogesso presente na equação 1, é resultado do ataque da rocha fosfática com o ácido sulfúrico.



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

Segundo o Centro de Tecnologia Mineral,⁽³⁾ a Apatita, mineral que origina o fosfogesso, apresenta sistema cristalino hexagonal. O fosfogesso é composto não somente por sulfato de cálcio, mas também por 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, Cd, Sr, Hg, terras raras e radionuclídeos naturais das séries de decaimento do ^{232}U e ^{238}Th , presentes nas rochas fosfáticas.

Rochas são constituídas por diversos radionuclídeos, porém, na análise de radiação natural realizada neste trabalho, consideramos apenas os núcleos radioativos das séries de decaimento do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K , pois possuem meia-vida de centenas até bilhões de anos. Estes núcleos emitem raios-gama característicos com energias de 1764,5 keV, 2614,5 keV e 1460,8 keV, respectivamente.⁽⁴⁾ O Brasil não possui regulamentação específica para a atividade de radionuclídeos, no entanto, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency - EPA*)

permite a utilização do fosfogesso, quando este não ultrapassa o limite de 370 Bq/Kg, para utilização agrícola e civil.⁽⁵⁾

Por gerar custos às indústrias que o produzem, para seu descarte ou armazenamento nos aterros sanitários, e, por prejudicar o meio ambiente, diversos estudos vêm sendo realizados pelas próprias indústrias e também por universidades para o reaproveitamento deste rejeito.

Estudos já foram realizados sobre a utilização de fosfogesso como base e sub-base para pavimentação,⁽⁶⁾ a sua utilização na indústria civil,⁽⁷⁾ na fabricação de pré-moldados⁽⁸⁾ e na agricultura, como fonte de nutrientes e como condicionador de solo.⁽⁹⁾

Existem processos químicos no qual o fosfogesso pode ser utilizado, assim como o processo Merseburg para obtenção de sulfato de amônio,⁽¹⁰⁾ a produção de SO₂; a produção de S₂.⁽¹¹⁾

1.2 Alumina

Alumina é o nome que se dá ao óxido de Alumínio, Al₂O₃, e pode existir na fase de transição ou alfa. Ela possui boa resistência ao ataque químico, elevada dureza e resistente ao calor. Para este estudo foi utilizada alumina calcinada CT3000 (Almatis) produzida pelo processo Bayer, em fase alfa, que segundo Maida⁽¹²⁾ foi caracterizada com densidade de 3,97 g/cm³, ponto de fusão em aproximadamente 2050°C, área específica de 8,3 m²/g, sistema cristalino hexagonal romboédrico, distribuição granulométrica bimodal, possuindo dois picos, um em 0,35 µm e outro em 1,5 µm, e com alguns resíduos na faixa de 40 µm.

2 MATERIAIS E METODOS

Neste trabalho foi utilizado o fosfogesso fornecido pela Vale Fertilizantes S.A, proveniente do processo de fabricação do ácido fosfórico. O fosfogesso foi submetido a um processo de secagem durante 24 horas em estufa a uma temperatura de 100°C. Após retirar da estufa, o pó foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo, e posteriormente peneirado. O pó obtido foi utilizado nos ensaios de espectrometria de raios gama e DSC (Calorimetria exploratória diferencial).

2.1 Espectrometria de Raios Gama (ERG)

Para a aquisição de dados de radiação gama emitida foi utilizado o sistema de espectrometria de raios gama do Centro Universitário da FEI, onde foi feita a aquisição de dados, com detector de NaI(Tl), durante 8 horas. A análise foi feita utilizando um programa computacional específico para espectrometria gama. A radiação de fundo foi contabilizada no resultado final.

2.1.1 Cálculo da atividade

Para calcular a atividade dos radionuclídeos, utilizamos o método de comparação com amostras padrão dos três elementos estudados (⁴⁰K, ²³⁸U e ²³²Th), sendo essas amostras regulamentadas pelo *International Atomic Energy Institute* (IAEA).

2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado no equipamento *SETSYS Evolution 16 da SETARAM*, sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1450°C, utilizando-se atmosfera de ar sintético. Foi realizado DSC apenas para o pó de fosfogesso.

