UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA,
MICROMORFOLÓGICA E GEOQUÍMICA DA FASE
FOSFÁTICA DE COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS
OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT**

Camila Maria Passos

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, MICROMORFOLÓGICA E
GEOQUÍMICA DA FASE FOSFÁTICA DE COMPOSTOS ORGANO-
FOSFATADOS OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT**

CAMILA MARIA PASSOS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Motta de Toledo

Examinadores: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

Prof. Dr. Luís Ignácio Prochnow

Three handwritten signatures in blue ink, each written on a horizontal line. The first signature is for Maria Cristina Motta de Toledo, the second for Arthur Pinto Chaves, and the third for Luís Ignácio Prochnow.

SÃO PAULO
2005

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900016162

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA,
MICROMORFOLÓGICA E GEOQUÍMICA DA FASE
FOSFÁTICA DE COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS
OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT**

Camila Maria Passos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**SÃO PAULO
2005**

AGRADECIMENTOS

À Profª Maria Cristina Motta de Toledo pela orientação, dedicação e principalmente pela amizade e paciência durante estes quase quatro anos de ensinamentos.

À Verônica Gabriel dos Santos que me permitiu bagunçar (mais uma vez) durante dois anos uma parte de sua sala.

Ao Flávio Machado de Souza Carvalho pela ajuda nas análises difratométricas realizadas no IGc-USP.

Ao Marcos Mansueto pela ajuda nas análises de microsonda eletrônica realizadas no IGc-USP.

Ao Prof. Ian McReath pelo auxílio durante as problemáticas análises na catodoluminescência.

À Viviane Carillo Ferrari pelas ajudas na parte de computação e em quase todas as técnicas sempre que alguma dúvida tirava o sono.

Ao Eros e à Aline que firmemente estiveram comigo durante as análises de solubilidade do P na ESALQ, em Piracicaba.

Ao Prof. Luís Ignácio Prochnow pelos ensinamentos em relação ao P.

Ao Sérgio Luís de Jesus do NUPEGEL de Piracicaba que me ajudou com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Jivaldo do Instituto de Química da USP pelas análises de absorção no infravermelho.

Ao Carlos Alberto Ikeda Oba pelas dúvidas tiradas e pelo fornecimento das amostras.

Aos colegas, professores e funcionários do IGc-USP que foram fundamentais durante toda graduação e pós-graduação.

À minha família (Bianca, Isabel, Leda, Raquel e André) e especialmente aos meus pais (Sueli e Walter) pelo carinho e dedicação, principalmente nas etapas finais em que estive mais ausente do que nunca.

Ao meu avô (Pedro) que ficaria muito orgulhoso se aqui presente.

Por fim à Fapesp, pelo apoio deste projeto através do processo 02/10987-2

Muito obrigada a todos!

Camila

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DA PESQUISA	1
2. MÉTODO	3
2.1 ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS DOS GRÃOS AO MICROSCÓPIO ÓPTICO (MO)	3
2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	3
2.3 ANÁLISES QUÍMICAS MICROLOCALIZADAS POR MICROSSONDA ELETRÔNICA (ME)	3
2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)	4
2.5 ANÁLISES DE SOLUBILIDADE DO P	4
2.6 ANÁLISES TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA	5
2.7 CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)	5
2.8 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (EIV)	5
3. ÁREAS DE ESTUDO E MATERIAIS	6
3.1 INTRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	6
3.2 JACUPIRANGA-SP	7
3.3 CATALÃO-MG	8
3.4 PATOS DE MINAS-MG	9
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1. O P NA LITOSFERA, HIDROSFERA E BIOSFERA E SUAS TRANSFORMAÇÕES NO SOLO	10
1.1 INTRODUÇÃO	10
1.2 P NAS ÁGUAS DE RIOS E LAGOS	11
1.3 P NOS OCEANOS E DEPÓSITOS ASSOCIADOS	11
1.4 CONCENTRAÇÃO DE P EM ROCHAS ÍGNEAS, METAMÓRFICAS E SEDIMENTARES	12
1.4.1 <i>Principais minerais fosfáticos presentes nas rochas</i>	13
1.5 CICLO DO P NO SOLO	14
1.5.1 <i>P inorgânico na solução do solo</i>	15
1.5.1.1 Solubilidade dos minerais primários e secundários de P	16
1.5.1.2 Reações do P inorgânico do solo (adsorção e precipitação)	17
1.5.1.3 Química das reações de adsorção de P	19
1.6 P ORGÂNICO DO SOLO	20
1.7. IMPORTÂNCIA DO P COMO NUTRIENTE PARA AS PLANTAS	21
1.8 CONSIDERAÇÕES FINAS SOBRE O P	22
2. FERTILIZANTES CONVENCIONAIS E PROCESSO HUMIFERT	23
2.1 MINERAIS FOSFÁTICOS E FERTILIZANTES: PROBLEMAS ASSOCIADOS	23
2.2 PRINCIPAIS TIPOS DE FERTILIZANTES FOSFATADOS	25
2.2.1 <i>Fertilizantes fosfatados produzidos por via térmica</i>	26
2.2.2 <i>Fertilizantes fosfatados produzidos por ataque sulfúrico - função do ácido fosfórico</i>	26
2.2.2.1 Superfosfato Simples	27
2.2.2.2 Superfosfato Triplo	29
2.2.2.3 Fosfatos de Amônio	29
2.2.3 <i>Fertilizantes fosfatados produzidos por ataque nítrico</i>	30
2.3 OS TRATAMENTOS POR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	31
2.3.1 <i>Processo Humifert</i>	31
2.3.1.1 Descrição do equipamento	33
2.3.1.2 Química do processo	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
1. JACUPIRANGA-SP	37
1.1 AMOSTRAS M1-P1 (JACUPIRANGA)	37
CATALÃO I-GO	54
2.1 AMOSTRAS M2-P2 (AUSINA)	54

2.2 AMOSTRAS M3-P3 (CRMINA)	56
2.3 AMOSTRAS SÍLICO-CARBONATADAS	57
2.3.1 Amostras M4-P4 (SCPOBRE)	57
2.3.2 Amostras M5-P5 (SCRICA)	69
2.4 REJEITOS DAS ETAPAS DE FLOTAÇÃO DA USINA	71
2.4.1 Amostras M6-P6 (RFG)	71
2.4.2 Amostras M7-P7 (RFF)	79
2.4.3 Amostras M8-P8 (RULTRAF)	89
3. PATOS DE MINAS-MG	91
3.1 AMOSTRAS M9-P9 (PM-MIN)	91
3.2 AMOSTRAS M10-P10 (PM-CG)	105
3.3 AMOSTRAS M11-P11 (PM-CF)	108
4. ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DO P	116
5. ANÁLISES TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA	121
6. CATODOLUMINESCÊNCIA	128
7. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRA-VERMELHO	130
8. CORRELAÇÃO COM OS ENSAIOS AGRONÔMICOS	134
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	138
BIBLIOGRAFIA	143
ANEXO 1	146
ANEXO 2	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa com a localização dos depósitos nos quais as amostras foram coletadas (Rodrigues & Lima 1984).	8
Figura 2: Ciclo do P no solo, modificado de Havlin et al. (1999).	14
Figura 3: Influência do pH na distribuição de espécies de ortofosfato em solução.	15
Figura 4: Solubilidade dos minerais fosfáticos de Ca, Al e Fe nos solos (Lindsay 1979 apud Havlin et al. 1999).	17
Figura 5: Efeito do pH do solo nas reações de adsorção e precipitação do P (Stevenson 1986).	18
Figura 6: Mecanismo de adsorção do P na superfície de óxidos de Fe/Al (Havlin et al. 1999).	19
Figura 7: Elementos químicos considerados nutrientes para as plantas.	22
Figura 8: Esquema do processo de fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil (modificado de Oba 2000).	25
Figura 9: Principais partes do equipamento para produção de fertilizantes organo-fosfatado (1:forno, 2: recipiente oxidante e 3: reator).	33
Figura 10: Difratoogramas de raios-X de M1 com apatita (Ap), carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e flogopita (Phl) e de P1 onde, além dos minerais citados, também há quartzo.	37
Figura 11: Apatita (grau 0) e mica em meio a material essencialmente carbonático (M1) (NC).	38
Figura 12: Grão oval de apatita, comum no minério fosfático de Jacupiranga (NC)(M1).	38
Figura 13: Detalhe ao MEV das fraturas (grau 2) do grão oval (M1).	38
Figura 14: Aglomerado de apatita (Ap) e carbonato (Carb) junto a cristais maiores de apatita (M1).	39
Figura 15: Detalhe das fraturas da apatita (grau 2) (M1).	39
Figura 16: Carbonato em meio a material carbonático e micáceo fino (NC) (M1).	39
Figura 17: Carbonato com clivagem evidente (M1).	39
Figura 18: Grãos de apatita (branco), junto a grãos de carbonato (cinza) (M1).	40
Figura 19: Grão de apatita alterado (grau 3) (P1).	40
Figura 20: Grão de apatita alterado (grau 3) (P1).	40
Figura 21: Apatita alterada (grau 2) com textura homogênea (M1).	41
Figura 22: Apatita alterada (grau 3), com textura esponjosa, cinza, de composição não-apatítica e vazios (P1).	41
Figura 23: Apatita com fraturas abertas e fechadas (grau 3) e textura esponjosa (cinza escuro) de composição predominantemente aluminosa.	42
Figura 24: Grão de apatita de grau 3 de alteração com textura esponjosa de composição predominantemente aluminosa (espectros 2, 3 e 4). Espectro EDS (1) na matéria orgânica (P1).	43
Figura 25: Grão de apatita fraturado (grau 3) com porções (cinza escuro) de textura e composição não-apatítica.	44
Figura 26: Apatita atacada de P1. O círculo indica pequenos fragmentos de apatita em meio ao material aluminoso (grau 3).	44
Figura 27: Grãos de apatita alterados (grau 3) junto à matéria orgânica (NP) (P1).	45
Figura 28: Grãos alterados (grau 3) de apatita em meio à matéria orgânica e a grãos menores de carbonato e apatita (P1).	45
Figura 29: Região de P1 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas de distribuição dos elementos encontrados (P, Ca, Si e Al).	47
Figura 30: Relação entre o total das análises do par M1-P1 nos pontos sãos.	49
Figura 31: Variação do total de todas as análises no par M1-P1.	49

Figura 32: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M1-P1 em relação ao total das análises. _____	49
Figura 33: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todas as análises do par M1-P1. _____	49
Figura 34: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados de P1 em relação ao total das análises. _____	50
Figura 35: Gráfico dos pontos alterados de P1 com razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ distante de 1,32. _____	50
Figura 36: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M1-P1. _____	50
Figura 37: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos e alterados do par M1-P1. _____	50
Figura 38: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M1-P1. _____	51
Figura 39: Difratogramas de raios-X de M2 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e de P2 com quartzo, goethita e apatita. _____	54
Figura 40: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M2-P2. _____	55
Figura 41: Difratogramas de raios-X de M3, com quartzo (Qtz), goethita (Gt), apatita (Ap) e calcita (Cal), e de P3 com quartzo, goethita e apatita. _____	56
Figura 42: Opacos e quartzo em meio a material ferruginoso fino (M3). _____	56
Figura 43: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M3-P3. _____	57
Figura 44: Difratogramas de raios-X de M4 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P4 com quartzo, argilomineral 2:1, apatita e dolomita. _____	58
Figura 45: Apatita típica de M4 com textura e composição homogêneas e fraturas abertas e fechadas (grau 2). _____	59
Figura 46: Apatita, carbonato, argilomineral 2:1 (Vrm) e Fe (M4). _____	59
Figura 47: Grão de apatita alterado com textura homogênea e poucos vazios (grau 2) (M4). _____	59
Figura 48: Grãos de apatita (grau 2) intimamente associados com dolomita (Dol) e argilomineral 2:1(Vrm) (M4). _____	59
Figura 49: Grão de apatita fraturado (grau 2) associado ao argilomineral 2:1 (M4). _____	60
Figura 50: Grãos de apatita com fraturas abertas e fechadas e poucos vazios em seu interior (grau 2) (M4). _____	60
Figura 51: Grão alterado (grau 3) de apatita junto com argilomineral 2:1 e matéria orgânica (P4). _____	60
Figura 52: Apatita alterada (grau 3) (P4). _____	61
Figura 53: Apatita alterada (grau 3) (P4). _____	61
Figura 54: Apatita alterada (grau 3) (mesmo grão da figura 51) com vazios e porções de textura não-apatítica que ao EDS mostram a presença de Ca, Al, P, Si, S e K (P4). _____	61
Figura 55: Apatita primária (1), secundária (3) e carbonato (2) (P4). _____	62
Figura 56: Relação entre o total das análises do par M4-P4 nos pontos sãos. _____	62
Figura 57: Variação do total de todas as análises no par M4-P4. _____	62
Figura 58: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M4-P4 em relação ao total das análises. _____	63
Figura 59: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todas análises do par M4-P4. _____	63
Figura 60: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados de P4 em relação ao total das análises. _____	63
Figura 61: Teor em F dos pontos sãos e alterados do par M4-P4. _____	63
Figura 62: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M4-P4. _____	63
Figura 63: Correlação entre teor em F e total dos pontos alterados de P4. _____	63
Figura 64: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M4-P4. _____	64
Figura 65: Difratogramas de raios-X de M5 com argilomineral 2:1 (Vrm), carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e apatita (Ap) e de P5 com argilomineral 2:1, dolomita, apatita e quartzo. _____	69

Figura 66: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M5-P5.	70
Figura 67: Difrátogramas de raio-X de M6 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e de P6 com quartzo e goethita.	71
Figura 68: Grão de apatita circundado por material ferruginoso (M6).	72
Figura 69: Apatita circundada por material ferruginoso, com fraturas abertas e textura homogênea (grau 2). Em sua parte central (porção branca) ocorre monazita (M6).	72
Figura 70: Grãos de apatita (M6) (grau 3). O círculo em vermelho está em detalhe na figura 71.	73
Figura 71: Detalhe do material de morfologia e composição não-apatítica dentro da apatita (grau 3) (M6).	73
Figura 72: Grãos de apatita de M6 com cerca de 200µm; o grão à direita apresenta pirocloro em seu interior (NP).	73
Figura 73: Grão de apatita residual com cerca de 100µm (P6) (NP).	73
Figura 74: Grão de apatita residual <100µm (P6) (NP).	73
Figura 75: Grão de apatita (branco) (grau 3) (P6).	74
Figura 76: Grão fraturado (grau 3) em detalhe (P6).	74
Figura 77: Aglomerado de matéria orgânica com porções homogênea e heterogênea (P6).	74
Figura 78: Aglomerado de matéria orgânica com 3 EDS que mostram a heterogeneidade química do material (P6).	75
Figura 79: Relação entre o total das análises do par M6-P6 nos pontos são.	76
Figura 80: Variação do total de todas as análises no par M6-P6.	76
Figura 81: Razão CaO/P_2O_5 dos pontos são do par M6-P6 em relação ao total das análises.	76
Figura 82: Razão CaO/P_2O_5 de todos os pontos analisados no par M6-P6 em relação ao total das análises.	76
Figura 83: Correlação entre teor em F e total dos pontos são do par M6-P6.	77
Figura 84: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M6-P6.	77
Figura 85: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M6-P6.	77
Figura 86: Difrátogramas de raio-X com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P7 com quartzo, goethita e apatita.	79
Figura 87: Apatita envolta por material ferruginoso (M7).	80
Figura 88: Apatita envolta por material ferruginoso (M7).	80
Figura 89: Grão de apatita fraturado (grau 3) (M7).	80
Figura 90: Grão de apatita (grau 2) ligado ao argilomineral 2:1 (M7).	80
Figura 91: Apatita (grau 2) (cinza mais claro) associada ao quartzo (cinza mais escuro) (M7).	80
Figura 92: Grão de apatita primária com apatita fibrosa, secundária, em sua borda (M7).	81
Figura 93: Apatita alterada com fraturas abertas e fechadas, vazios e material de textura não-apatítica em seu interior (grau 3) (M7).	81
Figura 94: Apatita (grau 2) ao lado de aglomerados de matéria orgânica (P7).	81
Figura 95: Apatita com Fe em uma de suas bordas (grau 2) (P7).	81
Figura 96: Matéria orgânica com grãos de quartzo e mica em seu interior além de pontos onde foram realizadas análises químicas qualitativas (P7).	83
Figura 97: Região de P7 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas com os elementos encontrados.	84
Figura 98: Relação entre o total das análises do par M7-P7 nos pontos são.	85
Figura 99: Variação do total de todas as análises no par M7-P7.	85

