



ESTUDO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE ARDÓSIA COMO FONTE DE MAGNÉSIO PARA SÍNTESE DE FERTILIZANTES MINERAIS

K. C. F. ABREU¹, F. A. MOREIRA², A. P. L. PAIVA³ e K. S. SANTANA⁴

¹ UNIFEMM – Centro Universitário de Sete Lagoas – Engenharia Ambiental

² Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química

³ UNIFEMM – Centro Universitário de Sete Lagoas – Engenharia Química

⁴ UNIFEMM – Centro Universitário de Sete Lagoas – Engenharia Química E-mail
para contato: fernando.moreira@unifemm.edu.br

RESUMO – Ardósias são rochas de derivação sedimentar e granulação fina, fracamente metamorfizadas muito utilizadas em revestimentos e construção civil. O Brasil destaca-se como centro produtor de ardósia, sobretudo em Minas Gerais. Um dos principais desafios desta atividade mineral está relacionado a grande geração de resíduos de ardósia, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias alternativas para minimizar o passivo ambiental e permitir o aproveitamento deste resíduo em setores de alto impacto na economia local. A agricultura é um dos principais destaques da economia brasileira e, para atender a atual demanda de alimentos, são necessárias grandes quantidades de nutrientes para a elevada demanda do sol. O fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (MAP) é um fertilizante mineral composto pelos íons amônio, fosfato e magnésio, tendo por isso ampla aplicação na agricultura. Como a ardósia possui em sua composição cerca de 2% de magnésio, o presente estudo tem por objetivo avaliar a viabilidade técnica de síntese do MAP utilizando o resíduo de diferentes tipos de ardósia como fonte de magnésio. Os resultados indicaram que a reação apresentou eficiência média de 20% na síntese do MAP, o que possibilita uma redução de 18% em massa no passivo ambiental deste resíduo. Contudo, faz-se necessário aprofundar os estudos afim de reduzir os custos de extração do magnésio permitindo assim a aplicação do processo em escala real.

1. INTRODUÇÃO

Ardósias são rochas de derivação sedimentar de granulação fina, fracamente metamorfizadas, que desenvolvem planos preferenciais de partição (delaminação) correspondentes à denominada “clivagem ardosiana”. (CHIODI FILHO et al., 2003). A ardósia possui tonalidade variada: preto, cinza escuro, ferrugem, verde e vermelha. Tais tonalidades devem se às diferenças de percentual de constituintes, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Composição química média tipicamente encontrada em Minas Gerais.

Ardósias				
	Preta	Cinza	Verde	Vinho
SiO₂	60,95	62,85	64,45	61,20
Al₂O₃	15,97	15,47	15,40	16,60
Fe₂O₃	1,80	1,86	2,30	4,50
MgO	3,07	2,82	2,65	2,70

A demanda atual por fertilizantes na agricultura brasileira é elevada, visto que esta atividade tem grande importância na economia do país.

O fosfato de amônio e magnésio hexahidratado (MAP) de fórmula $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é um fertilizante mineral que possui em sua composição cerca de 10% de magnésio, 6% de nitrogênio e 13% de fósforo, macro nutrientes essenciais para as principais culturas agrícolas no país. É obtido por meio de precipitação química de dos íons PO_4^{3-} , Mg^{2+} e NH_4^+ , em proporções equimolares, conforme representado na equação 1 (MOREIRA, 2009):

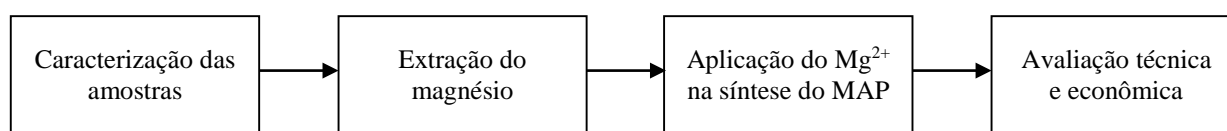


Em função do alto valor agregado deste fertilizante, vários estudos tem sido realizados para o desenvolvimento de fontes alternativas para a síntese do MAP. Como na composição química dos principais tipos de ardósia há cerca de 2% de magnésio, o presente estudo visa avaliar a viabilidade técnica de síntese do MAP a partir da extração dos íons magnésio presente nos resíduos de ardósia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo, desenvolvido em escala de laboratório, foi realizado utilizando quatro tipos de ardósia, com as colorações cinza, verde, vinho e preta. A Figura 1 apresenta o fluxograma com as etapas da pesquisa:

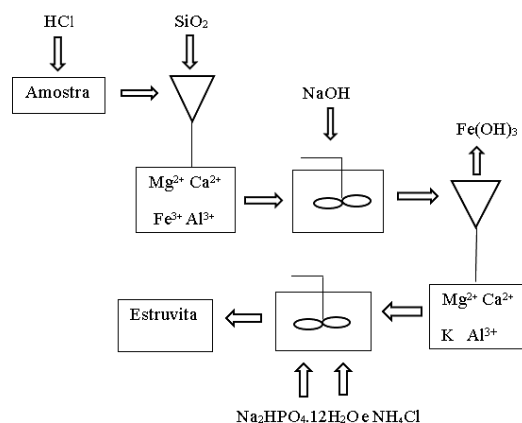
Figura 1 – Fluxograma geral da pesquisa



Caracterização das amostras: a composição química das amostras de ardósia foi caracterizadas por fluorescência de Raios-X, utilizando o equipamento EDX-720.