2.3 Preparo das Amostras para a Sinterização

2.3.1 Processamento cerâmico

Neste estudo considerou-se apenas o processo de prensagem e *gelcasting* sendo que, o processo de prensagem baseia-se em preencher um molde com pó granulado, e a partir da aplicação de força por meio de um punção, é imposta pressão sob o pó contido no molde, para que este adquira a forma do molde. O processo *gelcasting* consiste em adicionar ao pó cerâmico um monômero que formará uma cadeia polimérica e reterá as partículas cerâmicas em solução, pois serão envoltas pelas cadeias formadas, etapa a qual é designada de gelificação. Após isto, a peça é desmoldada e levada ao forno para sinterização. O pó utilizado para preparo das amostras para sinterização foi o mesmo do que foi obtido na preparação para as análises de ERG e DSC.

2.3.2 Prensagem

Antes de efetuar a prensagem, realizou-se um processo de homogeneização apenas para a mistura alumina-10% fosfogesso. Os pós foram prensados com 1 tonelada de pré-carga e posteriormente com 2 toneladas, com um tempo de carga de 15 segundos, gerando pastilhas com diâmetro de 8,5 mm e altura aproximada de 2 mm.

2.3.3 Gelcasting

As amostras preparadas por *gelcasting* foram produzidas com concentração de sólidos de 50% em volume. O polímero utilizado foi o MAM-MBAM. Utilizou-se 3 gramas de dispersante, 200 µl de catalisador e 100 µl de iniciador, gerando cilindros com diâmetros de 21,5 mm e altura aproximada de 25 mm.

2.3.4 Condições de sinterização

A sinterização da amostra de alumina, fosfogesso e fosfomina 10% foram realizadas a 1.600°C e 900°C, com 4 horas de patamar, todas ao ar. Porém, as amostras de fosfogesso para temperatura de 1.600°C não foram obtidas, visto que o ponto de início de fusão do fosfogesso previsto pelo DSC, é de 1.050°C. Todas as sinterizações foram feitas no forno Carbolite.

No decorrer do trabalho, as amostras são identificadas da seguinte maneira: Fosfogesso P900 (fosfogesso prensado e sinterizado a temperatura de 900°C).

2.4 Picnometria Gasosa

Foi realizado a análise de picnometria gasosa no equipamento digital *Micromeritics AccuPyc II340* em todas as amostras sinterizadas. Foram utilizados 30 purgas e 5 ciclos.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram recobertas com uma camada superficial de ouro com o equipamento *Scancoat Six da BOC Edwards*. Após o recobrimento, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura *CamScan 3200 LV da Cambridge* e a técnica de EDS foi realizada no *INCA x-act da Oxford Instruments* acoplado ao *CamScan CS3200 LV da Cambridge*.

2.6 Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação das fases formadas após a sinterização, utilizamos o equipamento *MAXima X XRD-7000 da Shimadzu*, utilizando os seguintes parâmetros: Tubo de cobre, voltagem de 30 kV, corrente 30 mA, medições constantes de 2° a 70°, em uma velocidade de 2° por minuto, com passo de 0,05°.

3 RESULTADOS

3.1 Espectrometria de Raios Gama (ERG)

Da análise de ERG as atividades de cada radionuclídeo estão apresentadas na Tabela 1. Obtivemos que o ^{40}K está abaixo do limite de detecção.

Tabela 1. Resultados obtidos na análise de espectrometria de raios gama

	Massa (Kg)	Área (m ²)	Atividade (Bq/Kg)
Fosfogesso			
^{238}U	0,1751	$(40,5\pm 2,4)10^2$	$176,7\pm 10,3$
^{232}Th	0,1751	$(37,1\pm 1,5)10^2$	$210,1\pm 8,4$
Fosfomina 10%			
^{238}U	0,0508	$(2,1\pm 1,4)10^2$	$31,5\pm 21,7$
^{232}Th	0,0508	$(2,6\pm 1,1)10^2$	$51,6\pm 22,1$

*ALD: Abaixo de Limite de Detecção. As amostras não apresentaram presença de ^{40}K .