Figura 100: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M7-P7 em relação ao total das análises.	85
Figura 101: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todos os pontos analisados no par M7-P7 em relação ao total das análises.	85
Figura 102: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M7-P7.	86
Figura 103: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M7-P7.	86
Figura 104: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M7-P7.	86
Figura 105: Difratogramas de raio-X de M8 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P8 com quartzo, goethita e apatita.	89
Figura 106: Visão geral de M8 com minerais que apresentam granulação muito fina (NP).	90
Figura 107: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M8-P8.	90
Figura 108: Difratogramas de raio-X de M9 com quartzo (Qtz), apatita (Ap) e mica (Ill) e P9 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.	92
Figura 109: Grão de apatita (cinza claro) associado com quartzo (cinza escuro) (grau 1) (M9).	93
Figura 110: Grãos de apatita (grau 1) associados ao quartzo e grãos de quartzo (M9).	93
Figura 111: Apatita com borda de textura e composição diferenciada do resto do grão (grau 2) (M9).	93
Figura 112: Grãos de apatita (cinza claro) associados ao quartzo (cinza escuro) (graus 1 e 2) (M9).	94
Figura 113: Apatita remanescente (grau 2) ao lado de aglomerado de matéria orgânica (P9).	94
Figura 114: Apatita fraturada com borda de textura não-apatítica (M9) (grau 2).	94
Figura 115: Apatita fraturada com Si (cinza escuro) e borda com textura diferenciada (grau 2) (P9).	94
Figura 116: Grãos de apatita dentro de aglomerado de matéria orgânica (P9).	94
Figura 117: Grãos de apatita de P9. O à direita está dentro de aglomerado de matéria orgânica.	94
Figura 118: Grãos de apatita de P9 (grau 2) junto a aglomerados de matéria orgânica.	95
Figura 119: Apatita (grau 2) associada com quartzo, circundada por matéria orgânica com grãos em seu interior (P9).	95
Figura 120: Matéria orgânica com grãos de quartzo e apatita em sua borda além de pontos onde foram realizadas análises químicas qualitativas (P9).	96
Figura 121: Região de P9 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas com os elementos encontrados.	98
Figura 122: Relação entre o total das análises do par M9-P9 nos pontos sãos.	99
Figura 123: Variação do total de todas as análises no par M9-P9.	99
Figura 124: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M9-P9 em relação ao total das análises.	99
Figura 125: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todos os pontos analisados do par M9-P9 em relação ao total das análises.	99
Figura 126: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M9-P9.	100
Figura 127: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M9-P9.	100
Figura 128: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M9-P9.	100
Figura 129: Difratogramas de raio-X de M10 com quartzo (Qtz), apatita (Ap) e mica (Ill) e de P10 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.	105
Figura 130: Fichas de difração de raios-X do ácido fosfórico, do fosfato monocálcico e do fosfato bicálcico.	106
Figura 131: Aglomerado de matéria orgânica ao redor de grão de quartzo e apatita (P10).	107

Figura 132: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M10-P10.	107
Figura 133: Difrátogramas de raio-X de M11 com quartzo (Qtz) e apatita (Ap) e de P11 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.	108
Figura 134: Grãos de apatita (cinza claro) associados com quartzo (cinza escuro) (grau 1) (M11).	109
Figura 135: Grãos de apatita fraturados, com vazios e associados ao quartzo (graus 1 e 3) (M11).	109
Figura 136: Visão geral de M11.	109
Figura 137: Grãos remanescentes de apatita e aglomerados de matéria orgânica (P11).	109
Figura 138: Grãos de apatita com borda diferenciada (grau 3) (P11).	110
Figura 139: Aglomerado de matéria orgânica (com EDS) que recobre a apatita associada com o quartzo.	111
Figura 140: Relação entre o total das análises do par M11-P11 nos pontos sãos.	112
Figura 141: Variação do total de todas as análises no par M11-P11.	112
Figura 142: Razão CaO/P_2O_5 dos pontos sãos do par M11-P11 em relação ao total das análises.	112
Figura 143: Razão CaO/P_2O_5 de todos os pontos analisados no par M11-P11 em relação ao total das análises.	112
Figura 144: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M11-P11.	113
Figura 145: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M11-P11.	113
Figura 146: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M11-P11.	113
Figura 147: Solubilidade do P_2O_5 em ácido cítrico 2% para todas as amostras estudadas.	117
Figura 148: Solubilidade do P_2O_5 em água para todas as amostras estudadas.	118
Figura 149: Solubilidade do P_2O_5 em CNA para todas as amostras estudadas.	118
Figura 150: Solubilidade do P_2O_5 nas amostras naturais para todos os ensaios realizados.	118
Figura 151: Solubilidade do P_2O_5 nos produtos para todos os ensaios realizados.	119
Figura 152: Solubilidade do P_2O_5 de todas as amostras em todos os ensaios.	120
Figura 153: Termogramas (ATD) das amostras M1, proveniente de Jacupiranga e M4 e M5, provenientes de Catalão I.	121
Figura 154: Termogramas (ATD) das amostras M2, M3, M6, M7 e M8, ricas em produtos ferruginosos, de Catalão I.	122
Figura 155: Termogramas (ATD) das amostras de Patos de Minas.	122
Figura 156: Termogramas (ATD) dos produtos.	123
Figura 157: Termogramas (ATD-TG) dos pares M1-P1, de Jacupiranga e M4-P4 e M5-P5, de Catalão, amostras ricas em carbonatos.	124
Figura 158: Termogramas (ATD) das amostras M2 e M3, ricas em produtos secundários ferruginosos, de Catalão I.	125
Figura 159: Termogramas (ATD) das amostras M6, M7 e M8, ricas em produtos secundários ferruginosos, de Catalão I.	126
Figura 160: Termogramas (ATD-TG) dos pares M-P de Patos de Minas.	127
Figura 161: Termogramas (ATD-TG) das turfas brasileira e francesa.	127
Figura 162: Espectros de absorção no infravermelho de todos os pares estudados.	131
Figura 163: Resultados obtidos nos ensaios agronômicos (modificado de Oba 2000).	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Descrição resumida das amostras utilizadas neste trabalho e suas localizações na planta de beneficiamento. _____	7
Tabela 2: Concentrações estimadas de P na solução do solo associadas a 75 e 95% da máxima colheita de culturas selecionadas (Fox, <i>Better Crops Plant Food</i> 1982 <i>apud</i> Havlin <i>et al.</i> 1999). _____	16
Tabela 3: Garantias mínimas de alguns fertilizantes (Raij 1991). _____	25
Tabela 4: Composição química da apatita das amostras M1 e P1 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME. _____	52
Tabela 5: Composição química da apatita das amostras M1 e P1 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 4. _____	53
Tabela 6: Composição química da apatita das amostras M4 e P4 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME. _____	65
Tabela 7: Composição química da apatita das amostras M4 e P4 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 6. _____	67
Tabela 8: Composição química da apatita das amostras M6 e P6 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME. _____	78
Tabela 9: Composição química da apatita das amostras M6 e P6 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 8. _____	78
Tabela 10: Composição química da apatita das amostras M7 e P7 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME. _____	87
Tabela 11: Composição química da apatita das amostras M7 e P7 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 10. _____	88
Tabela 12: Composição química da apatita das amostras M9 e P9 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME (lacunas correspondem a elementos não analisados). _____	101
Tabela 13: Composição química da apatita das amostras M9 e P9 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 12. _____	103
Tabela 14: Composição química da apatita das amostras M11 e P11, em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME. _____	114
Tabela 15: Composição química da apatita das amostras M11 e P11 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 14. _____	115
Tabela 16: Teor de P_2O_5 obtido e calculado para as amostras naturais e seus produtos e, como efeito de comparação, os valores obtidos e calculados por Oba 2000. _____	116
Tabela 17: Teor de P_2O_5 total e solúvel em água, ácido cítrico 2% e CNA para todas as amostras. _____	117
Tabela 18: Fator de aumento de solubilidade dos produtos Humifert (amostras P), em relação às amostras naturais (M) para cada ensaio de solubilidade do fósforo. _____	120
Tabela 19: Total de perda de massa nas amostras naturais e nos produtos obtidos a partir das curvas de ATG. _____	122
Tabela 20: Classificação dos resultados dos ensaios agrônômicos e das análises de solubilidade do P, com o teor de P_2O_5 solúvel em água, ác. cítrico 2% e CNA, das amostras estudadas. _____	137

RESUMO

As jazidas fosfáticas brasileiras são, em sua grande maioria, produto da laterização de corpos ígneos carbonatíticos primariamente enriquecidos em apatita. A alteração laterítica, no entanto, tem um papel duplo na concentração do minério fosfático; além de concentrar o mineral de minério numa primeira fase de alteração, com a progressão do intemperismo ela modifica e desestabiliza a apatita residual, gerando materiais que são descartados.

Os rejeitos gerados pela mineração de fosfato no Brasil, que contêm teores significativos de P não aproveitáveis pelos processos tradicionais de beneficiamento e fabricação de fertilizantes fosfatados, podem representar material valioso em processos alternativos de aproveitamento, como o processo Humifert (Stemicha 1988), que consiste no tratamento de materiais fosfáticos descartados ou desprezados pela mineração, através da passagem de um fluxo de ar com óxidos de nitrogênio por uma mistura de material fosfático finamente moído e matéria orgânica úmida. O ácido nítrico, formado pela reação entre os óxidos de N e a umidade do material, ataca os fosfatos formando compostos mais solúveis que os fosfatos naturais iniciais. Após maturação, forma-se um material constituído por complexos fósforo-húmicos, com características físico-químicas que determinam uma solubilidade do P mais lenta do que a dos fertilizantes fosfatados tradicionais.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar, a partir de vários procedimentos (difração de raios-X, análises térmicas, espectroscópicas, microscopia óptica e eletrônica, além de análises químicas microlocalizadas e de solubilidade do P), os produtos organo-fosfatados, principalmente sua fase fosfática, obtidos pelo processo Humifert por Oba (2000), a partir de materiais fosfáticos de Jacupiranga, Catalão I e Patos de Minas, e correlacionar os dados com os diferentes resultados agronômicos obtidos pelo autor citado, para os mesmos materiais.

Nenhuma técnica utilizada indicou quais compostos são produzidos nas reações. No entanto, as observações de microscopia óptica e eletrônica mostram fases que provavelmente correspondem a compostos neoformados; além disso, os grãos de apatita dos produtos são nitidamente diferentes dos grãos dos materiais iniciais, tanto por sua morfologia e características difratométricas como pela ocorrência de fases fosfáticas transformadas, ou seja, não apatíticas. As análises térmicas mostram, além da perda da água livre dos produtos, um pico exotérmico ao redor de 490-520°C relacionado a novos compostos, já que este não ocorre nem nos materiais fosfáticos iniciais nem na matéria orgânica adicionada. Medidas da solubilidade do P em diferentes extratores (água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio) mostram um acréscimo importante desta solubilidade nos produtos em relação aos respectivos materiais iniciais.

A correlação das características dos materiais fosfáticos originais e de seus respectivos produtos Humifert não é evidente. A pesquisa mostra, entretanto, após investigação de todas as características estudadas, que os resultados agrônômicos estão diretamente relacionados com a área de origem do material utilizado, com o local da mina ou da usina na qual a amostra foi coletada e com a mineralogia da amostra. Os fertilizantes produzidos são realmente mais solúveis que as amostras naturais e não só a apatita, mas também os outros minerais presentes, são consumidos durante o processo. Embora não tenha sido possível caracterizar os compostos neoformados durante o processo Humifert pelas técnicas analíticas empregadas, a maior solubilidade do P indica a transformação da apatita nestes compostos de caráter mais solúvel.

ABSTRACT

The Brazilian phosphatic deposits are, in its great majority, product of the laterization of carbonatitic igneous bodies o enriched in apatite. The lateritic alteration, however, plays a double role in the concentration of the phosphatic ore: in addition to concentrating the ore mineral, in a first phase of alteration, with the progression of the intemperism it modifies and destabilizes the residual apatite, generating materials that are discarded.

The rejects generated by the mining of phosphate in Brazil, that have significant contents of unusable P by the traditional methods of apatite processing and of phosphated fertilizers manufacturing, can represent valuable material in alternative processes of utilization, as the Humifert process (Sternicha 1988), that consists of the treatment of discarded or rejected phosphatic materials by the mining, through the passage of an air flow with nitrogen oxides through a mixture of fine phosphatic material and humid organic matter. The nitric acid, formed by the reaction between oxides of N and the humidity of the material, attacks the phosphates forming composites more soluble than the initial natural phosphates. After maturation, a material consisting of complexes phosphorus-humics is formed, with physical-chemical characteristics that determine a solubility of the P slower than that of traditional phosphated fertilizers.

This work had as objective to characterize, from many procedures (diffraction of X-rays, thermal, spectroscopic analyses, optic and electronic microscopy, besides eletronic microprobe and solubility of the P analyses), the organic-phosphated products, mainly their phosphatic phase, gotten by Oba (2000) using the Humifert process in phosphatic materials from Jacupiranga, Catalão I and Patos de Minas, and to correlate the data with the different agronomic results gotten by the cited author, for the same materials.

None of the used techniques has indicated which composites are produced in the reactions. However, the observation of optic and electronic microscopy show phases that probably correspond to neoformed composites; moreover, the apatite grains of the products are clearly different from the grains of the initial materials, as much for its morphology and diffratometric characteristics as for the occurrence of transformed phosphatic phases, i. e., not apatitic. The thermal analyses show, besides the loss of the free water of the products, a exothermic peak around 490-520°C related to new composites, since this peak does not occur nor in the initial phosphatic materials nor in the added organic matter. Measures of the solubility of the P in different extractors (water, acid citric 2%, and neutral ammonium citrate) show an important increase of this solubility in the products in relation to the respective initial materials.

The correlation of the characteristics of the original phosphatic materials and their respective Humifert products is not evident. The research shows, however, after inquiry of all the studied characteristics, that the agronomic results are directly related to the area of origin

of the used material, to the place of the mine or the plant in which the sample was collected and to the mineralogy of the sample. The produced fertilizers are really more soluble than the natural samples and not only the apatite, but also the other present minerals, are consumed during the process. Although it has not been possible to characterize the composites neoformed during the Humifert process through the analytical techniques employed, the highest solubility of the P indicates the transformation of the apatite into more soluble composites.

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DA PESQUISA

O Brasil, país submetido a clima tropical, apresenta condições para rápida dissolução dos fertilizantes fosfatados de alta solubilidade em água e para fixação do P nos solos, pois o modelo de fertilização aqui implantado é baseado em produtos com alta disponibilização de P ao ambiente, como adotado em países de clima temperado. Isto causa problemas econômicos, como o desperdício de minério e ambientais, como a eutrofização e poluição de corpos d'água e a poluição dos solos.

A fabricação de fertilizantes fosfatados utiliza matéria-prima (apatita) proveniente, no Brasil, de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, que respondem pela maior parte da produção (Catalão I-GO, Tapira e Araxá-MG, Jacupiranga e Juquiá-SP) e formações sedimentares (Patos de Minas-MG, Irecê-BA, Olinda-PE). Os maciços ígneos apresentam, em seu normalmente espesso manto de alteração, fosfatos secundários formados pelo intemperismo laterítico; apenas em Jacupiranga o manto intempérico foi todo explotado e atualmente o minério é retirado diretamente da rocha sã. Os fosfatos secundários, presentes no manto de alteração, são tradicionalmente desprezados por terem baixa solubilidade e por serem prejudiciais aos processos de concentração e beneficiamento do minério apatítico; mesmo a apatita, presente neste manto laterítico, é em boa parte descartada por não servir aos procedimentos industriais tradicionais. Este descarte gera grandes volumes de rejeitos nas minas em operação, o que encarece tanto o custo ambiental como o econômico da lavra. Neste contexto, algumas iniciativas têm sido tomadas na busca da diminuição dos custos e otimização do aproveitamento do minério, como por exemplo, o processo Humifert.

Os pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard (Sternicha 1988) desenvolveram este processo com o intuito de produzir compostos organo-fosfatados que atuem como fertilizantes alternativos aos atualmente em uso, devido à liberação mais lenta do P_2O_5 no solo. Este processo caracteriza-se por utilizar materiais naturais fosfáticos de baixo teor ou de baixo rendimento nos processos tradicionais (rejeitos das minas de fosfato ou minérios fosfáticos marginais) e matéria orgânica. Assim, ele pode contribuir para uma diminuição dos custos econômicos (com a otimização do aproveitamento de materiais fosfáticos) e ambientais (com a diminuição da produção de rejeitos das minas de fosfatos e aproveitamento de rejeitos orgânicos) da lavra de minérios fosfáticos e da aplicação de fertilização fosfática.

O processo Humifert baseia-se no ataque de uma mistura úmida de matéria orgânica e fosfatos naturais pelo ácido nítrico e na utilização da amônia como fonte primária do reagente ácido. A combustão do amoníaco ao ar, em temperaturas entre 650°C e 800°C, se

auto mantém, produzindo óxidos nítricos que, em contato com a umidade da mistura (fosfato + matéria orgânica), transformam-se em ácido nítrico nascente na própria superfície das partículas. O ácido nítrico ataca os fosfatos naturais de forma total ou parcial e forma compostos fosfáticos mais solúveis como, por exemplo, os fosfatos monocálcico e bicálcico, ácido fosfórico além de nitratos e hidróxidos de Ca. Após maturação de alguns dias sob a forma de compostagem, o produto final consiste em fosfato parcialmente solúvel, matéria orgânica pré-humidificada e nitratos.

Pesquisa anterior (Oba 2000) utilizou 11 amostras de materiais fosfáticos diversos, provenientes de três minas no Brasil (Jacupiranga, Catalão I e Patos de Minas), para produção de compostos organo-fosfatados pelo processo Humifert. As diferentes amostras de fosfatos misturadas à turfa da região do baixo Ribeira de Iguape e a uma turfa comercial francesa foram processadas em equipamento micropiloto. Os resultados dos experimentos agrônômicos realizados com os produtos obtidos mostraram boa liberação de P no primeiro mês de cultivo, com bons rendimentos na produção de matéria seca, comparáveis com aqueles obtidos com utilização de solução nutritiva rica em P, para o primeiro corte, assim como a continuidade de liberação, em menor escala, nos cinquenta dias seguintes.

Posteriormente, o mesmo autor (Oba 2002) retomou parte dos materiais produzidos para sua caracterização por técnicas como ATD-TG-análise térmica diferencial e gravimétrica, DRX-difratometria de raios-X, análises para H, C, N e MO-microscopia óptica e eletrônica de varredura com analisador EDS (MEV-EDS).