Extração do magnésio: os íons magnésio presente nas amostras foram extraídos por solubilização com ácido clorídrico. As etapas estão apresentadas na Figura 2:

Figura 2 – Extração do magnésio das amostras de ardósia



Aplicação do Mg^{2+} na síntese do MAP: o MAP foi sintetizado aplicando a proporção estequiométrica de $NH_4^+ : Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ de 1,7:1:1,7 a qual se obtém o rendimento de 99%, conforme Moreira (2009). Os resíduos foram quantificados de forma a obter 1 g de magnésio em solução, sendo que a variação das massas deve-se à diferença de concentração deste elemento em cada amostra.

Avaliação técnica e econômica: a viabilidade econômica foi realizada a partir do consumo médio dos reagentes para extração e purificação do magnésio presente em cada tipo de ardósia. O valor dos reagentes de padrão analítico foram referência para o cálculo do custo de síntese do MAP (R\$/kg).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras

As amostras dos resíduos de ardósia foram caracterizadas por fluorescência de Raios X, estando os valores dos principais constituintes descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado da composição química das amostras dos resíduos de ardósia por Fluorescência de Raios – X

Elemento	Ardósia			
	Cinza	Preta	Verde	Vinho
Si (%)	49,294	46,760	47,088	50,247
Fe (%)	17,701	17,637	16,634	17,099
Al (%)	16,657	18,519	19,618	16,857
K (%)	8,144	9,940	11,514	9,631
Ca (%)	4,315	2,226	0,908	1,920
Mg (%)	1,673	1,827	1,955	1,554



Para a obtenção do MAP, além da concentração de magnésio, deve-se avaliar também as concentrações de sílica e ferro, uma vez que estes serão resíduos (na forma de SiO_2 e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, respectivamente) decorrentes do processo de extração. Como o objetivo do estudo é minimizar o passivo ambiental existente dos resíduos de ardósia e o reaproveitamento deste como fonte alternativa de magnésio para precipitação do MAP, a amostra ideal para o desenvolvimento do processo deve e possuir o maior teor desse elemento em sua constituição e a menor concentração de sílica e ferro.

3.2. Extração de magnésio

Para a aplicação do resíduo de ardósia na precipitação do MAP foi necessário promover a remoção das principais impurezas, sendo elas, sílica e ferro. A Tabela 3 apresenta os valores de consumo de reagentes e geração de resíduo originados deste beneficiamento em escala de laboratório:

Tabela 3 - Consumo de reagentes e geração de resíduos na remoção de sílica e ferro

Resíduo	V [NaOH] (mL)	V [HCl] (mL)	M [SiO_2] (g)	M [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] (g)	M [Total de resíduos] (g)
Ardósia Cinza	70	50	29,46	20,22	49,68
Ardósia Preta	60	50	25,59	18,44	44,04
Ardósia Verde	80	50	24,08	16,26	40,34
Ardósia Vinho	80	50	32,33	21,02	53,36

O beneficiamento da ardósia verde gerou a menor quantidade de passivo, com um aproveitamento aproximado de 21% do material. As ardósias cinza e preta apresentaram os valores de 16% e 19%, respectivamente do total extraído que não se tornaria resíduo. Quanto aos resíduos gerados na retirada das impurezas, é necessário que haja sua classificação de acordo com ABNT NBR 10.004/2004, pois suas características podem ter sido modificadas por durante os processos químicos.

3.3. Aplicação do Mg^{2+} na síntese do MAP

A solução resultante da purificação das amostras de ardósia foi aplicada na precipitação do MAP, sendo as massas obtidas e o rendimento da reação registrado na Tabela 4. Vale destacar que a massa de MAP sintetizada foi determinada por método gravimétrico:

Tabela 4 – Rendimento da massa de MAP produzida

Resíduo	M [Teórica] (g)	M [Real] (g)	Rendimento (%)
Ardósia Cinza	10,2083	2,0353	19,93
Ardósia Preta	10,2083	1,8126	17,75
Ardósia Verde	10,2083	1,2062	11,81
Ardósia Vinho	10,2083	1,1529	11,29



A massa teórica de MAP formada na precipitação com uso de reagentes puro seria de 10,2083 g. Com aplicação de resíduos de ardósia como fonte de magnésio nesse processo a reação chegou próximo a 20% de rendimento, sendo o maior da ardósia cinza (19,93%), porém, em se tratando de resíduos, é a ardósia que possui menor reaproveitamento de material extraído em relação às demais. Essa perda de rendimento pode ser explicada pela perda de material durante o processamento do resíduo.