Os espectros das amostras de fosfogesso e fosfomina estão apresentados na Figura 1.

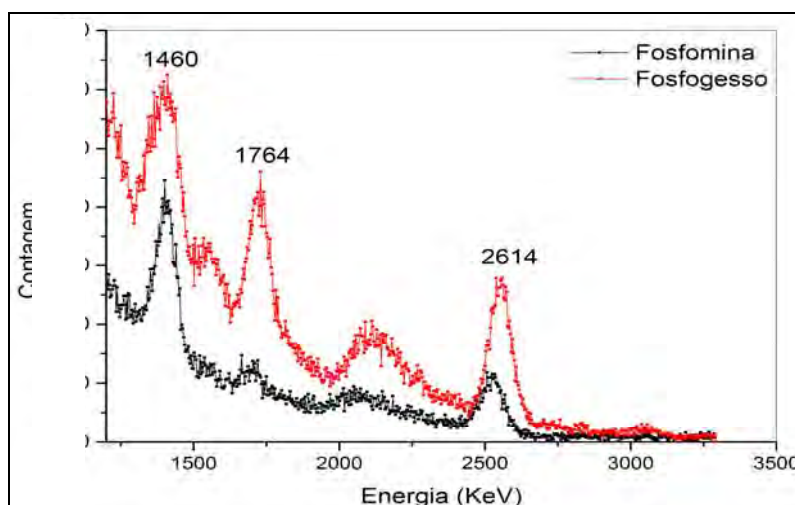


Figura 1. Espectro gerado na análise dos pós de fosfomina e fosfogesso, com tempo de obtenção de 8 horas.

3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O resultado obtido por esta técnica, para o fosfogesso, está apresentado na Figura 2.

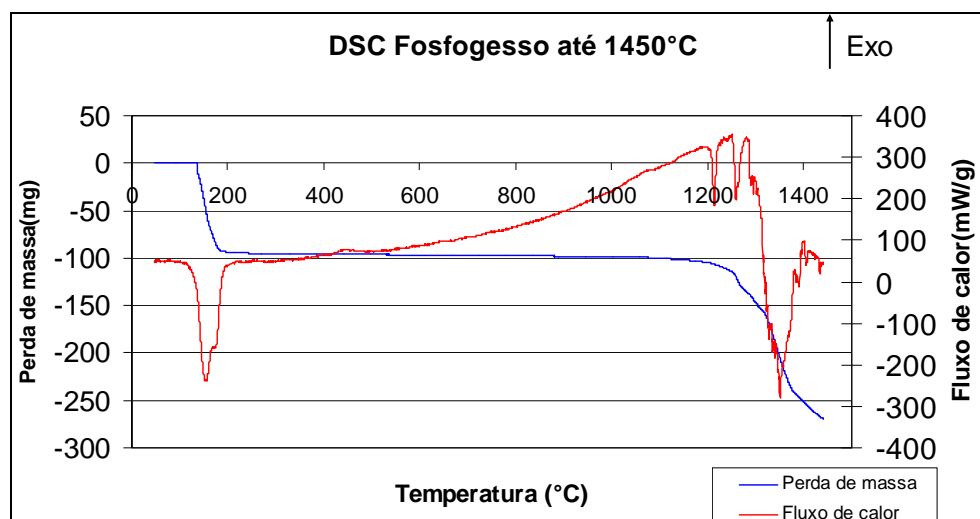


Figura 2. Gráfico gerado pelo ensaio de DSC para o Fosfogesso até a temperatura de 1.450°C.

3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise por AFM foi efetuada nas amostras de Alumina P1600 e G1600 e nas de Fosfomina P1600 e G1600. Porém, não se conseguiu obter uma varredura completa da amostra de Fosfomina 10% G1600, pois a mesma ficou extremamente rugosa.