Os objetivos desta pesquisa de mestrado foram:

- caracterizar os produtos organo-fosfatados obtidos pela aplicação do processo Humifert por Oba (2000), visando ao entendimento das transformações dos grãos de apatita, das interações entre os componentes presentes, das neoformações ocorridas e das características adquiridas pelo material transformado e
- correlacionar esta caracterização com as características dos materiais minerais originais provenientes de Catalão I, Jacupiranga e Patos de Minas e com os resultados diferenciados dos ensaios agrônômicos realizados.

2. MÉTODO

O método de estudo utilizado consistiu na aplicação de uma série de análises e observações nos materiais iniciais e transformados pelo processo Humifert para comparação de suas características; os resultados foram integrados para tentar compreender as diferenças de desempenho agrônômico dos produtos.

2.1 ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS DOS GRÃOS AO MICROSCÓPIO ÓPTICO (MO)

A descrição ao microscópio óptico contribuiu para caracterizar os minerais presentes e teve como objetivo principal comparar tamanho e textura superficial dos grãos de apatita das amostras naturais com os grãos daquelas que passaram pelo processo Humifert. Além disso, foram escolhidos e assinalados os sítios mais interessantes para análise química pontual por microsonda eletrônica (ME) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Todos os materiais foram embutidos em resina para a confecção de seções delgadas e polidas, de forma que as observações referem-se a grãos e aglomerados já liberados de sua forma natural de ocorrência.

O microscópio utilizado foi da marca Olympus modelo BX40, acoplado a um analisador de imagens (Leica 500) do Laboratório de Análises Mineralógicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP).

2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As análises de DRX tiveram como objetivo principal identificar os minerais presentes nas amostras naturais e em seus produtos, além de reconhecer possíveis compostos neoformados.

Estas análises foram feitas no IGc-USP e o difratômetro utilizado foi um Philips PW1830 com monocromador e anticatodo de cobre. Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 0 a 80 graus e contagem de 2 segundos por passo de 0,02grau/ 2θ . Na interpretação dos difratogramas foi utilizada a coleção de fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data 2001) para o reconhecimento dos picos.

2.3 ANÁLISES QUÍMICAS MICROLOCALIZADAS POR MICROSSONDA ELETRÔNICA (ME)

As análises químicas por microsonda eletrônica foram realizadas nos grãos de apatita e em seus entornos para caracterização da presença e distribuição do P e dos materiais neoformados ou transformados em interação com a matéria orgânica (teores quantitativos dos elementos que caracterizam a apatita como F, P, Ca, ETR, etc. e também

a razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$). Os pares escolhidos para estas análises foram: M1-P1 (Jacupiranga-SP), M4-P4, M6-P6, M7-P7 (Catalão I-GO), M9-P9 e M11-P11 (Patos de Minas-MG). O limite de detecção para cada óxido e elemento dosado foi considerado como duas vezes o erro, em cada análise.

Estas amostras foram analisadas no IGc-USP em um equipamento Jeol Superprobe modelo JXA-8600 com 15kv de voltagem, $20,10 \pm 0,10\text{nA}$ de corrente e diâmetro do feixe eletrônico de $5\mu\text{m}$.

2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a superfície dos grãos de apatita em grande aumento, para avaliar a forma e intensidade da dissolução promovida pelo ataque do processo Humifert e a associação deste mineral com outros materiais, como por exemplo a matéria orgânica presente nos produtos. Foi feita uma comparação entre a apatita das amostras M e a das amostras P. Ao MEV também foram feitos mapeamentos químicos de algumas regiões das amostras P, onde havia matéria orgânica, com o objetivo de investigar o fósforo, além dos grãos remanescentes de apatita.

Todas as imagens obtidas ao MEV foram feitas utilizando-se elétrons primários (retroespalhados), pois esta técnica ressalta a diferença de composição química entre as fases presentes, o que auxiliou na investigação de detalhe e procura de grãos nem sempre bem individualizados.

Estas análises foram feitas no laboratório de Microscopia Eletrônica do Nupegel (Núcleo de Pesquisas em Geoquímica e Geofísica da Litosfera da USP) utilizando-se um equipamento da marca Jeol, modelo Jsm 5600 LV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) NORAN/voyager.

2.5 ANÁLISES DE SOLUBILIDADE DO P

Todas as amostras foram submetidas a análises de P total, de solubilidade do P em água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio (CNA) utilizando-se a metodologia oficial da Embrapa (Silva 1999). Esta técnica teve como objetivo investigar os teores em P solúvel das amostras que passaram pelo processo Humifert e compará-los com os teores de P solúvel das amostras naturais.

Estas análises foram feitas no laboratório de análise de fertilizantes do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz (ESALQ).

2.6 ANÁLISES TÉRMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA

As análises termo-diferencial e gravimétrica tiveram como objetivo caracterizar o comportamento térmico dos materiais naturais e tratados pelo processo Humifert, comparando-os e tomando informações à investigação das transformações induzidas pelo mesmo.

As análises foram feitas no Laboratório de Análises Mineralógicas do IGc-USP, em um sistema simultâneo ATD/TG, com um equipamento modelo SDT2960 da marca TA-Instruments sob atmosfera dinâmica de ar (50mL/min). As amostras foram aquecidas de 10°C até 1000°C com elevação de 10°C/min em cadinho de alumina.

2.7 CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de pesquisar possíveis modificações químicas nos grãos de apatita dos produtos, em comparação com os grãos presentes nas amostras naturais.

As análises de Catodoluminescência foram realizadas no laboratório de Microscopia Óptica do IGc-USP em um luminoscópio modelo ELM-3R, nas seguintes condições: 7,5kw, 0,5mA, vácuo entre 50 e 100, ~27,5% de foco e área do feixe intenso ~5x1,5mm.

2.8 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (EIV)

Esta técnica foi utilizada para identificar ânions presentes nos materiais e trazer indicações úteis às interpretações dos produtos de fósforo e de nitrogênio neoformados durante o processo Humifert.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro MAGNA IR 550 Spectrometer-Series II, marca Nicolet, com faixa de trabalho na região do infravermelho de 4000 a 400cm⁻¹.

3. ÁREAS DE ESTUDO E MATERIAIS

3.1 INTRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de materiais fosfáticos, coletadas por Oba (2000) e estudadas neste trabalho, provêm de três depósitos brasileiros: Jacupiranga-SP (uma amostra fornecida pela Bunge), Catalão-GO (sete amostras fornecidas pela Fosfertil) e Patos de Minas-MG (três amostras fornecidas pela Fosfertil), a única de origem sedimentar. A seleção de amostras privilegiou os minérios de tratamento complexo, os rejeitos com teores residuais de P_2O_5 e os produtos intermediários com teores abaixo das especificações de mercado (Oba 2000).

A localização dos depósitos nos quais as amostras foram coletadas é apresentada na figura 1.

Figura 1: Mapa com a localização dos depósitos nos quais as amostras foram coletadas (Rodrigues & Lima 1984).

Os depósitos de Jacupiranga e Catalão I têm origem magmática; foram formados pela intrusão de corpos alcalino-carbonatíticos sob a forma de chaminés. Estes corpos foram submetidos ao intemperismo e, por meio da lixiviação de parte dos silicatos e carbonatos, foram enriquecidos relativamente em apatita na sua porção superior. Em Catalão I, os minérios oxidados mais ricos e de concentração mais simples estão se esgotando, restando minérios mineralogicamente mais complexos e de teores de P_2O_5 mais baixos. Em Jacupiranga todo o manto intempérico já foi explorado e atualmente o minério é extraído diretamente da rocha sã.

O depósito de Patos de Minas tem origem sedimentar e, apesar de apresentar elevados teores de P_2O_5 em relação aos outros depósitos citados, a íntima associação da apatita com silicatos ocasiona uma baixa recuperação por flotação, dificultando o aproveitamento ideal dos materiais, até o momento.

A tabela 1 apresenta uma descrição resumida das amostras utilizadas neste trabalho e suas localizações na planta de beneficiamento:

Complexo alcalino-carbonatítico								Depósito Sedimentar		
Jacupiranga SP	Catalão GO							Patos de Minas MG		
Jacupiranga M1	AUSINA M2	CRMINA M3	SCPOBRE M4	SCRICA M5	RFG M6	RFF M7	RULTRAF M8	PM-MIN M9	PM-CG M10	PM-CF M11
			Próximas à rocha carbonatítica (sã)		Rejeitos da etapa de concentração					
Produto intermediário dentro do processo de flotação	Alimentação da usina	Composição de rejeitos da mina	Silico-carbonatada pobre	Silico-carbonatada rica	Rejeito da flotação de grossos	Rejeito da flotação de finos	Rejeito da flotação de ultra-finos	Minério da mina	Concentrado gravítico	Concentrado de flotação

Tabela 1: Descrição resumida das amostras utilizadas neste trabalho e suas localizações na planta de beneficiamento.

3.2 JACUPIRANGA-SP

O Complexo Alcalino-Carbonatítico de Jacupiranga está localizado no vale do Ribeira, porção sudoeste do estado de São Paulo, no município de Cajati, próximo às bordas da Bacia do Paraná, aproximadamente nas coordenadas 24° 42' S e 48° 08' W e dista cerca de 240km da cidade de São Paulo. O acesso à área é feito pela Rodovia Régis Bittencourt (BR116).

O Complexo apresenta-se como um corpo alongado (10,5 x 6,7km) de direção NNW encaixado em rochas pré-Cambrianas do Grupo Açungui (550Ma), com granodioritos ao norte e mica xistos ao centro e sul; é composto por dois corpos intrusivos principais: dunitos na porção norte e magnetita clinopiroxenitos (jacupiranguitos) na porção sul. Dentro do jacupiranguito são diferenciados dois corpos de composição insaturada em sílica: na porção SW, ijolitos na forma de meia-lua e, na porção central, carbonatitos como um corpo alongado segundo NNW. O contato entre o carbonatito e o jacupiranguito freqüentemente mostra zona de reação, formada pela alternância de bandas milimétricas a decimétricas, em geral de silicatos e carbonatos (Ruberti *et al.* 2000).

A idade das rochas que compõem o complexo, determinada pelos métodos K/Ar e Rb/Sr, é de 131 ± 3 Ma (Amaral 1978 e Roden *et al.* 1975 *apud* Ruberti *et al.* 1992). Esta idade situa o Complexo entre as diversas ocorrências de rochas alcalinas cretáceas das bordas da Bacia do Paraná, tais como Poços de Caldas (800km²), Itatiaia (330km²) e Passa Quatro (148km²) (Ruberti *et al.* 2000).

Diferentemente da maioria dos complexos carbonatíticos brasileiros, onde as rochas carbonáticas ocorrem como diques ou venulações, em Jacupiranga o corpo carbonatítico é contínuo.

Jacupiranga é o único complexo carbonatítico brasileiro em que a rocha sã é explotada diretamente, já que todo o minério de apatita residual, formado pelo intemperismo da rocha carbonatítica, já foi utilizado. Com isso, a extração da apatita se dá diretamente da

rocha fresca e aproveitam-se subprodutos como calcita para cimento e dolomita para cal agrícola.

3.3 CATALÃO-MG

O maciço ultramáfico-alcalino-carbonatítico de Catalão I está localizado na porção sudeste do estado de Goiás, no município de Ouidor, 15km a nordeste da cidade de Catalão, 280km a sul de Brasília e 720km de São Paulo. O acesso à área é feito pela Rodovia BR-050.

O maciço forma um platô subcircular de 6km na direção NS e 5,5km na direção EW; tem idade cretácica-superior ($85 \pm 0,9\text{Ma}$ Amaral *et al.* 1967 e $91,8 \pm 3,3\text{Ma}$, Imbernon 1993 ambos *apud* Azzone 2002) e é constituído por rochas ultramáficas carbonatíticas pertencentes à província alcalino-carbonatítica do Alto Paranaíba, junto com os maciços de Catalão II, Serra Negra, Salitre I e II, Araxá e Tapira. Estes corpos estão encaixados em falhas profundas de direção NW, relacionadas ao arco cratônico do Alto Paranaíba, entre a Bacia do Paraná e o cráton do São Francisco.

A intrusão de Catalão I deformou quartzitos e micaxistos do Grupo Araxá (Proterozóico Médio) e formou uma superfície elevada, circundada por um anel quartzítico fenitizado. As principais litologias encontradas são dunitos, piroxenitos, foscoritos, glimmeritos e carbonatitos. Ribeiro (1998) refere-se a uma alternância de carbonatitos e flogopititos, a uma zona de ocorrência de carbonatito rico em nióbio e barita ou em magnésio e ETR e a uma zona de sedimentos vulcanoclásticos afetada por hidrotermalismo e mineralizada em monazita.

O maciço de Catalão I apresenta-se mineralizado em apatita, nióbio, ETR, titânio e vermiculita. Seu manto de alteração pode ultrapassar 100m. O minério apatítico residual pode estar alterado; ocorre ainda apatita secundária e fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, enriquecidos em ETR, em alguns casos (Toledo 2000).

3.4 PATOS DE MINAS-MG

O depósito de Patos de Minas-MG abrange os depósitos e ocorrências de rochas fosfáticas que ocorrem na cidade de mesmo nome e nas regiões vizinhas de Coromandel e Lagamar (Damasceno 1989). O maior depósito da região está associado à Mina da Rocinha, localizada a 55km a NW de Patos de Minas, latitude 18° 30' S e longitude 46° 45' W.

Estes depósitos, de origem sedimentar, estão localizados na bacia sedimentar pré-Cambriana do Grupo Bambuí e os corpos fosfáticos ocorrem próximos à borda da bacia (Damasceno 1989).

Segundo Damasceno (1989), Patos de Minas tem idade pré-Cambriana ou eo-Cambriana e foi submetida a metamorfismo de baixo grau. O P ocorre como flúor-carbonato apatita ou como uma mistura de fluorapatita e carbonato-apatita em camadas milimétricas a centimétricas intercaladas com camadas argilo-siltíticas, constituídas por quartzo e illita.

O depósito de Patos de Minas, apesar de apresentar interessantes teores em P_2O_5 , apresenta uma íntima associação dos fosfatos com os silicatos que impede a recuperação do P em níveis econômicos mesmo em granulação muito fina (Oba 2002).

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Foram feitas revisões bibliográficas sobre, principalmente, dois grandes temas de interesse nesta pesquisa, apresentadas neste capítulo. O primeiro refere-se ao P nas esferas terrestres, enfatizando seu comportamento no solo. O segundo trata dos fertilizantes convencionais e do processo Humifert como alternativa de produção de fertilizantes.

1. O P NA LITOSFERA, HIDROSFERA E BIOSFERA E SUAS TRANSFORMAÇÕES NO SOLO

1.1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) tem uma concentração média na crosta de 0,1% e é o décimo elemento mais abundante no planeta Terra. A média do P presente nos sedimentos continentais é 0,07%, nos solos é 0,08%, nas rochas ígneas 0,10% e nos sedimentos marinhos 0,12% (Brinck 1978 *apud* Nriagu & Moore 1984). Pelos dados observa-se que o P está concentrado principalmente nos sedimentos marinhos que formam os depósitos de fosforitos, responsáveis pela maior parte do fosfato explorado no mundo.

O P, por ser muito reativo, é facilmente oxidado e por isso não ocorre como elemento nativo; está presente em muitas situações geológicas, tais como a litosfera, os meteoritos e até mesmo a atmosfera solar (Fairbridge 1972).

Considerando o comportamento do P no solo, deve-se levar em conta que, dentre os três macronutrientes primários (NPK), o P é encontrado em menor quantidade tanto nas plantas como nos solos (Havlin *et al.* 1999).

Solos ricos em P podem apresentar culturas com falta deste elemento, caso este se encontre em uma forma indisponível. Assim, nota-se que a quantidade de P no solo tem pouca ou nenhuma relação com sua disponibilidade para as plantas, o que justifica um estudo detalhado que vise aumentar esta relação, diminuindo desperdícios de P_2O_5 que ocorrem quando este não é utilizado pelas culturas.

A quantidade de P presente nos oceanos é escassa, variando de 0,001 a 0,1ppm; lagos e rios contêm apenas traços de P. Em Fairbridge (1972) já se relatava o efeito da poluição causada pelo homem como uma causa do aumento da concentração de fosfatos sobre os ambientes naturais acima mencionados. Hoje a descarga de P por meio da utilização de fertilizantes e da fabricação de detergentes são as principais causas da eutrofização de corpos d'água.

O P é um elemento que está presente nas rochas como minerais, nos solos como íons derivados do ácido ortofosfórico e como minerais, na hidrosfera ele também ocorre dissolvido na forma de íons e na biosfera ocorre nas formas orgânica e inorgânica e é responsável pelas funções metabólicas nas células de todos os organismos (animais e

plantas). Nos itens seguintes pretende-se detalhar estes reservatórios dando uma maior ênfase para o solo que é o responsável pelo fornecimento de nutrientes para as plantas.

1.2 P NAS ÁGUAS DE RIOS E LAGOS

Nas últimas décadas houve uma intensificação no estudo do comportamento do P nas águas devido à carga excessiva de esgotos doméstico e industrial produzidos, principalmente nas grandes metrópoles, que atingem diretamente lagos e reservatórios e causam aceleração no processo de eutrofização. Este processo corresponde a um tipo de poluição, onde ocorre a fertilização de águas naturais, por meio de um excesso na quantidade de N e P. Ele estimula o crescimento excessivo de algas que consomem o oxigênio da água; conseqüentemente ocorre uma queda no teor do oxigênio dissolvido e um aumento na taxa de decomposição devido ao aumento das algas. Todos estes fatores contribuem para a deterioração da qualidade da água destes lagos e reservatórios (Silva 1996).