3.4. Avaliação técnica e econômica

A partir dos resultados de laboratório foram determinados os custos de consumo de reagentes e a geração de passivo ambiental para produção do MAP considerando os rendimentos obtidos em cada tipo de resíduo. Para avaliação econômica foram analisados os custos dos reagentes utilizados no processo proposto em escala real, sempre considerando a extração de 1 kg de magnésio, indicado na Tabela 5. De acordo com os resultados obtidos, para remoção das impurezas de sílica e ferro em resíduos de ardósia para a precipitação de estruvita, o custo médio de reagentes para o processo é de R\$ 2614,53 por quilo de magnésio extraído, valor elevado devido à concentração desses elementos na composição das ardósias.

Tabela 5- Custo de reagentes para remoção de impurezas na extração de 1 kg de magnésio dos resíduos de ardósia

Resíduo		Reagentes						
		HCl			NaOH			Custo total de reagentes (R\$/kg)
Ardósia	Massa (kg)	Volume (L)	Custo (R\$ / L)	Custo Total (R\$)	Massa (kg)	Custo (R\$ / kg)	Custo Total (R\$)	
Cinza	59,7729	50,00	45,00	2250,00	16,8	20,95	351,96	2601,96
Preta	54,7345	50,00		2250,00	14,4		301,68	2551,68
Verde	51,1509	50,00		2250,00	19,2		402,24	2652,24
Vinho	64,3501	50,00		2250,00	19,2		402,24	2652,24

A partir das massas de reagentes, foram estimados os custos da precipitação do MAP, baseado na massa real obtida em escala de laboratório do produto final, cujos os valores estão apresentados na Tabela 6. Conforme verificado, o custo total da formação do MAP ao utilizar resíduos de ardósia é cerca de 2 vezes superior ao custo utilizando o cloreto de magnésio, evidenciando a necessidade de mais estudos para viabilizar a técnica. É importante salientar que na estimativa dos custos, não foi considerado a moagem dos resíduos de ardósia, o que poderia encarecer mais o processo, em contrapartida, também não foram levantadas as despesas com a destinação desses resíduos para a pilha de rejeitos.



Tabela 6 - Estimativa de custos para formação do MAP

Fonte de Mg^{2+}			Fonte de PO_4^{3-}		Fonte de NH_4^+		Custo total (R\$)
Reagentes	Custo (R\$/ kg)	Custo Total (R\$)	Custo (R\$/ kg)	Custo total (R\$)	Custo (R\$/ kg)	Custo total (R\$)	
Ardósia Cinza	-	2601,96	60,00	1521,92	40,00	151,55	4275,43
Ardósia Preta	-	2551,68					4225,15
Ardósia Verde	-	2652,24					4325,71
Ardósia Vinho	-	2652,24					4325,71
$MgCl_2$	31,00	122,71					1796,18

4. CONCLUSÃO

De acordo com as análises de fluorescência de Raios-X, os resíduos da ardósia verde são mais apropriados para a aplicação na precipitação da estruvita, pois apresentaram maior teor de magnésio e menor quantidade de impureza em sua constituição.

Nos ensaios de laboratório, o beneficiamento da ardósia verde gerou a menor quantidade de passivo em relação aos demais tipos de ardósia com um aproveitamento aproximado de 21% do material, porém, ao tratar de reaproveitamento de resíduos, cerca de 18% de passivo deixaria de ser destinado aos depósitos de rejeito, além da redução de extração de matéria prima.

O grande ganho do estudo é a proposta de reaproveitamento de resíduos de ardósia que atualmente causam impactos negativos ao meio ambiente por sua disposição, e por possuírem poucas técnicas de minimização de seu passivo. Além disso, há a economia de matéria prima para a fabricação dos reagentes, que são fontes esgotáveis. Contudo, é considerada como uma técnica nova, parte daí, a necessidade de estudos para aprimorar o processo, para que, de fato, ele possa ser empregado em escala real.

5. REFERÊNCIAS

- CHIODI FILHO, Cid.; RODRIGUES, Eleno P.; ARTUR, Antônio C.; Ardósias de Minas Gerais, Brasil: características geológicas, petrográficas e químicas. *Geociências*, São Paulo, UNESP, v. 22, n. 2, p. 119-127, 2003.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). Gestão de passivos ambientais na mineração: plano de ação para a sustentabilidade do setor de rochas ornamentais – ardósia. Papagaios Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2010. 83p. (Projeto Associado 4174).
- MOREIRA, Fernando A. *Remoção de amônia de lixiviado de aterro sanitário como estruvita*. 2009. 70p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.