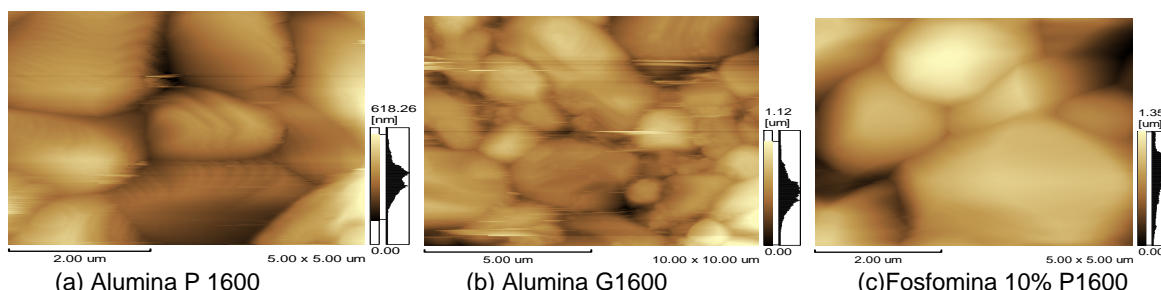


Figura 3. Imagem obtida por AFM das amostras de Alumina P1600 e G1600 e Fosfomina P1600.

3.4 Picnometria Gasosa

O equipamento de picnometria gasosa forneceu os dados de densidade das amostras e estão registrados na Tabela 2.

Tabela 2. Densidades fornecidas pela análise de picnometria gasosa para as amostras sinterizadas

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Amostra	Densidade (g/cm ³)	Amostra	Densidade (g/cm ³)
Fosfomina G1600	3,60±0,01				
Fosfomina P1600	3,50±0,01				
Fosfomina P900	3,60±0,02	Alumina G900	4,07±0,01	Fosfogesso P900	2,90±0,01
Fosfomina G900	3,90±0,01	Alumina G1600	3,90±0,01	Fosfogesso G900	3,01±0,01

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram analisadas no MEV as amostras de Alumina P1600 e G1600 e de Fosfomina 10% P1600 e G1600 e as imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 4 e 5.

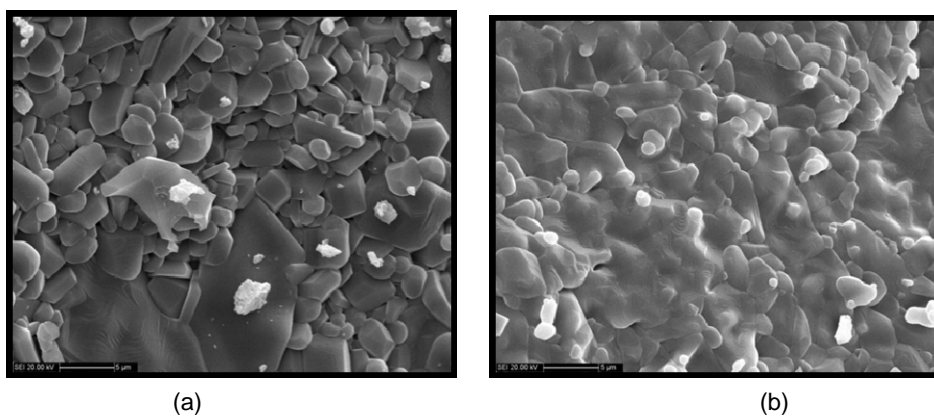


Figura 4. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas por prensagem. a) Fosfomina 10% P1600; b) Alumina P1600.