Além dos esgotos, a drenagem utilizada na agricultura, que proporciona um aumento da erosão do solo, e o uso indiscriminado de fertilizantes também podem alterar a natureza e a quantidade de fósforo presente em rios e lagos.

1.3 P NOS OCEANOS E DEPÓSITOS ASSOCIADOS

A quantidade de P nas águas dos oceanos é menor que 0,1ppm, variando de 0,1 a 0,001ppm. Os principais depósitos fosfáticos são de origem marinha. Estes depósitos sedimentares excedem em tamanho e número os depósitos ígneos que possuem alta quantidade de P. O fósforo solúvel trazido por rios e córregos junta-se com o P proveniente da degradação de organismos marinhos para formar os depósitos insolúveis que ocorrem nos fundos dos oceanos. Assim, a baixa concentração de P solúvel nos oceanos se deve à precipitação deste como sedimentos marinhos que formam os depósitos fosfáticos. Estes depósitos representam o estágio "final" do P solúvel proveniente de todos os outros ciclos do P (Fairbridge 1972). Considerando-se a escala de tempo geológica, deve-se pensar que esta é também apenas uma fase transitória do P. Daqui a milhões de ano, o depósito hoje submerso, pode aflorar em superfície e liberar novamente o P, devido aos processos intempéricos atuantes.

1.4 CONCENTRAÇÃO DE P EM ROCHAS ÍGNEAS, METAMÓRFICAS E SEDIMENTARES

A concentração de fósforo em rocha ígneas e metamórficas varia de partes por milhão a porcentagem. A concentração de fósforo nas rochas metamórficas varia de 0,01 a 1,3%. Os dados de fósforo em rochas metamórficas são mais escassos que em rochas ígneas. Em muitos casos o fósforo parece ser relativamente imóvel durante o metamorfismo e o conteúdo de fósforo das rochas metamórficas reflete a abundância de seus protólitos (Nriagu & Moore 1984).

Altos valores de P_2O_5 (1,5 a 2%) ocorrem em rochas muito alcalinas, isto é, rochas ígneas com pouca sílica. Com o aumento da sílica, o conteúdo de P_2O_5 decresce até quase nada em alguns granitos e riolitos. O fósforo na maioria das rochas ígneas varia de 0,01 a 0,5% de P_2O_5 .

A apatita - $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)_2$ é o principal mineral primário de P encontrado na crosta terrestre; trata-se de um mineral acessório que ocorre disseminado em vários tipos de rochas, embora sua concentração em níveis econômicos ocorra em rochas ígneas e em rochas sedimentares marinhas. Nas rochas ígneas apenas uma pequena porção do P presente encontra-se sob a forma de outros minerais primários de P, tal como a monazita (fosfato de ETR) (Fairbridge 1972).

A liberação do P presente na apatita se dá lentamente por meio de processos intempéricos, responsáveis pela destruição do mineral e conseqüente liberação do elemento. As fases remanescentes do intemperismo, fosfatos solúveis, partículas coloidais e fragmentos finos da rocha são transportadas pelo vento, água e gelo para todos os outros segmentos do ciclo geral do P (ciclo do P na água e no solo). Uma parte deste P liberado pelas apatitas intemperizadas é depositada no fundo dos oceanos como depósitos sedimentares marinhos (fosforitos).

Os fosforitos são descritos como rochas sedimentares que contêm de 18-20% de P_2O_5 . Estes depósitos sedimentares são formados por material fosfático, representado como cimento ou grãos de vários aspectos, associados com uma fase não-fosfática, que pode ser argilosa, carbonatada, quartzosa ou formada por chert, sendo mais raramente ferruginosa ou composta por gipso. Esta fase é rica em matéria orgânica, principalmente quando argilosa. Nos fosforitos o mineral fosfático mais comum é a carbonato-apatita (antes conhecida como francolita) que possui alto conteúdo de CO_2 (Nriagu & Moore 1984). No ambiente marinho também há importantes quantidades de fosfatos aluminosos, como demonstram estudos recentes de Rasmussen (1996), que mostram ampla ocorrência de P na forma de fosfatos aluminosos da série da crandallita em sedimentos arenosos marinhos recentes da Austrália; esta ocorrência deve constituir um importante reservatório de P, não reconhecido antes provavelmente devido às suas baixas concentrações e às pequenas

dimensões dos cristais. Assim, esta grande quantidade de P existente no ambiente marinho, poderia até mesmo modificar o ciclo do P conhecido atualmente.

Os depósitos sedimentares marinhos, com carbonato-apatita, são os maiores produtores de fosfato lavrado no mundo, embora no Brasil, os depósitos de origem ígnea sejam os mais explorados. Os fosforitos fornecem cerca de 80% da produção de rocha fosfática do mundo (Craig *et al.* 1996), mas apenas cerca de 10% no Brasil.

O P também ocorre em depósitos de guano decorrente da atividade biológica de pássaros e morcegos (Craig *et al.* 1996).

Sedimentos consolidados como arenitos, folhelhos, calcários e minerais de argila também contêm uma pequena parte de P que representa a redistribuição, acumulação e deposição do P na litosfera. Estes materiais, devido ao intemperismo, liberam novamente o P para continuar seu ciclo.

1.4.1 Principais minerais fosfáticos presentes nas rochas

Os minerais fosfáticos conhecidos ultrapassam 250 tipos, entretanto, os mais comuns são pequenos em número e pertencem à família da apatita. Esta família constitui o principal grupo de minerais primários fosfáticos da litosfera. A maioria dos outros minerais resulta da alteração supergênica pela ação das águas ou do guano de pássaros e morcegos (Nriagu & Moore 1984).

A apatita, um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, é praticamente o único mineral de minério dos depósitos fosfáticos explorados no mundo para a agricultura. As concentrações minerais que apresentam apatita podem ser, como já visto, de origem magmática (complexos alcalino-carbonatíticos; exemplos em Kola, Uganda, Brasil e África do Sul), sedimentar (fosforitos marinhos: exemplos no N da África e EUA) ou de acumulação orgânica (guano: exemplos no N e NE do Brasil).

Sob clima tropical, onde condições intempéricas são intensas, os materiais fosfáticos podem enriquecer-se e formar depósitos de acumulação laterítica (exemplos no Brasil, África e Austrália) (Toledo 1999a).

A apatita pode ocupar grandes volumes nos maciços e ainda mais nos perfis de alteração intempérica, onde ocorre acumulação relativa, que forma minérios residuais; acumulação absoluta também pode ocorrer, onde existir condições para a precipitação de apatita supérgena a partir das soluções de percolação.

Outro grupo de minerais fosfáticos presente na maioria dos depósitos é representado pelos fosfatos aluminosos da série da crandallita. Os minerais desta série têm fórmula geral $A Al_3 (PO_4) (PO_3OH) (OH)_6$, onde A são cátions grandes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , ETR^{3+} . Normalmente eles se formam durante o intemperismo sobre diversos materiais originais com disponibilidade em P, principalmente rochas sedimentares (fosforito marinho)

e depósitos sob influência de guano, sobre rochas ígneas, principalmente alcalinas, carbonatíticas e pegmatíticas e rochas metamórficas. Estes minerais também podem ocorrer como resultado de alteração hidrotermal e ainda como minerais neogenéticos em sedimentos marinhos. De grande estabilidade no ambiente superficial, podem ocorrer também em depósitos detríticos. Estes minerais têm sido mencionados como uma das principais fontes de P em solos, mas são geralmente considerados prejudiciais ao aproveitamento dos minérios apatíticos aos quais se associam (Toledo 1999b).

1.5 CICLO DO P NO SOLO

O ciclo do P no solo é um processo dinâmico que envolve tanto o solo como as plantas e os microrganismos. Os processos principais incluem a absorção do P presente na solução do solo pelas plantas, a reciclagem através do retorno de resíduos vegetais e animais, a transformação biológica através de processos de mineralização-imobilização, reações de fixação em superfície de minerais de argila e de óxidos e a solubilização de fosfatos minerais por meio da atividade de microrganismos. Em sistemas naturais o P absorvido pelas plantas retorna ao solo por meio dos resíduos vegetais e animais e em sistemas agrícolas parte do P é removida com os produtos da colheita e apenas uma parte retorna ao sistema. Perdas do elemento podem ocorrer por meio da lixiviação e erosão.

A figura 2 mostra o ciclo do P no solo, onde se observa que tanto o aumento quanto a diminuição do P em solução são tamponados por suas frações orgânica e inorgânica.

Figura 2: Ciclo do P no solo, modificado de Havlin *et al.* (1999).

1.5.1 P inorgânico na solução do solo

As plantas absorvem P da solução do solo onde este se encontra como íons ortofosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$), forma derivada do ácido ortofosfórico (H_3PO_4), como pode ser visto nas reações abaixo (Raij 1991):

A quantidade de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} presente na solução do solo depende do pH existente. Como pode ser visto na figura 3 a pH 7,2 existe igual quantidade de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} ; abaixo deste valor predominam os íons H_2PO_4^- enquanto acima predominam os íons HPO_4^{2-} .

Figura 3: Influência do pH na distribuição de espécies de ortofosfato em solução.

Considerando-se a maioria dos solos agricultáveis brasileiros, onde o pH varia entre 4,5 e 6, pode-se dizer que o íon predominante presente na solução do solo é o H_2PO_4^- .

A concentração média de P na solução do solo é cerca de 0,08ppm e está relacionada com o tipo de solo. A quantidade de P requerida pelas plantas varia de 0,03 a 0,3ppm e depende do tipo de cultura e nível de produção (tabela 2). Observa-se que a quantidade de P requerida por algumas culturas é menor que a quantidade média de P presente no solo. Caso todo o P do solo estivesse disponível, a utilização de fertilizantes seria necessária apenas para algumas culturas mas, como a maior parte do P presente encontra-se indisponível, são necessárias práticas que aumentem sua disponibilidade no solo. Assim nota-se que a quantidade de P no solo tem pouca ou nenhuma relação com sua disponibilidade para as plantas.

Cultura	P aproximado na solução do solo para colheita indica (ppm)	
	75% da Máx.	95% da Máx.
Mandioca	0,003	0,005
Amendoim	0,003	0,01
Milho	0,008	0,025
Trigo	0,009	0,028
Couve-flor	0,012	0,04
Batata	0,02	0,18
Soja	0,025	0,20
Tomate	0,05	0,20
Alface	0,10	0,30

Tabela 2: Concentrações estimadas de P na solução do solo associadas a 75 e 95% da máxima colheita de culturas selecionadas (Fox, *Better Crops Plant Food* 1982 *apud* Havlin *et al.* 1999).

As raízes absorvem este P presente em solução principalmente por difusão, processo pelo qual os íons fosfáticos movem-se de regiões de maior para de menor concentração (Raij 1991).

A quantidade de P em solução está em íntima correlação com o P-lábil, isto é, P disponível para as plantas, pois é este o responsável pela reposição do elemento quando há abaixamento da sua concentração na solução do solo devido à absorção pelas plantas ou qualquer outra forma de remoção do nutriente.

1.5.1.1 Solubilidade dos minerais primários e secundários de P

Um dos fatores que afetam a concentração do P na solução do solo é a solubilidade dos minerais de P. Os minerais comumente encontrados em solos ácidos são os fosfatos de Fe e Al, enquanto os fosfatos cálcicos predominam em solos calcários (Havlin *et al.* 1999). Por este motivo encontram-se muitos fosfatos aluminosos, predominantemente do grupo da crandallita, nos mantos de alteração da maioria dos depósitos fosfáticos brasileiros.

Cada mineral suporta uma concentração específica de íons que depende do seu produto de solubilidade. Por exemplo, a strengita, é dissolvida de acordo com a seguinte equação:

Considerando-se que o H_2PO_4^- diminui devido à absorção pelas plantas, a strengita dissolve-se para manter a concentração de H_2PO_4^- em solução, ou seja, a reação tende para a direita. Esta reação também mostra que com o aumento de H^+ (diminuição do pH), a concentração de H_2PO_4^- irá diminuir. Assim, o tipo de fosfato presente no solo e a concentração do P em solução, suportada por estes minerais, dependem do pH do meio.

A relação entre a solubilidade de alguns minerais fosfáticos e o pH da solução do solo é mostrada na figura 4.

Figura 4: Solubilidade dos minerais fosfáticos de Ca, Al e Fe nos solos (Lindsay 1979 apud Havlin *et al.* 1999).

A solubilidade dos fosfatos de Fe/Al aumenta com o pH, enquanto a solubilidade dos fosfatos de Ca aumenta em sentido oposto, com diminuição do pH. Assim, há uma maior solubilidade de fósforo em torno de pH 6, na ocorrência simultânea de vários compostos de P, como ocorre nos solos.

O íon predominante abaixo do pH 7,2 é H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} é predominante acima deste valor. A pH 4,5 variscita e strengita controlam a concentração de H_2PO_4^- em solução. Com o aumento do pH aumenta-se a concentração de H_2PO_4^- porque os minerais se dissolvem de acordo com a equação 1, que apresenta-se no diagrama da figura 4 como uma curva positiva. O aumento na disponibilidade de P é freqüentemente observado quando solos ácidos passam pelo processo de calagem, isto porque os fosfatos de Fe/Al apresentam uma maior solubilidade em pH alcalino. Fosfatos cálcicos, como a hidroxiapatita ou a fluorapatita, também podem ser utilizados como fertilizantes em solos de muito baixo pH devido à sua elevada solubilidade em solos ácidos.

1.5.1.2 Reações do P inorgânico do solo (adsorção e precipitação)

Considerando-se o ciclo do P observa-se que o P inorgânico em solução, não absorvido pelas raízes das plantas, pode ser adsorvido na superfície de alguns minerais (P-lábil) ou precipitado como minerais secundários.

A figura 5 mostra a importância do pH nas reações de fixação do P no solo e desta forma a disponibilidade do elemento para as plantas. Para a maioria dos solos a máxima disponibilidade é esperada a um pH ligeiramente ácido. A fixação do P é influenciada pela

maioria das argilas onde o poder de adsorção diminui na seguinte ordem: óxidos e hidróxidos amorfos > goethita-gibbsita > kaolinita > montmorilonita (Stevenson 1986).

Figura 5: Efeito do pH do solo nas reações de adsorção e precipitação do P (Stevenson 1986).

Em solos ácidos, o P inorgânico precipita como minerais secundários de Fe/Al-P e também pode ser adsorvido na superfície de óxidos e de minerais argilosos (Havlin *et al.* 1999). Estas formas são fontes pobres de P para as plantas porque ele encontra-se sob forma não-disponível (não-lábil). O P, precipitado como fosfatos de Fe/Al, presente na estrutura cristalina destes minerais, dificilmente torna-se disponível para as plantas. Esta transformação de P não-lábil para P-lábil (disponível) é possível considerando-se uma escala de tempo geológica. O processo de destruição da estrutura cristalina do mineral e posterior liberação do P é ocasionado pelo intemperismo. Estes minerais são os chamados minerais secundários, formados sob condições de pressão e temperatura próximas das quais eles se encontram hoje, sendo, por este motivo, minerais estáveis. A escala de tempo utilizada na agronomia é diferente da escala geológica; na primeira, o tempo é contado em relação ao período das plantações, tratando-se de meses e anos e por isso o P presente nos minerais secundários é considerado não-lábil. Apesar disto existe uma forma de tornar este P disponível. Aumentando-se o pH do solo, pelo processo da calagem, os fosfatos de Fe/Al são dissolvidos pois apresentam uma maior solubilidade em pH alcalino, como visto na figura 4.

Em solos ácidos, ricos em Fe, onde predominam os processos de ferralitização e alitização, como os solos lateríticos presentes nas regiões tropicais e subtropicais, as plantas mostram sintomas de deficiência em P e grandes quantidades de fertilizantes são necessárias para suprir suas necessidades (Stevenson 1986). Nestes locais a quantidade de fertilizante a ser aplicada deve ser bem calculada, pois deve-se somar o P que será retrogrado, devido à grande quantidade de óxidos presentes. Os solos brasileiros fazem parte deste grupo e por isso que aqui o processo de retrogradação do P, isto é, sua mudança de P disponível para P não disponível para as plantas é freqüente.

Em solos calcários ou neutros o P inorgânico precipita como minerais secundários de Ca-P e é adsorvido nas superfícies dos minerais argilosos e de CaCO_3 (Havlin *et al.* 1999). Os compostos insolúveis formados nestes tipos de solo também não correspondem à uma boa fonte de P para as plantas, mas sua disponibilidade aumenta na presença das plantas por meio da ação dos ácidos orgânicos secretados de suas raízes ou sintetizados por microrganismos na rizosfera (Stevenson 1986). Estes ácidos podem diminuir o pH do solo e conseqüentemente tornar solúveis os fosfatos de Ca, pouco solúveis em pH alcalino.

Quando há uma baixa concentração de P na solução do solo, há um predomínio do processo de adsorção, já a precipitação irá ocorrer quando a concentração de P e de cátions associados (Ca, Al, Fe) exceder o produto de solubilidade do mineral.

1.5.1.3 Química das reações de adsorção de P

P inorgânico lábil representado por H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} pode ser adsorvido nas superfícies dos minerais. Este é um dos processos mais importantes que afetam a disponibilidade de P para as plantas. Em solos ácidos, óxidos de Al e Fe estão envolvidos nas reações de adsorção do P orgânico presente na solução do solo. Em solos de solução ácida estes minerais apresentam uma carga positiva extra, embora ambas, positiva e negativa, estejam presentes. Este predomínio de cargas positivas atrai o H_2PO_4^- e outros ânions presentes na solução. Os íons de P são adsorvidos nos óxidos de Fe e Al pela interação com os grupos OH^- presentes nas superfícies destes minerais (Havlin *et al.* 1999). É importante ressaltar que estes minerais apresentam uma grande superfície específica que contribui com o processo de adsorção.