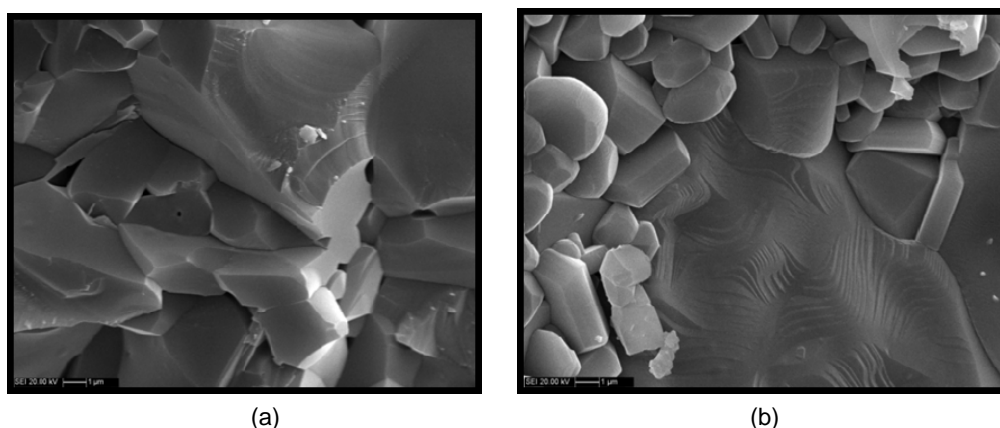


Figura 5. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas por prensagem. a) Alumina P1600; b) Fosfomina 10% P1600.

3.6 Difração de Raios-X

O difratograma obtido é apresentado na Figura 6, e comparado à base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

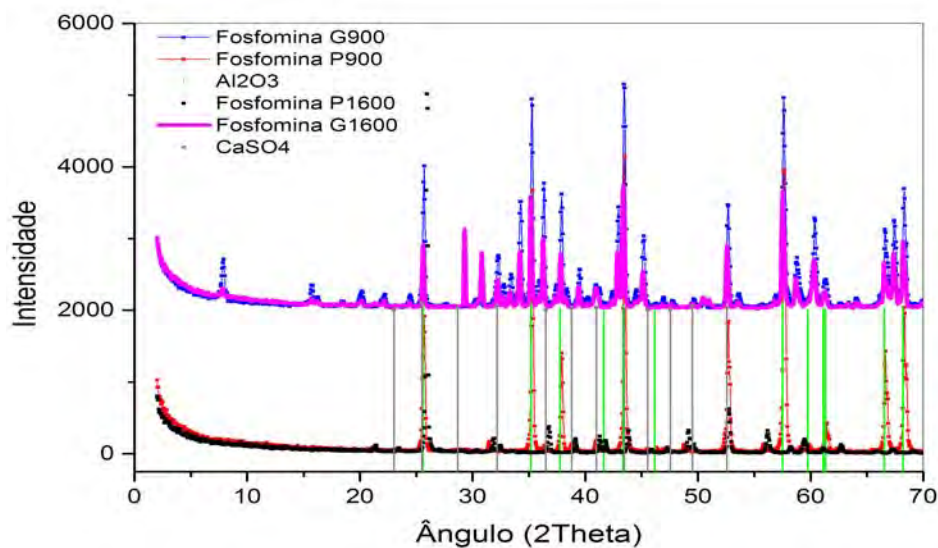


Figura 6. Gráfico obtido da análise por DRX de todas as amostras de fosfomina 10% sinterizadas, sendo os difratogramas da base ICDD representados por linhas verticais.

4 DISCUSSÃO

Com os resultados da espectrometria, constatou-se que na fosfomina 10%, tem-se uma atividade muito menor do que no fosfogesso, com uma redução de cerca de 80%, como esperado.

Pela análise do DSC apresentado na Figura 2, entre 200°C e 1.172°C não é caracterizado nenhum evento, com isto, estipulou-se que a temperatura média de 900°C seria uma boa indicação para sinterização do fosfogesso.

Comparando-se as Figuras 3a e 3c, do resultado da análise por AFM, conseguiu-se inferir que as partículas de alumina P1600 possuem formato mais arredondado que as partículas de Fosfomina P1600, indicando que provavelmente o fosfogesso na matriz de alumina, nas condições efetuadas, dificulta o estágio inicial da sinterização onde ocorre o arredondamento das partículas. Este fato possivelmente ocasionou o coalescimento das partículas, o que dificultou a densificação. De acordo com as Figuras 3a e 3b, a alumina G1600, possui partículas muito maiores, indicando que provavelmente o processo por gelcasting nessas condições obteve melhor sinterização.