Quando o íon ortofosfato está ligado por meio de uma ligação Al-O-P, o H_2PO_4^- é considerado lábil e pode ser facilmente desorvido da superfície do mineral para a solução do solo. Já quando ocorrem duas ligações Al-O com H_2PO_4^- forma-se um composto estável; a desorção torna-se mais difícil e o H_2PO_4^- é considerado não-lábil (figura 6).

Figura 6: Mecanismo de adsorção do P na superfície de óxidos de Fe/Al (Havlin *et al.* 1999).

Em solos ácidos a adsorção de P também ocorre na quebra das ligações das caolinitas. Como no caso dos óxidos, aqui também os grupos OH^- são os responsáveis pela adsorção do H_2PO_4^- .

Em solos calcários, pequenas quantidades de P podem ser adsorvidas por meio da substituição do CO_3^{2-} na superfície do CaCO_3 . À baixa concentração de P predomina a adsorção nas superfícies do CaCO_3 ; à alta concentração, ocorre precipitação dos minerais de Ca-P na superfície do CaCO_3 . Outros minerais, principalmente hidróxidos de Fe e Al também contribuem para a adsorção do P em solução nos solos calcários (Havlin *et al.* 1999).

1.6 P ORGÂNICO DO SOLO

Apesar de existir pouco trabalho sobre o P orgânico estima-se que ele possa ser responsável por até 50% do teor total do nutriente presente no solo. Assim como a matéria orgânica, o P orgânico diminui com a profundidade e sua distribuição também varia dependendo do tipo de solo.

As principais formas de P orgânico conhecidas são os fosfatos de inositol, ácidos nucleicos ou seus produtos de degradação e fosfolipídios. Outros compostos de P presentes em quantidade traço incluem os fosfatos de açúcar e as fosfoproteínas (Stevenson 1986). A porcentagem destes compostos encontrados no solo é a seguinte:

- 1) fosfatos de inositol (10-50%)
- 2) fosfolipídios (1-5%)
- 3) ácidos nucleicos (0,2-2,5%)
- 4) fosfoproteínas (traço)
- 5) fosfatos metabólicos (traço)

A maioria dos fosfatos de inositol presente no solo é produto da atividade microbiana e da degradação de resíduos de plantas.

Os ácidos nucleicos ocorrem em todas as células vivas e são sintetizados por microrganismos do solo durante a decomposição de resíduos de plantas e animais. Há duas formas de ácidos nucleicos conhecidas: ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA). Estes ácidos são liberados no solo em maior quantidade que os fosfatos de inositol e quebrados mais rapidamente que este, sendo este o motivo deles serem encontrados em baixa quantidade no solo (Havlin *et al.* 1999).

Os fosfolipídios são insolúveis em água, mas facilmente utilizados e sintetizados por microrganismos do solo. A razão de liberação dos fosfolipídios das fontes orgânicas nos solos é rápida, sendo este o motivo deles, como os ácidos nucleicos, serem encontrados em baixa quantidade.

Acredita-se que o P orgânico remanescente origine-se de microrganismos, especialmente das paredes das células de bactérias do solo.

Os microrganismos podem afetar o fornecimento de P para as plantas de três formas:

- 1) pela decomposição dos compostos de P orgânico, liberando fosfatos inorgânicos disponíveis,
- 2) pela imobilização de material disponível no material celular e
- 3) promovendo a solubilização de formas minerais de P fixadas ou insolúveis.

A passagem da forma orgânica para inorgânica se dá por uma reação denominada mineralização; o inverso desta reação é chamado imobilização:

Resíduos de plantas e de animais são a fonte inicial de P orgânico do solo, que são degradados por microrganismos para produzir outros compostos orgânicos e liberar P inorgânico (Havlin *et al.* 1999).

1.7. IMPORTÂNCIA DO P COMO NUTRIENTE PARA AS PLANTAS

Existem três características que classificam um elemento químico como essencial para as plantas: 1) participar das funções metabólicas da planta, 2) não poder ser substituído por outro elemento e 3) a planta não conseguir completar seu ciclo de vida na ausência deste elemento (Arnon & Stout 1939 *apud* Raij 1991).

Atualmente dezesseis elementos químicos são considerados essenciais para as plantas (figura 7). Carbono, oxigênio e hidrogênio, chamados de nutrientes naturais, são os elementos mais abundantes. Os treze elementos restantes são divididos em macronutrientes, requeridos em maior quantidade, e micronutrientes, requeridos em menor quantidade pelas plantas. Os macronutrientes são subdivididos em primários (NPK) e secundários (Ca, Mg, S) em relação ao custo econômico dos minerais, sendo os primários os de custo mais elevado e os secundários de custo inferior (Raij 1991). Apesar do P ser requerido em menor quantidade em relação aos outros macronutrientes, ele faz parte do referido grupo devido ao seu elevado valor econômico.

Embora a quantidade de micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl, Mo) requerida pelas plantas seja pequena, não significa que eles sejam menos importantes que os requeridos em maior quantidade. Isto ocorre porque estes elementos também preenchem as três características que tornam um elemento essencial para o desenvolvimento e reprodução das plantas.

Figura 7: Elementos químicos considerados nutrientes para as plantas.

A deficiência de P nas plantas causa um crescimento atrofiado do vegetal e um atraso na sua maturidade. O P tem um papel importante na formação das sementes, no desenvolvimento das raízes e na maturidade da colheita (Stevenson 1986).

A concentração média de P nas plantas varia de 0,1 a 0,5% e é menor que a de N (1-5%) e K (0,5-6%) (Havlin *et al.* 1999). As plantas absorvem P na forma de íons ortofosfato (H_2PO_4 e HPO_4^{2-}) e também podem absorver certos fosfatos orgânicos solúveis.

O P é um constituinte essencial de todos os organismos vivos; nas plantas sua função essencial é caracterizada pelo armazenamento e transferência de energia em reações metabólicas; também é um componente estrutural de ácidos nucleicos, co-enzimas, nucleotídeos, fosfoproteínas e fosfolipídios (Havlin *et al.* 1999).

1.8 CONSIDERAÇÕES FINAS SOBRE O P

O fósforo é um elemento químico essencial ao ciclo biológico tanto animal como vegetal e tem sido obtido da natureza através da extração de P_2O_5 de concentrações fosfáticas, por meio da apatita, formadas principalmente por processos ígneos ou sedimentares.

Apesar de ser um elemento vital, sua concentração elevada nos ambientes naturais pode ocasionar poluição. A utilização indiscriminada de fósforo pela humanidade nas últimas décadas apresenta uma grande influência em seu ciclo natural. Atualmente, são freqüentemente documentados aumentos na concentração deste elemento em solos, rios e lagos.

Um dos maiores problemas ambientais causado pelo fósforo está relacionado ao uso de fertilizantes de solubilidade relativamente alta em clima tropical. Antes de sua utilização é necessário um estudo para saber qual será o destino final do fósforo que não será assimilado pelas plantas. Em alguns casos, quando o solo já tem P fixado nos oxi-hidróxidos de Fe e argilominerais, este fósforo remanescente pode migrar, junto com o nitrogênio, para lagos e rios e ocasionar a poluição das águas presentes. A otimização do aproveitamento deste elemento em todas as fases, desde a lavra até a aplicação na agricultura, passando pelas etapas de descarte de produtos intermediários, como minérios pobres e rejeitos de mina e de usina, pode contribuir significativamente para a diminuição dos problemas mencionados.

2. FERTILIZANTES CONVENCIONAIS E PROCESSO HUMIFERT

2.1 MINERAIS FOSFÁTICOS E FERTILIZANTES: PROBLEMAS ASSOCIADOS

O P é um elemento químico essencial no ciclo biológico e tem sido obtido da natureza por meio da extração de P_2O_5 da apatita de concentrações fosfáticas formadas por processos ígneos ou sedimentares, com ou sem enriquecimento por intemperismo. O fosfato extraído das rochas tem várias utilizações, mas a grande parte (90% no mundo e 98% no Brasil) destina-se à fertilização dos solos.

Existem basicamente três tipos de fertilizantes fosfatados: os fosfatos naturais de Ca (apatita), que, no caso brasileiro, de origem predominantemente ígnea, são de baixa solubilidade em água, os fosfatos originados por tratamento químico de fosfatos naturais e os originados por tratamento térmico; estes dois últimos são obtidos ou pela adição de ácidos fortes concentrados, formando fosfatos solúveis, ou pela elevação da temperatura, formando os termofosfatos; ambos os processos visam à quebra da estrutura cristalina dos fosfatos apatíticos naturais para liberar P no solo. A eficiência destes fertilizantes depende de sua natureza, já que diferenças geoquímicas e cristalquímicas iniciais podem resultar em produtos com características distintas de solubilidade, dependendo ainda do modo de aplicação e da reação no solo.

Embora o Brasil não possua depósitos econômicos de enxofre (matéria-prima necessária para a fabricação de ácido sulfúrico) e haja alternativas para o tratamento dos minérios fosfáticos (como a rota nítrica, utilizando o ácido nítrico, subproduto da indústria do petróleo ou obtido por meio da combustão da amônia) para a produção de fertilizantes obtidos por tratamento químico, o país ainda segue exclusivamente a rota sulfúrica, que ataca concentrados apatíticos com ácido sulfúrico. Para isso, os concentrados devem obedecer a certas exigências de composição química, como teores entre 35 e 37% de P_2O_5 e teores baixos para SiO_2 e Fe_2O_3 . Por isso a recuperação de fósforo das jazidas brasileiras pode ser significativamente diminuída e o teor de corte significativamente aumentado, diminuindo o aproveitamento da mineralização natural (Valarelli *et al.* 1999).

Os fertilizantes fosfatados fabricados a partir das concentrações naturais minerais brasileiras têm em geral características de alta solubilidade em água e rápida liberação dos nutrientes. A normalmente elevada capacidade de fixação de P dos solos brasileiros resulta em que a maior parte do P solúvel aplicado aos solos seja fixado e, portanto, não disponível às plantas. A presença de matéria orgânica junto à fonte de fósforo pode minimizar o efeito da fixação aumentando a eficiência do fertilizante fosfatado (Sanchez & Uehara 1980).

Segundo Valarelli *et al.* (1999) a produção de fertilizantes fosfatados no Brasil foi montada nos moldes da indústria existente em zonas temperadas, cujos processos e solos são distintos dos que ocorrem em climas tropicais e onde os minérios são diferentes (a

origem sedimentar predomina para as mineralizações naturais, enquanto no Brasil a origem ígnea responde por mais de 90% das reservas e da produção). Esta seria a origem de muitos problemas de perdas de P nas várias etapas da sua utilização, desde a lavra até o beneficiamento e aplicação dos fertilizantes.

O uso intensivo dos fertilizantes fosfatados, como ocorre no Brasil, e as características naturais dos minérios brasileiros obrigam à aplicação de processos industriais complexos e caros para o beneficiamento da matéria-prima, além de causar danos ao ambiente e de desprezar material com teor não muito alto em P_2O_5 , mas que poderia ser aproveitado por vias alternativas.

Os fosfatos naturais apatíticos de origem sedimentar são muitas vezes denominados de reativos e de fosfatos "moles" por serem mais solúveis que os brasileiros, de origem ígnea (os fosfatos "duros"), classificados como de baixa reatividade. A maior diferença parece estar na substituição do ânion PO_4^{3-} por CO_3^{2-} que promove perda de estabilidade na estrutura cristalina, aumentando a solubilidade, no caso da apatita sedimentar. O intemperismo da apatita ígnea também pode promover esta substituição na apatita residual ígnea nos mantos lateríticos sobre as rochas portadoras (Toledo & Pereira 2001).

Os fosfatos apatíticos naturais são geralmente insolúveis em água e dissolvem-se através de reações com os componentes do solo. A dissolução é mais rápida em solos ácidos e é reduzida acentuadamente em pH acima de 6,0 (Sousa *et al.* 1999). Após a dissolução, o fósforo proveniente dos fosfatos naturais ou de qualquer outro fertilizante é fixado no solo por vários mecanismos, o que diminui sua disponibilidade para as plantas com o tempo. Os fatores que parecem controlar a solubilidade dos compostos fosfáticos no solo são o teor em P, em Ca e a acidez do solo, além dos microrganismos. Há estudos recentes sobre a aplicação direta de apatita nos solos (Nogueira Jr. 2002), que podem apontar para novas pesquisas no futuro.

Os fosfatos aluminosos, dentre os quais se destaca o grupo da crandallita, formados pela alteração intempérica de rochas que contêm fosfato de cálcio, em ambiente tropical, são ainda menos solúveis. Sua presença é considerada prejudicial na lavra de fosfato, pois dificulta ou inviabiliza o beneficiamento tradicional dos minérios. Estes minerais não são utilizados no Brasil como fonte de P para as plantas. Não obstante, há referências de fabricação comercial de fertilizantes a partir de seus termos mais ricos em Sr, que teriam uma solubilidade diferenciada em relação aos outros termos, segundo Gilkes & Palmer (1979) e Hoare (1980).

2.2 PRINCIPAIS TIPOS DE FERTILIZANTES FOSFATADOS

As rochas fosfáticas correspondem à principal fonte de P utilizada em fertilizantes fosfatados, sendo a fluorapatita o principal mineral utilizado no processo de beneficiamento das indústrias. Os minérios apatíticos dificilmente servem para uso direto como fertilizantes; por isso, os adubos fosfatados utilizados na agricultura são produtos de transformações químicas que destroem a estrutura da apatita, produzindo assim fertilizantes de maior eficiência agrônômica (Raij 1991). No Brasil a apatita é transformada em formas fosfáticas disponíveis para as plantas por duas vias principais: térmica e úmida (figura 8).

Figura 8: Esquema do processo de fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil (modificado de Oba 2000).

A tabela 3 mostra a garantia de alguns dos principais fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil.

Fertilizante	Garantia Mínima
Fosfato diamônio (DAP)	16% N, 45% P ₂ O ₅
Fosfato monoamônio (MAP)	9%N, 48% P ₂ O ₅
Superfosfato simples	18% P ₂ O ₅
Superfosfato triplo	41% P ₂ O ₅
Termofosfato magnésiano	17% P ₂ O ₅ , 7% Mg

Tabela 3: Garantias mínimas de alguns fertilizantes (Raij 1991).

2.2.1 Fertilizantes fosfatados produzidos por via térmica

O ataque térmico, por meio da calcinação, sinterização ou fusão da rocha fosfática com ou sem a adição de outros reagentes, altera a estrutura cristalina da apatita, tornando o P presente no mineral assimilável pelas culturas (Figueira 1994).

Os fertilizantes fosfatados produzidos por via térmica (termofosfatos) são insolúveis em água, mas solúveis em solução de ácido cítrico e em solução de citrato de amônio, além de apresentarem comportamento alcalino. Estas características tornam os termofosfatos mais adequados à utilização em solos ácidos de clima tropical, já que sua baixa solubilidade permite a liberação lenta dos nutrientes, enquanto que o seu caráter alcalino contribui para a correção do pH destes solos (Figueira 1994).

Termofosfatos magnesianos fundidos são produtos obtidos a partir da fusão de misturas de rochas fosfáticas e fontes de magnésio e sílica. Os aditivos são utilizados para abaixar o ponto de fusão da mistura para 1200-1300°C (ponto de fusão da fluorapatita: ~1600°C) e favorecer a formação de uma fase vítrea. A mistura, após fusão completa, passa por um resfriamento rápido que impede a recristalização da fluorapatita (Figueira 1994).

O termofosfato é produzido no Brasil desde 1968, primeiramente pela Mitsui e mais tarde pela Cooperativa Agrícola de Cotia e Cia Níquel do Brasil.

A existência no país de rochas com teores de K_2O acima de 10% levou alguns autores (Guardani & Valarelli 1981 e 1982, Leite 1985, Pereira 1987, Rahal & Valarelli 1990, Figueira 1994, todos *apud* Oba 2000) a buscarem processos que visem à obtenção de termofosfato potássico (magnesiano) fundido, com a vantagem da incorporação de mais um macronutriente primário e desta forma à redução da utilização de KCl importado.

2.2.2 Fertilizantes fosfatados produzidos por ataque sulfúrico - função do ácido fosfórico

Os fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil baseiam-se no tratamento sulfúrico de concentrados de apatita e requerem elevado teor de P_2O_5 (35-37%) e baixos teores de SiO_2 e Fe_2O_3 . Estes fertilizantes são denominados superfosfato simples, superfosfato triplo, fosfato monoamônio e diamônio.

Para a produção do superfosfato triplo e dos fosfatos mono e diamônio é utilizado o ácido fosfórico. Este é fabricado pelo tratamento de rocha fosfática com H_2SO_4 e denominado ácido verde. Utiliza-se uma maior concentração de H_2SO_4 na produção do ácido fosfórico que em relação à utilizada na fabricação de superfosfato simples (SSP) (Havlin *et al.* 1999). Estes dois processos produzem gipso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que é utilizado em outros processos industriais.

A reação que representa a produção de ácido fosfórico a partir da fluorapatita é a seguinte:

Observa-se que para cada molécula de apatita tratada são necessárias dez moléculas de ácido sulfúrico. Considerando as impurezas do minério, normalmente é necessária uma quantidade maior do ácido (Oba 2000). Pela equação, para seis moles de ácido fosfórico produzido, que pesam 588g, são gerados 10 moles de gipso que pesam 1721,7g. Estes valores explicam a grande quantidade de gipso que se acumula nos parques industriais de fabricação de ácido fosfórico. Havlin *et al.* 1999 mostram algumas alternativas para este gipso como seu uso como corretivo para solos sódicos e como fonte de enxofre.

O ácido fosfórico produzido por aquecimento da rocha fosfática é denominado ácido branco e é usado em sua maior parte por segmentos da indústria química não relacionados a fertilizantes. O ácido branco apresenta um maior grau de pureza que o ácido verde, entretanto o alto custo de energia envolvido na sua fabricação o torna inviável economicamente para a indústria de fertilizantes (Havlin *et al.* 1999).

O ácido verde, utilizado na agricultura, contém de 17 a 24% de P (39 a 55% de P_2O_5), é utilizado na acidulação de rochas fosfáticas para produzir superfosfato triplo (TSP) e é neutralizado com NH_3 na produção de fosfatos de amônio (NH_4^+) e fertilizantes líquidos. Quase todo ácido verde é utilizado na produção de outros fosfatos (Havlin *et al.* 1999).

2.2.2.1 Superfosfato Simples

Os fertilizantes de ortofosfato de Ca (superfosfato simples, superfosfato triplo e superfosfatos enriquecidos) correspondem à uma das mais importantes fontes de P utilizada na agricultura (Havlin *et al.* 1999). Os superfosfatos são fertilizantes solúveis em água produzidos pela reação do ácido sulfúrico com a rocha fosfática (Raij 1991). Tratam-se de fertilizantes neutros que não influem no pH do solo como o H_3PO_4 e o NH_4^+ contido em fertilizantes.

O teor de P_2O_5 no SSP varia conforme o teor de P na rocha inicial, oscilando entre 16 e 22% (7 a 9,5% de P). Ele é 90% solúvel em água e por isso muito disponível às plantas. A produção do SSP a partir da fluorapatita é representada pela seguinte equação (Havlin *et al.* 1999):

A mistura comercial de SSP contém dois componentes sólidos: o fosfato monocálcico e o gesso (Raij 1991).

Durante a produção do SSP ocorrem reações intermediárias (Cekinski 1993). Primeiro ocorre precipitação de sulfato de cálcio e liberação dos ácidos fosfórico e fluorídrico:

O ácido fosfórico gerado ataca a apatita; o produto desta reação é o fosfato monocálcico e o ácido fluorídrico:

Parte do flúor gerado se volatiliza como SiF_4 , produzido pela reação do ácido fluorídrico com o silício presente na ganga do minério:

O ácido fluorídrico restante reage com a apatita para formar ácido fosfórico e fluoreto de cálcio:

Quando há hidrólise do fosfato monocálcico, ocorre formação de fosfato bicálcico e liberação de ácido fosfórico:

Todo o ácido fosfórico produzido pode voltar a atacar a apatita.

O SSP é considerado um dos adubos mais bem aceitos por agricultores e técnicos. Sua vantagem relaciona-se ao seu alto conteúdo de enxofre e de cálcio em forma móvel de sulfato e sua desvantagem refere-se à baixa concentração de P (Raij 1991).

2.2.2.2 Superfosfato Triplo

Superfosfato triplo (TSP) ou concentrado contém 17 a 23% de P (44 a 52% P_2O_5), o dobro do SSP, e é fabricado pelo tratamento de rocha fosfática com H_3PO_4 :

O TSP também contém fosfato monocálcico. Seu alto conteúdo de P é uma vantagem por causa do transporte, armazenamento e custo de tratamento que têm uma grande parte na fração do custo total do fertilizante. TSP é fabricado na forma granular e é usado em misturas com outros materiais e em aplicação direta no solo.

SSP e TSP podem ser amoniados para produzir fosfato monoamônio, ou MAP ($NH_4H_2PO_4$).

2.2.2.3 Fosfatos de Amônio

Os superfosfatos amoniados são materiais preparados por tratamento de superfosfatos em processo que visa à melhoria das propriedades físicas destes adubos.

O processo de amoniação reduz a solubilidade em água do P pela transformação de parte do fosfato monocálcico, solúvel em água, em fosfato bicálcico, insolúvel em água, mas solúvel em citrato neutro de amônio (Raij 1991).

A produção dos fosfatos amoniados se dá pela neutralização do ácido fosfórico (H_3PO_4) com amônia (NH_3) que produz os fertilizantes binários (N e P), conhecidos como fosfatos monoamônio (MAP) e diamônio (DAP).

O MAP, sal fortemente ácido, contém 11 a 13% de N e 21 a 24% de P (48 a 55% de P_2O_5), entretanto o grau mais comum é 11-22-0 (11-52-0) (Havlin *et al.* 1999); geralmente é utilizado para fabricação de fertilizantes ternários (NPK) (Oba 2000).

O DAP contém 18 a 21% de N e 20 a 23% de P (46 a 53% de P_2O_5) e seu grau mais comum é 18-20-0 (18-46-0); é freqüentemente misturado com sais de nitrogênio e potássio para produção de diversos produtos com variadas composições dos principais nutrientes (NPK) (Oba 2000). Podem ser adicionados outros nutrientes a este fertilizante, visando atender às necessidades das culturas e dos estágios de desenvolvimento do vegetal (Oba 2000).

O aumento no interesse e uso dos fosfatos de NH_4 resultam das evidências que apóiam o aumento da absorção de $H_2PO_4^-$ quando NH_4^+ é colocado com fertilizantes de P.

Estes fertilizantes apresentam propriedades físicas satisfatórias e um alto teor de nutrientes, sendo estas, vantagens para transporte a grandes distâncias (Rajj 1991).

2.2.3 Fertilizantes fosfatados produzidos por ataque nítrico

Os primeiros trabalhos a descreverem um método para solubilização de fosfatos por ataque nítrico foram feitos por noruegueses por volta de 1910 (Bidegain 1995).

A reação do ataque nítrico é semelhante à realizada pelo ataque sulfúrico na apatita, sendo a presença de nitrato de cálcio dissolvido dentro da solução de ácido fosfórico a principal diferença encontrada entre estes dois ataques (Bidegain 1995):

A separação do nitrato de cálcio que se encontra dissolvido no ácido fosfórico é obtida pelo resfriamento da solução até o ponto de formação de cristais de nitrato. A partir daí, estes cristais são separados por centrifugação (Bidegain 1995).

Os cristais de nitrato de cálcio podem ser comercializados diretamente ou transformados em nitrato de amônio, obtido por meio da reação com carbonato de amônio:

Após a retirada do nitrato de cálcio cristalizado, a solução restante contém ácido fosfórico e parte do nitrato de cálcio em solução; esta é então aquecida e tratada com amoníaco até atingir pH 4,5. Assim o produto obtido é um precipitado de fosfato monocalcico e uma solução de nitrato de amônio:

A pasta aquecida, eventualmente acrescida de sais de potássio, é concentrada por evaporação e granulada. Desta forma obtém-se um fertilizante binário 20/20/0, ou mesmo, um ternário 15/15/15 (Bidegain 1995).

2.3 OS TRATAMENTOS POR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Diversas patentes mostram o interesse no tratamento de matéria orgânica por óxidos de nitrogênio. No começo do século XX, a patente francesa nº 338 981 (1904), relata a mistura do produto final do ataque de fosfatos naturais por ácido sulfúrico com turfa e calcário. Em 1919, outra patente francesa nº 501 668, propõe o tratamento de matérias vegetais e lixo urbano por gás nitroso pouco concentrado produzido em arcos elétricos. Nesta patente ressalta-se o poder desinfetante, desodorizante e o aumento do valor fertilizante pelo aumento do teor em nitrogênio (Bidegain 1995).

A patente alemã nº 518 7792 (1928) trata do tratamento de serragem ou de turfa por gás nitroso e a neutralização da acidez pela amônia; esta patente também indica a possibilidade de acrescentar, antes da neutralização, óxidos de fósforo de forma a produzir um fertilizante binário (N-P) (Bidegain 1995).

As patentes francesas nº 759 692 (1933) e inglesa nº 424 260 (1934) propõem a preparação de fertilizantes a partir do ataque de linhita ou de turfa umidificada, misturada a fosfatos, por gases que contenham óxidos de nitrogênio. A etapa seguinte, preconizada pela patente, de neutralização do produto pelo amoníaco, retorna o fosfato ao seu estado insolúvel (Bidegain 1995).

Nas patentes francesas nº 799 692, nº 784 196 e nº 84-18 966, a função da matéria orgânica é dar suporte físico à mistura, garantindo a permeabilidade para passagem do gás.

A patente estadunidense nº 2.170.843 (1936) consiste em atacar minérios fosfatados por cloretos de nitrosila, gerados a partir de cloretos alcalinos pela ação de óxidos de nitrogênio.

A patente Humifert nº 88 17.596 (1988) propõe o tratamento de minérios fosfatados em presença de matéria orgânica umidificada pela passagem de óxidos de nitrogênio. A solubilização do fosfato é realizada pelo ácido nítrico e pelos ácidos orgânicos nascentes na mistura (Bidegain 1995).

2.3.1 Processo Humifert

O processo Humifert visa à valorização de minérios fosfáticos de baixo teor, de difícil aproveitamento ou de rejeito de minas e usinas de beneficiamento, com a produção de fertilizantes alternativos que promovam liberação mais lenta de seus teores em P_2O_5 .

Os materiais mencionados podem ser utilizados para a produção de compostos fertilizantes alternativos aos atualmente em uso, inadequados em várias situações de manejo químico dos solos em ambiente tropical, mas ainda presentes devido à inexistência de outras opções viáveis. A produção de materiais organo-fosfatados que utiliza os minérios marginais e os rejeitos das minas, foi realizada através do processo Humifert, desenvolvido

pelos pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard (Sternicha 1988), em equipamento micropiloto montado no *Institut National Polytechnic de Toulouse*, França.

O processo Humifert consiste em tratar uma mistura úmida de matéria orgânica triturada de origem vegetal ou animal e fosfatos naturais moídos em um reator sob ligeira pressão. Esta pressão é escolhida em função da natureza das matérias orgânica e mineral (Bidegain 1995).

O tratamento é realizado por uma mistura gasosa de óxidos de nitrogênio, obtidos pela oxidação catalítica da amônia, e ar saturado em vapor d'água. Após combustão do amoníaco há formação de ácido nítrico que ataca os fosfatos de forma total ou parcial, formando compostos do tipo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 , além de nitratos e hidróxidos de Ca. Ao mesmo tempo ocorre a oxidação da matéria orgânica, que conduz à ruptura das cadeias carbônicas, que irão produzir cadeias mais simples e curtas que as longas cadeias iniciais (Bidegain 1995). Estas moléculas orgânicas simplificadas são semelhantes aos chamados ácidos húmicos ou fúlvicos extraídos dos solos que apresentam a propriedade de quelação. Esta propriedade refere-se a compostos orgânicos solúveis (quelatos) que se ligam com metais para aumentar sua solubilidade e seu fornecimento para as raízes; estes compostos são produtos da atividade microbiana e da degradação da matéria orgânica e de resíduos de plantas (Havlin *et al.* 1999). Os compostos húmicos apresentam a capacidade de retardar a retrogradação do fósforo e mesmo de remobilizar o fósforo retrogradado. Estes ácidos orgânicos contribuem para o ataque dos fosfatos pois reduzem o consumo de ácido estequiometricamente necessário (Oba 2000).

Após maturação de alguns dias sob a forma de compostagem, o produto final consistirá em um fosfato parcialmente solúvel, matéria orgânica pré-humidificada e nitratos. A forma físico-química destes compostos (complexos fósforo-húmicos) consiste no envolvimento das partículas de fosfatos pelos compostos húmicos; isto torna o fósforo disponível por um período prolongado, pois evita sua rápida retrogradação (Oba 2000).

Este processo pode contribuir a iniciativas para a diminuição do custo econômico e ambiental da lavra de minérios fosfáticos e da produção e aplicação de fertilizantes.

A diminuição do custo econômico ocorreria a partir da possibilidade de utilização de materiais tradicionalmente desprezados, que encarecem a mineração por estarem geralmente sobre os minérios mais valorizados atualmente. O aproveitamento dos materiais fosfatados não considerados como minério viável produziria um aumento nas reservas e vidas úteis das jazidas e exploração mais racional do bem mineral, causando assim redução dos custos de produção.

O custo ambiental seria diminuído na medida em que volumes menores de rejeitos seriam produzidos, diminuindo as áreas ocupadas para sua disposição e diminuindo a interação físico-química destes rejeitos com o ambiente. Na etapa de aplicação dos fertilizantes, a troca de produtos de alta solubilidade por produtos de solubilidade mais baixa

evitaria a liberação excessiva de fósforo nos solos e nas águas superficiais e subterrâneas, diminuindo assim o fenômeno de eutrofização. Outro fator positivo no âmbito ambiental consiste na possibilidade de aproveitamento de material orgânico na fabricação dos fertilizantes alternativos, diminuindo também a necessidade de estocar rejeitos da agricultura e, eventualmente, dependendo de pesquisas específicas, até mesmo materiais provenientes do tratamento de esgotos. Neste aspecto a carência em matéria orgânica, típica dos solos tropicais, poderia ser amenizada pela aplicação dos compostos obtidos pelo novo processo.

2.3.1.1 Descrição do equipamento

O equipamento é constituído por três partes principais: o forno, o recipiente oxidante e o reator (Rouquet 1989). A figura 9 mostra o equipamento com suas partes principais montado no Laboratório de Geoquímica do IGc-USP, em 2004, seguindo o projeto original do equipamento de Toulouse, utilizado por Oba (2000).

Antes de ser colocada no forno a amônia é misturada com ar primário em uma relação 1/10. A reação de oxidação da amônia se auto mantém a partir de uma temperatura ao redor de 650 °C. A partir deste momento inicia-se a reação no forno com a ajuda de uma chama, produzida por um arco-elétrico e alimentada por hidrogênio (Rouquet 1989). A temperatura no forno é controlada por um termômetro, sempre abaixo de 800°C para se evitar a dissociação do monóxido de nitrogênio (Oba 2000).

Figura 9: Principais partes do equipamento para produção de fertilizantes organo-fosfatado (1:forno, 2: recipiente oxidante e 3: reator).

O monóxido de nitrogênio formado no forno passa em seguida ao recipiente oxidante. A função do recipiente oxidante é resfriar os gases do forno que poderiam

provocar a secagem e destruição da matéria orgânica e oxidar o monóxido de nitrogênio, passando seu grau de oxidação ⁺² para ⁺⁴.

O recipiente oxidante é resfriado por um trocador de calor de superfície onde circula água. Os óxidos de nitrogênio passam para o reator onde, em contato com a água da mistura, se transformam em ácido nítrico. Uma grelha de aço inox suporta a mistura no reator e um sistema de válvulas permite a chegada do gás reativo pelo alto ou por baixo, garantindo uma homogeneização no tratamento (Oba 2000).

2.3.1.2 Química do processo

São três as etapas químicas determinantes do processo: combustão da amônia, que resulta na formação dos óxidos nitrosos, seguida da transformação oxidativa destes óxidos em óxidos nítricos e finalmente do ataque dos fosfatos (Oba 2000).

A combustão da amônia ocorre no forno e é realizada por meio da oxidação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina. Esta reação é exotérmica e rápida, com um rendimento químico acima de 98% e conduz à formação de monóxido de nitrogênio e água:

Os óxidos nitrosos se oxidam por meio do oxigênio do ar, transformando-se em óxidos nítricos no recipiente oxidante:

O óxido nítrico produzido reage com a água da mistura, gerando os ácidos nítrico e nitroso no reator:

Enquanto o ácido nítrico reage de diferentes maneiras com os compostos da mistura, o ácido nitroso passa por novas transformações que conduzemo aos óxidos nitrosos iniciais:

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Pode-se esquematizar três diferentes níveis de ataque à apatita:

- um ataque total:

- um ataque intermediário:

- um ataque parcial:

Os produtos das reações foram reconhecidos diretamente e indiretamente por difração de raios-X, espectrometria de absorção no infravermelho e análises químicas (Oba 2002).

Parte dos sais de fosfato de cálcio solúvel (mono e dicálcico), esta associada com os compostos húmicos. Isto é uma vantagem do processo, já que estes produtos evitam a retrogradação rápida do fósforo.

Desta forma, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria fosfato monocalcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria fosfato bicálcico (solúvel em ácido cítrico 2% e em citrato neutro de amônia). É difícil orientar a reação para formação de um ou outro composto; isto dependeria do controle da quantidade de óxidos de N e da duração da maturação já que as reações são variáveis para cada tipo de amostra. O resultado final é uma mistura de sais, de fosfatos solúveis formados nas reações, de ácido fosfórico e de apatita residual não atacada. O ácido fosfórico produzido pode reagir com a apatita ou com o fosfato bicálcico mesmo durante a fase de maturação do produto:

O produto final, após maturação de alguns dias, contém fosfato parcialmente solúvel, matéria orgânica pré-humificada e nitratos, além de, eventualmente, apatita não atacada. Informações prévias e observadas indicam que as partículas de fosfato estão envoltas pelos compostos húmicos, o que permite uma menor fixação de P nos solos e a sua disponibilidade por um período mais prolongado.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos a partir das técnicas analíticas utilizadas nesta pesquisa. Primeiramente será feita uma descrição para cada par de amostra (amostra natural e seu respectivo produto) que mostrará as características micromorfológicas (aspectos texturais) dos grãos de apatita que ocorrem nas amostras naturais e em seus produtos, utilizando-se os estudos ao MO e ao MEV, as características mineralógicas obtidas pela DRX, as características químicas obtidas por meio tanto das análises à ME quanto ao MEV-EDS, além dos resultados das análises de solubilidade do fósforo. Optou-se por mostrar estes resultados desta maneira (em pares) para que se pudesse comparar as características encontradas nas amostras naturais com as encontradas em seus produtos.