As imagens apresentadas nas Figuras 4a e 4b indicam que a alumina P1600 apresentou melhor densificação do que a fosfomina 10% P1600, visto que existe uma melhor coesão entre as partículas. Na Figura 5a observa-se que na fratura, a alumina sofreu cisalhamento, confirmando o fato de que obteve maior coesão. De acordo com a Figura 5b, algumas partículas tiveram seu formato arredondado, porém não obtiveram a formação de pescoço, condizente com o observado pelo AFM e com o fato de que a fosfomina 10% P1600, sofreu um descolamento das partículas na fratura, e como não se observa o cisalhamento, confirma o fato de que as partículas não estavam suficientemente coesas.

Com o resultado da picnometria gasosa, verificou-se que as densidades dos materiais utilizados estão coerentes com a literatura visto que a alumina tem densidade de 3,98 g/cm³ e o fosfogesso de 2,96 g/cm³. A Fosfomina 10% G1600 apresentou densidade maior que a P1600, o que provavelmente indica uma melhor sinterização.

Indicações de uma nova fase são observadas nos difratogramas da figura 6. Nota-se, por exemplo, os picos em $2\theta=30,75^\circ$, $2\theta=67,49^\circ$ e $2\theta=7,83^\circ$ que só ocorrem nos compósitos de fosfomina elaborados por *gelcasting*. Por prensagem são observados os picos em $2\theta=62,77^\circ$ e $2\theta=56,2^\circ$.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados da espectrometria de raios gama, é possível reduzir a radiação presente no fosfogesso, elaborando o compósito alumina-10%fosfogesso. Os resultados indicam que o fosfogesso na matriz de alumina, nas condições efetuadas, dificulta o estágio inicial da sinterização onde ocorre o arredondamento das partículas em comparação com a sinterização da alumina e que também o tipo de processo escolhido, *gelcasting* ou prensagem, tem interferência sobre o resultado final. Pode-se sugerir pelos resultados obtidos até o momento, que ocorre a formação de uma nova fase nos compósitos de fosfomina 10%.

Agradecimentos

Agradeço aos professores Rodrigo Magnabosco, Daniela Caluscio e Eliane Chinaglia. Aos técnicos do laboratório de engenharia de materiais do Centro Universitário da FEI. Ao CNPq pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho e a todos os colegas de laboratório que me auxiliaram por diversas vezes.

REFERÊNCIAS

- 1 IFA. International Fertilizer Industry Association. Fertilizers and Raw Materials Supply and Supply/Demand Balances. Paris: França, 1999. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org>>. Acesso em: 17 jan 2013
- 2 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: 17 jan 2013
- 3 BRASIL. Ministério de Ciência e Tecnologia. Centro de Tecnologia Mineral. Agrominerais para o Brasil. Editores José Farias de Oliveira; Francisco Rego Chaves Fernandes; Zuleica C. Castilhos. Rio de Janeiro: CETEM; MCT, 2010. p.297, il. color.
- 4 UNSCEAR.: Sources and Effects of Ionizing Radiation. Exposures from natural radiation sources, New York, 2000.
- 5 MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.H.R. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. Ambiente Construído, v.1, n.2, p. 17 a 22, 1997.
- 6 ROSELY, C.R. Estudo laboratorial de misturas de fosfogesso, solo tropical e cal para fins de pavimentação. Dissertação de mestrado.Universidade federal de Goiás, 2009.
- 7 CANUT, M. M.C. Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção. 2006. Dissertação (Pós-Graduação)-UFMG, Minas Gerais, 2006.
- 8 ROSSETO, H. Método de processamento do fosfogesso em corpos de alta resistência mecânica. In: Desafios tecnológicos para o reaproveitamento do fosfogesso, 1., 2005. Belo Horizonte. Anais eletrônicos. Belo Horizonte: UFMG, 2005. Disponível em: <<http://www.fosfogesso.eng.ufmg.br>>. Acesso em: 17 jan 2013
- 9 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.

- 10 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.
- 11 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. In: Anais do II Seminário sobre o Uso do Fosfogesso na Agricultura. IBRAFOS. Uberaba, 1992.
- 12 MAIDA, P. C. Conformação fluida dos elementos de um trocador de calor de alumina. Trabalho de final de curso. Centro universitário da FEI, 2012.