Ao longo da apresentação e discussão dos resultados, algumas explicações aplicáveis a todos os pares M-P foram necessárias; estas considerações foram dadas no primeiro item (amostras M1-P1) e, embora não tenham sido necessariamente repetidas nos outros, foram sintetizadas nas considerações finais.

Separadamente dos pares, em itens específicos, serão descritos os resultados obtidos nas análises de solubilidade do fósforo, na catodoluminescência e nas análises termo-diferencial e termo-gravimétrica. No caso das análises de solubilidade, embora sua descrição também ocorra dentro dos pares, optou-se por fazer um item específico para mostrar os problemas encontrados nos resultados e para comparar os resultados obtidos também entre os pares analisados. No caso da catodoluminescência, os resultados são semelhantes entre si e com isso, uma comparação entre os pares analisados pareceu mais interessante. Já no caso das análises termo-diferencial e termo-gravimétrica optou-se por mostrar os resultados em um único conjunto, visando uma comparação entre todas as amostras naturais e entre todos os produtos.

Estudos ao MO, à DRX, análises termo-gravimétricas e de solubilidade do fósforo foram feitos em todas as amostras, mas apenas alguns pares selecionados, pelo menos um de cada área, foram analisados por meio também das outras técnicas citadas acima; assim apenas alguns pares foram analisados por todas as técnicas.

Para as amostras estudadas ao MEV foi elaborada uma escala para qualificar o grau de alteração da apatita, levando em conta a existência de fraturas e sua forma de ocorrência (fechadas ou abertas), a ocorrência de materiais de composição e textura não-apatítica dentro destas descontinuidades e de vazios dentro do grão (anexo 1). As heterogeneidades composicionais de origem genética, observadas na apatita de Patos de Minas, não são consideradas como alteração do grão. As alterações da apatita das amostras naturais são alterações intempéricas e as dos grãos dos produtos são alterações intensificadas, considerando-se que os grãos já estavam alterados, ou causadas pelo processo Humifert. Desta forma os graus 0 a 3 significam graus crescentes de alteração dos grãos e o uso desta avaliação visual significou um parâmetro a mais para comparar as amostras.

A tabela do anexo 2 resume as principais características observadas em cada par.

1. JACUPIRANGA-SP

1.1 AMOSTRAS M1-P1 (JACUPIRANGA)

Para o par de amostras M1-P1 foram utilizadas todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra JACUPIRANGA (M1) é um produto intermediário dentro do processo de flotação da usina. O estudo ao MO da amostra M1 permitiu identificar grãos de apatita (40%) (<50 a 350 μ m) em meio a um material de granulação mais fina, constituído essencialmente por carbonatos (calcita e dolomita) (50%) e flogopita (10%). A figura 10 mostra os difratogramas do par M1-P1 com os principais minerais encontrados.

Figura 10: Difratogramas de raios-X de M1 com apatita (Ap), carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e flogopita (Phl) e de P1 onde, além dos minerais citados, também há quartzo.

A composição mineralógica de P1 é dada por todos os minerais presentes em M1, que ocorrem com picos de menor intensidade, e quartzo. Como P1 é derivada de M1, amostra natural onde não ocorre quartzo, deve-se considerar a proveniência deste mineral dos produtos orgânicos adicionados durante o processo Humifert. No produto não há picos novos que evidenciem materiais cristalinos neoformados.

Figura 11: Apatita (grau 0) e mica em meio a material essencialmente carbonático (M1) (NC).

A figura 11 mostra os principais minerais que ocorrem em M1 ao MO (nicóis cruzados-NC); observa-se grãos de apatita com cerca de 100µm e um grão maior de mica (flogopita), em meio a um material fino de composição essencialmente carbonática. Alguns grãos de apatita (<5% da lâmina) apresentam-se com hábito ovóide, típico da apatita presente em Jacupiranga (figuras 12 e 13). Observa-se que o grão em questão já está alterado, mesmo antes de ter passado pelo

processo Humifert. Considerando-se a escala de alterações utilizada para se estimar as modificações dos grãos de apatita (anexo 1) pode-se dizer que os grãos apatíticos da amostra M1 são de grau 0 (sem alterações), 1 (pouco alterado) e 2 (alterado). Os grãos da figura 11 apresentam grau 0 de alteração. Já a apatita das figuras 12 e 13 apresenta grau 2, pois possui fraturas abertas (FA), fechadas (FF) e textura homogênea de composição apatítica.

Figura 12: Grão oval de apatita, comum no minério fosfático de Jacupiranga (NC)(M1).

Figura 13: Detalhe ao MEV das fraturas (grau 2) do grão oval (M1).

Os grãos apatíticos presentes na amostra M1, diferentemente dos grãos dos outros dois complexos estudados, não estão ligados a argilominerais ou a óxi-hidróxidos de Fe, pois provêm da rocha sã.

Na amostra M1, ocorrem aglomerados de minerais formados por fragmentos de carbonato e apatita. Na figura 14, além do aglomerado, identificado pelo círculo vermelho, também há grãos maiores de apatita, que ocorrem alterados (grau 2), e grãos maiores de carbonato. A figura 15 mostra em detalhe a apatita que ocorre no centro da figura 14. Observa-se, neste grão, tanto fraturas abertas quanto fechadas, o que o classifica como de grau 2 de alteração.

Figura 14: Aglomerado de apatita (Ap) e carbonato (Carb) junto a cristais maiores de apatita (M1).

Figura 15: Detalhe das fraturas da apatita (grau 2) (M1).

Em meio ao material carbonático fino, são reconhecidos grãos de carbonato (<5% da lâmina) que variam de 150 a 300µm. As clivagens características do carbonato estão evidentes tanto ao MO quanto ao MEV nestes grãos maiores (figuras 16 e 17).

Figura 16: Carbonato em meio a material carbonático e micáceo fino (NC) (M1).

Figura 17: Carbonato com clivagem evidente (M1).

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica diminuição na quantidade dos grãos, tanto de apatita como dos outros minerais (carbonato e flogopita), da amostra P1, quando comparada com M1 (figuras 18 a 20). Enquanto na amostra natural a estimativa visual ao MO é de 40% de apatita, em P1 ela cai para 5%.

Em M1 (figura 18), há uma maior quantidade de minerais reconhecíveis que em P1 (figuras 19 e 20). Isto mostra que tanto a apatita como os carbonatos e a mica foram consumidos durante o ataque decorrente do processo Humifert.

Figura 18: Grãos de apatita (branco), junto a grãos de carbonato (cinza) (M1).

Figura 19: Grão de apatita alterado (grau 3) (P1).

Figura 20: Grão de apatita alterado (grau 3) (P1).

Esperava-se encontrar em P1 grãos de apatita menores do que os normalmente vistos em M1, mas isto não ocorreu. Os poucos grãos remanescentes, embora mais alterados (grau 3), são maiores que os comumente encontrados na amostra natural. Provavelmente tratavam-se de grãos maiores de M1, mas que não correspondem à maioria da apatita observada na amostra. Estes grãos não foram totalmente destruídos pelo processo, como a quase totalidade dos grãos de apatita de dimensões menores presentes em M1, mas passaram a apresentar mais fraturas, ou fraturas mais abertas, vazios e porções de textura não-apatítica.

As principais características morfológicas da apatita da amostra natural (M1), observadas ao MO e ao MEV, são grau de alteração entre 0 e 2 e textura e composição homogêneas (figura 21). Depois de ser atacada pelo ácido nítrico, a apatita passou a apresentar características texturais diferentes das observadas na apatita da amostra natural. No produto ela encontra-se mais alterada e é classificada como de grau 3 de alteração, devido às fraturas que encontram-se preenchidas por outro material de textura e composição não-apatítica (predominantemente aluminosa) e aos vazios que ocorrem dentro do grão (figuras 22 a 26).

Figura 21: Apatita alterada (grau 2) com textura homogênea (M1).

Figura 22: Apatita alterada (grau 3), com textura esponjosa, cinza, de composição não-apatítica e vazios (P1).

Em alguns grãos de apatita de P1, provavelmente facilitado pelas fraturas pré-existentes, o ataque provocou, em algumas porções, a quebra do mineral em pequenos fragmentos (figura 26). Esta quebra deve ser uma etapa do processo de desagregação do mineral, que posteriormente deve se transformar no material de composição predominantemente aluminosa, referido anteriormente, já que ele ocorre ao redor destes pequenos grãos. O estudo dos espectros EDS obtidos parece indicar uma perda do P e do Ca e um aumento do Al, proveniente, no caso, da flogopita do material de origem, único material aluminoso abundante na área.

Figura 23: Apatita com fraturas abertas e fechadas (grau 3) e textura esponjosa (cinza escuro) de composição predominantemente aluminosa.

Figura 24: Grão de apatita de grau 3 de alteração com textura esponjosa de composição predominantemente aluminosa (espectros 2, 3 e 4). Espectro EDS (1) na matéria orgânica (P1).

Figura 25: Grão de apatita fraturado (grau 3) com porções (cinza escuro) de textura e composição não-apatítica.

Figura 26: Apatita atacada de P1. O círculo indica pequenos fragmentos de apatita em meio ao material aluminoso (grau 3).

Figura 27: Grãos de apatita alterados (grau 3) junto à matéria orgânica (NP) (P1).

NP), de grau 3 de alteração (mesmos grãos das figuras 22 e 28) e o material laranja que corresponde à matéria orgânica.

Análises químicas qualitativas ao MEV-EDS na matéria orgânica mostram a presença predominante de Ca, além do P e de outros elementos (figuras 24 e 28). A figura 28 mostra a mesma região da figura 27 ao MEV com dois espectros de análises EDS efetuados na matéria orgânica com P e outros elementos (Mg, Al, Si, K e Ca); isto indica que ela pode se comportar como um material de adsorção para os elementos solubilizados durante o ataque. A presença de P na matéria orgânica é um indício da presença de compostos organo-fosfatados neoformados. Além disso, há que se considerar que ela podia conter alguma fase mineral, antes de ser adicionada ao material fosfático, que não foi analisada.

Figura 28: Grãos alterados (grau 3) de apatita em meio à matéria orgânica e a grãos menores de carbonato e apatita (P1).

Embora o MEV não tenha contribuído para caracterizar novos compostos formados durante o processo, esta técnica foi importante para encontrar outras regiões nos produtos (amostras P), além da apatita, que poderiam conter fósforo. Com este objetivo, escolheu-se uma área de P1 para um mapeamento químico (figura 29). A região em questão foi escolhida devido à presença da matéria orgânica que, como visto nos espectros das figuras 24 e 28, apresenta fósforo.

Na região em questão estão presentes os seguintes elementos: P, Ca, Si e Al. Os grãos apatíticos estão evidenciados nos mapas de distribuição do P e do Ca. O P ocorre na apatita além de apresentar uma sutil concentração nos aglomerados de matéria orgânica. O Ca encontra-se na apatita, nos grãos de carbonato e, ainda, concentrado no material orgânico.

O Al também está por toda a região mapeada, inclusive nos grãos de apatita, onde pode indicar a presença das porções de textura esponjosa e composição aluminosa como as que foram observadas nas figuras 23 a 26. Como no caso do Ca e do P, o Al também ocorre nos aglomerados de matéria orgânica. O grão que apresenta maior concentração de Al está destacado com um círculo vermelho na figura 29. Trata-se provavelmente de mica, já que também há uma concentração de Si nesta região.

O Si é o único elemento analisado no mapeamento químico que não se encontra concentrado nos aglomerados de matéria orgânica. Sua distribuição mostra apenas pequenas concentrações que podem indicar a presença de mica, quando o Al também ocorre na mesma região. Na parte esquerda superior da figura 29, sobre um grão de apatita, ocorre um grão de quartzo, mineral encontrado apenas em P1, que apresenta material de composição aluminosa dentro de suas fraturas.

Figura 29: Região de P1 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas de distribuição dos elementos encontrados (P, Ca, Si e Al).

As análises microlocalizadas à ME de M1 (tabela 4) foram feitas em pontos não alterados dos grãos apatíticos para conhecer a composição dos grãos antes do ataque e, as de P1, tanto em pontos sãos como alterados para verificar a constância ou não da composição química dos grãos após o ataque. A tabela 5 mostra a composição química da apatita das amostras M1 e P1, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 4.

Os cálculos estruturais dos pontos analisados em todas as amostras estudadas à ME, mostram que existem pontos, principalmente os com total baixo, que apresentam a soma dos ânions muito diferente de 6, que é o valor da apatita com estequiometria perfeita [fórmula dupla- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$]. Nesta soma considera-se que o Si pode substituir o P. Estes pontos, muito provavelmente, não representam mais uma apatita propriamente dita, mas sim um estágio intermediário entre uma apatita normal e um composto neorformado durante o processo Humifert; por isso, as análises com total baixo não foram descartadas.

A partir dos dados das tabelas 4 e 5 observa-se que as análises realizadas nos pontos sãos das amostras M1 e P1 são semelhantes. Já as análises feitas nos pontos alterados da apatita de P1 diferenciam-se das feitas nos pontos sãos pela presença de Fe, de Al e de Si, que não estavam presentes ou ocorriam em menor quantidade. Estes elementos não estão dentro da estrutura cristaloquímica da apatita, pois como visto, eles não ocorrem nos pontos sãos. Eles faziam parte da estrutura cristalina de outros minerais que ocorrem na área, como a mica, que possui Si, Al e Fe em sua composição. A alteração da apatita e dos outros minerais (mica, quartzo e carbonatos), causada pelo ataque nítrico, solubilizou estes elementos que foram provavelmente adsorvidos nas porções alteradas da apatita. Assim, a presença de elementos “estranhos” à apatita indica modificações no grão e o aporte de elementos por meio da percolação de fluidos dentro do mineral, devido às fraturas existentes, durante o processo Humifert. Estas considerações são válidas também para os pares de amostras de Catalão I e de Patos de Minas estudados à ME.

As análises em pontos sãos fecham próximas de 100%, com uma variação entre 95 e 98% (figura 30). Estas análises, que poderiam ser consideradas ruins em um trabalho sobre química mineral, foram aqui utilizadas, pois podem ser resultado tanto da composição da apatita (com constituintes não analisados pela técnica: OH^- e/ou CO_3^{2-}) como de problemas na preparação da lâmina, como polimento imperfeito. O mesmo raciocínio aplica-se às análises dos materiais naturais das outras áreas.

As análises nas porções alteradas, consideradas alterações causadas pelo ataque do processo Humifert, já que no material de Jacupiranga não há apatita intemperizada, foram feitas apenas na amostra P1. Nestas porções, há uma maior variação no total das análises; embora algumas ainda fechem próximas de 90%, há um maior intervalo nos totais obtidos que varia entre 41 e 97% (figura 31).

O total das análises foi utilizado aqui e nas outras amostras estudadas como um índice de alteração do ponto analisado; a justificativa é que os pontos alterados apresentam feições químicas e físicas que resultam em fechamento menor que 100%, tais como

porosidade, que dificulta o polimento necessário para análises perfeitas, hidratação e trocas químicas (dissolução incongruente, no sentido de Delmas 1979), podendo ser, portanto, pontos com estequiometria imperfeita, conforme tem sido discutido na literatura recente sobre apatita (Toledo *et al.* 2004).

Figura 30: Relação entre o total das análises do par M1-P1 nos pontos sãos.

Figura 31: Variação do total de todas as análises no par M1-P1.

Na figura 32, a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ encontrada para os pontos sãos, que fecham próximos de 100%, está próxima de 1,32, valor encontrado em fluorapatita com estequiometria perfeita, segundo McClellan (1980). A variação que ocorre ao redor deste valor, predominantemente entre 1,26 e 1,32 indica que os grãos de apatita analisados possuem substituições em seus sítios catiônico e aniônico (sítio do PO_4^{3-}).

Em relação às porções alteradas, embora a maioria dos pontos analisados apresente um valor próximo de 1,32, existem pontos com valores distantes do esperado. A maioria ocorre acima de 1,32, o que indica um aumento relativo no teor de Ca (figura 33). Esta mudança na razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ mostra modificações de composição e, a partir de certo ponto, pode ser que o material analisado não seja mais apatita, mas sim outro composto cálcio-fosfático.

Figura 32: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M1-P1 em relação ao total das análises.

Figura 33: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todas as análises do par M1-P1.

A figura 34 permite uma melhor visualização da razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados. Os pontos com razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ muito distante de 1,32 foram isolados em outro gráfico (figura 35) para que a visualização da variação dos valores encontrados próximos de 1,32 ficasse mais evidente. Na figura 34 observa-se uma concentração de pontos na porção inferior direita do gráfico que indica que, para as análises feitas em pontos alterados, quanto

maior o total obtido, mais próximo é o valor de 1,32, ou seja, quanto menos modificada a apatita, mais próxima de 1,32 é a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Figura 34: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados de P1 em relação ao total das análises.

Figura 35: Gráfico dos pontos alterados de P1 com razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ distante de 1,32.

Embora as análises de F à ME apresentem vários problemas, principalmente em apatita, devido à posição cristaloquímica deste elemento nos canais da estrutura, entre outras razões (Stormer *et al.* 1993), os dados foram considerados como indicativos das tendências, sabendo-se que podem não representar resultados exatos.

Nestes resultados, o F, como observado até agora para outros parâmetros, os pontos alterados são os que possuem o maior intervalo de variação (figura 36). Enquanto o teor em F dos pontos sãos varia de 0,5 a 1,3% (figura 36), nas porções alteradas ele varia de 0 a 3% (figura 37), embora ocorra uma concentração entre 0,0 e 0,5%, isto é, abaixo do observado para os pontos sãos, podendo indicar assim, uma perda de F durante o ataque. Na figura 37 foi excluída a análise 24 (tabela 4), que apresenta elevado teor em F (3,16%) em relação às outras análises, para que se pudesse visualizar melhor a variação do comportamento deste elemento na maioria dos pontos.

Figura 36: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M1-P1.

Figura 37: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos e alterados do par M1-P1.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P1 obtido pelo processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 38; tabela 17). Os dados apresentados na figura 38 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M1 é semelhante para todos os ensaios realizados. O teor de P_2O_5 solúvel da amostra P1 é de 17% em ácido cítrico 2%, de 15% em CNA e de 2% em água. Estes dados indicam que há compostos fosfáticos neoformados, solúveis nos três extratores, principalmente em ácido cítrico 2%. Comparando-se com sua amostra natural, a

amostra P1 apresenta um aumento de cerca de 3 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água,

Figura 38: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M1-P1.

de 13 vezes em ácido cítrico 2% e de 11 vezes em CNA. O produto P1 apresenta o menor teor de P_2O_5 solúvel em água, ácido cítrico 2% e CNA em relação aos outros produtos estudados, como será visto adiante.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	K ₂ O	La ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O-F	O-Cl	suma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos sãos da apatita de M1																				
1	0,12	0,07	53,60	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,17	0,83	0,00	0,60	0,00	95,32	1,33
2	0,11	0,00	53,57	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,73	1,09	0,00	0,79	0,00	96,07	1,32
3	0,12	0,05	53,99	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	40,39	0,97	0,00	0,70	0,00	95,94	1,34
4	0,14	0,05	53,67	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	41,17	1,32	0,00	0,96	0,00	96,89	1,30
5	0,11	0,05	53,42	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,20	0,66	0,00	0,48	0,00	97,10	1,27
6	0,08	0,07	53,94	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,86	0,98	0,00	0,71	0,00	96,34	1,32
Pontos sãos da apatita de P1																				
7	0,10	0,05	54,42	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,04	0,04	42,09	0,79	0,00	0,57	0,00	98,46	1,29
8	0,09	0,09	54,09	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	42,06	0,82	0,00	0,60	0,00	97,69	1,29
9	0,07	0,00	53,71	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,15	0,89	0,00	0,64	0,00	97,25	1,27
10	0,16	0,05	53,08	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	43,09	0,64	0,00	0,46	0,00	97,56	1,23
11	0,23	0,06	53,15	0,01	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	41,64	1,02	0,00	0,74	0,00	96,95	1,28
12	0,06	0,06	52,94	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	41,61	0,86	0,00	0,62	0,00	96,21	1,27
13	0,15	0,11	53,78	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,50	0,96	0,00	0,70	0,00	97,05	1,30
14	0,15	0,09	53,98	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	40,49	0,75	0,00	0,54	0,00	95,91	1,33
Pontos alterados da apatita de P1																				
15	0,12	0,00	49,23	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,74	0,06	35,70	1,11	0,00	0,80	0,00	88,36	1,38
16	0,13	0,05	52,12	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	41,15	0,00	0,00	0,00	0,00	94,59	1,27
17	0,08	0,09	51,43	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,27	0,08	39,16	0,00	0,00	0,00	0,00	94,66	1,31
18	0,26	0,09	45,92	0,00	0,17	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,80	1,22	34,40	0,00	0,11	0,00	0,03	89,41	1,33
19	0,00	0,00	41,25	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,15	0,27	33,18	0,00	0,21	0,00	0,06	81,42	1,24
20	0,07	0,08	33,10	0,00	0,78	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,54	1,72	21,43	0,00	0,31	0,00	0,09	75,25	1,54
21	0,11	0,08	40,24	0,00	0,23	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,18	0,57	30,54	0,00	0,36	0,00	0,11	75,83	1,32
22	0,05	0,05	14,07	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,08	36,82	0,57	10,68	0,00	0,66	0,00	0,20	63,41	1,32
23	0,04	0,04	50,62	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,07	40,40	0,00	0,07	0,00	0,02	92,80	1,25
24	0,35	0,13	13,48	0,00	1,42	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,36	2,06	11,05	3,16	0,69	2,29	0,21	58,90	1,22
25	0,03	0,00	48,41	0,00	0,24	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,90	0,25	36,52	0,00	0,18	0,00	0,05	89,13	1,33
26	0,11	0,07	16,08	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,09	0,65	10,14	0,49	0,90	0,36	0,27	41,71	1,59
27	0,05	0,00	48,12	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,34	0,20	40,80	0,68	0,10	0,49	0,03	92,78	1,18
28	0,06	0,07	3,13	0,00	0,27	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	43,70	2,26	2,56	0,00	1,02	0,00	0,30	53,12	1,22
29	0,16	0,05	52,21	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,06	35,21	0,69	0,00	0,50	0,00	89,09	1,48
30	3,48	1,46	24,37	0,00	1,90	0,24	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	20,22	22,28	18,20	0,00	0,19	0,00	0,06	92,48	1,34
31	0,16	0,00	18,78	0,00	0,20	0,27	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	13,77	0,55	13,78	0,00	0,87	0,00	0,26	48,46	1,36
32	0,06	0,03	37,66	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,44	0,39	7,09	0,00	0,22	0,00	0,07	52,02	5,32
33	0,11	2,16	4,31	0,00	3,29	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	63,29	7,80	1,95	0,00	0,26	0,00	0,08	83,26	2,21
34	0,09	0,00	15,80	0,00	0,25	0,14	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	53,76	0,32	12,25	0,00	0,32	0,00	0,09	82,99	1,29
35	0,16	0,06	53,46	0,00	0,03	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,87	1,07	0,00	0,77	0,00	97,16	1,28
36	0,24	0,13	26,93	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,47	0,48	22,15	0,51	0,24	0,37	0,07	92,36	1,22
37	0,21	0,18	3,45	0,00	0,56	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	38,73	6,60	0,54	0,00	1,48	0,00	0,44	51,84	6,45
38	0,14	0,07	34,11	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,43	0,14	22,03	1,20	0,00	0,87	0,00	60,34	1,55
39	0,32	0,16	32,23	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,49	0,18	8,93	1,58	0,08	1,14	0,02	48,09	3,61
40	0,23	0,07	43,02	0,00	0,27	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,29	0,49	18,79	0,71	0,09	0,52	0,03	75,17	2,29
41	0,11	0,17	12,99	0,00	0,95	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,94	2,36	23,88	0,00	0,15	0,00	0,05	64,80	0,54
42	0,03	0,06	18,63	0,00	0,77	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,08	1,11	10,66	0,00	0,83	0,00	0,25	52,31	1,75

Tabela 4: Composição química da apatita das amostras M1 e P1 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME.

	Si	P	Alumina	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	X	La	Ce	Ti	Ba	Ni	óxido	F	O
Pontos sãos da apatita de M1																		
1	0,00	5,86	5,86	0,04	0,02	9,89	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,45	0,00
2	0,00	5,95	5,95	0,04	0,00	9,91	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,59	0,00
3	0,01	5,86	5,86	0,04	0,01	9,91	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,52	0,00
4	0,01	6,00	6,00	0,05	0,01	9,89	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,72	0,00
5	0,00	6,17	6,17	0,04	0,01	9,88	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,36	0,00
6	0,00	5,93	5,93	0,03	0,02	9,91	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,53	0,00
Pontos sãos da apatita de P1																		
7	0,01	6,01	6,02	0,03	0,01	9,83	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	10,00	0,42	0,00
8	0,01	6,08	6,09	0,03	0,02	9,90	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,44	0,00
9	0,00	6,16	6,141	0,02	0,00	9,93	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,49	0,00
10	0,00	6,34	6,34	0,05	0,01	9,88	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,35	0,00
11	0,03	6,09	6,12	0,08	0,01	9,84	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,56	0,00
12	0,01	6,15	6,16	0,02	0,02	9,90	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,47	0,00
13	0,00	6,02	6,02	0,05	0,03	9,87	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,52	0,00
14	0,01	5,86	5,87	0,05	0,02	9,89	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,40	0,00
Pontos alterados da apatita de P1																		
15	0,01	5,47	5,48	0,04	0,00	9,54	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	10,00	0,63	0,00
16	0,00	6,08	6,08	0,05	0,01	9,75	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	10,00	0,00	0,00
17	0,01	5,56	5,58	0,03	0,02	9,25	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	10,00	0,00	0,00
18	0,21	5,00	5,21	0,09	0,02	8,45	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,38	10,00	0,00	0,03
19	0,05	5,44	5,49	0,00	0,00	8,56	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	10,00	0,00	0,07
20	0,30	3,17	3,47	0,02	0,02	6,20	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,62	10,00	0,00	0,09
21	0,12	5,42	5,54	0,05	0,02	9,04	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79	10,00	0,00	0,13
22	0,10	1,53	1,63	0,02	0,01	2,56	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	7,36	10,00	0,00	0,19
23	0,01	6,12	6,13	0,01	0,01	9,71	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	10,00	0,00	0,02
24	0,43	1,96	2,39	0,14	0,04	3,03	0,00	0,25	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,51	10,00	2,10	0,25
25	0,05	5,53	5,58	0,01	0,00	9,28	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	10,00	0,00	0,05
26	0,20	2,59	2,79	0,06	0,03	5,20	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,66	10,00	0,47	0,46
27	0,04	6,32	6,35	0,02	0,00	9,43	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	10,00	0,39	0,03
28	0,41	0,39	0,796	0,02	0,02	0,61	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	9,30	10,00	0,00	0,31
29	0,01	5,25	5,26	0,05	0,01	9,84	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,38	0,00
30	3,67	2,54	6,20	1,11	0,36	4,30	0,00	0,26	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	3,92	10,00	0,00	0,05
31	0,15	3,14	3,29	0,08	0,00	5,42	0,00	0,05	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	4,38	10,00	0,00	0,40
32	0,08	1,24	1,32	0,03	0,01	8,37	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,57	10,00	0,00	0,08
33	0,91	0,19	1,10	0,02	0,38	0,54	0,00	0,32	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	8,72	10,00	0,00	0,05
34	0,04	1,28	1,32	0,02	0,00	2,09	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	7,84	10,00	0,00	0,07
35	0,00	6,11	6,11	0,05	0,02	9,87	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,58	0,00
36	0,06	2,39	2,45	0,06	0,02	3,68	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,23	10,00	0,21	0,05
37	1,30	0,09	1,39	0,08	0,05	0,73	0,00	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	9,02	10,00	0,00	0,50
38	0,04	4,67	4,71	0,07	0,03	9,16	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	10,00	0,95	0,00
39	0,04	1,85	1,90	0,15	0,06	8,47	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	10,00	1,22	0,03
40	0,08	2,64	2,72	0,07	0,02	7,65	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,21	10,00	0,37	0,03
41	0,54	4,64	5,19	0,05	0,06	3,20	0,00	0,18	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,48	10,00	0,00	0,06
42	0,25	2,03	2,28	0,01	0,02	4,49	0,00	0,14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,32	10,00	0,00	0,32

Tabela 5: Composição química da apatita das amostras M1 e P1 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 4.

2. CATALÃO I-GO

2.1 AMOSTRAS M2-P2 (AUSINA)

Para o par de amostras M2-P2, foram integrados os dados das análises ao MO, à DRX e de solubilidade do fósforo.

A amostra AUSINA (M2) corresponde ao minério de alimentação da usina de beneficiamento. O estudo ao MO da amostra M2 permitiu identificar minerais opacos e óxi-hidróxidos de Fe (40%), grãos de apatita (30%) (100 a 300µm) e quartzo (25%) em meio a um material composto por argilomineral 2:1 e carbonatos de granulação muito fina (ambos perfazem apenas cerca de 5% da lâmina). A figura 39 mostra os difratogramas do par M2-P2 com os principais minerais encontrados. Comparando-os, nota-se que os picos do argilomineral 2:1 e dos carbonatos estão ausentes no produto; além disso, há diminuição na intensidade dos picos da apatita, da goethita e do quartzo.

Figura 39: Difratogramas de raios-X de M2 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e de P2 com quartzo, goethita e apatita.

A principal característica da amostra M2, quando comparada com as outras amostras de Catalão I, é sua elevada porcentagem de apatita (30%) acompanhada de uma grande

quantidade tanto de quartzo quanto de óxi-hidróxidos de Fe. Alguns grãos de quartzo e apatita encontram-se fraturados e recobertos por material ferruginoso.

A avaliação visual ao MO da amostra P2 mostra que os grãos remanescentes de apatita e quartzo encontram-se mais alterados e indica diminuição na quantidade destes minerais, em comparação com a amostra natural M2.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P2 obtido pelo processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 40; tabela 17). Os dados apresentados na figura 40 mostram que o teor de P_2O_5

Figura 40: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M2-P2.

solúvel da amostra M2 apresenta maior solubilidade em ácido cítrico 2% (19%) do que em CNA (5%) e em água (1%).

As análises de solubilidade do P da amostra P2 em ácido cítrico 2% apresentaram problemas, o que foi refletido nos resultados, que apresentam solubilidade maior que 100%. No item sobre ensaios de solubilidade do P esta problemática será detalhada. O teor de P_2O_5 da amostra P2 é

ainda 74% solúvel em CNA e 57% solúvel em água. De todas as amostras analisadas esta é a que apresenta o maior teor de P_2O_5 solúvel em água. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P2 apresenta um aumento de cerca de 62 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água e de 16 vezes em CNA.

2.2 AMOSTRAS M3-P3 (CRMINA)

Para o par de amostras M3-P3, foram integrados os dados das análises ao MO, à DRX e de solubilidade do fósforo.

A amostra CRMINA (M3) corresponde a uma composição de rejeitos da mina. O estudo ao MO da amostra M3 permitiu identificar minerais opacos e óxi-hidróxidos de Fe (60%), quartzo (25%), apatita (10%) (100 a 200µm) e calcita (5%). A figura 41 mostra os difratogramas do par M3-P3 com os principais minerais encontrados. Comparando-os observa-se que, no DRX do produto, não há mais picos de calcita e que houve diminuição na intensidade dos picos do quartzo, da goethita e principalmente da apatita.

Figura 41: Difratogramas de raios-X de M3, com quartzo (Qtz), goethita (Gt), apatita (Ap) e calcita (Cal), e de P3 com quartzo, goethita e apatita.

A grande porcentagem de material ferruginoso, maior até do que a da amostra M2, é a principal característica de M3. O Fe ocorre como goethita, disperso na lâmina e ao redor dos grãos de quartzo e apatita. A figura 42 mostra os opacos e o quartzo (grãos brancos) em meio a material essencialmente ferruginoso.

Figura 42: Opacos e quartzo em meio a material ferruginoso fino (M3).

Na amostra P3, ocorrem grãos remanescentes de quartzo e apatita alterados, além de restos de carbonato, não diagnosticados à DRX, opacos e matéria

orgânica, como foi verificado no estudo ao MO. Como nos outros produtos estudados, em P3 também há diminuição evidente na quantidade dos grãos minerais em comparação com sua amostra natural.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P3 obtido pelo

Figura 43: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M3-P3.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 43; tabela 17). Os dados apresentados na figura 43 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M3 é maior (12%) para a análise em ácido cítrico 2% do que para os ensaios em CNA (5%) e em água (1%). O produto P3 apresenta maior teor de P_2O_5 solúvel (50%) em CNA, diferentemente do que ocorre na amostra

natural M3. O P_2O_5 da amostra P3 é ainda 42% solúvel em ácido cítrico 2% e 35% solúvel em água. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P3 apresenta um aumento de cerca de 33 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 3 vezes em ácido cítrico 2% e de 10 vezes em CNA.

2.3 AMOSTRAS SÍLICO-CARBONATADAS

2.3.1 Amostras M4-P4 (SCPOBRE)

Para o par de amostras M4-P4 foram utilizadas todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra SCPOBRE (M4), minério “sílico-carbonatado pobre da mina”, foi coletada próxima à rocha sã. O estudo ao MO da amostra M4 permitiu identificar opacos e óxi-hidróxidos de Fe (15%), quartzo (15%), grãos de apatita (10%) (100 a 300µm) e argilomineral 2:1 (10%) em meio a um material composto essencialmente por carbonatos (calcita e dolomita) (50%). Esta amostra apresenta pouco óxi-hidróxido de Fe devido à sua proximidade com a rocha sã. A figura 44 mostra os difratogramas do par M4-P4 com os principais minerais encontrados.

Figura 44: Difratogramas de raios-X de M4 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P4 com quartzo, argilomineral 2:1, apatita e dolomita.

No difratograma de P4 observa-se diminuição na intensidade do pico a 14Å do argilomineral 2:1, além da ausência dos outros picos deste mineral, anteriormente presentes em M4. O pico do quartzo é o que apresenta maior intensidade em P4. Observa-se ainda ausência do pico da calcita e diminuição no da dolomita. Os picos da apatita presentes em

M4 estão pouco evidentes e, embora o reconhecimento deles seja difícil no difratograma de P4, existem grãos remanescentes no produto, que foram descritos por outras técnicas (MO e MEV).

A maioria dos grãos apatíticos de M4 apresenta-se limpa, sem inclusões de outros materiais, com textura e composição homogêneas e com fraturas abertas (FA) e fechadas (FF) (grau 2) (figura 45). Alguns grãos encontram-se envoltos pelo argilomineral 2:1 e pelos opacos (figura 46).

Figura 45: Apatita típica de M4 com textura e composição homogêneas e fraturas abertas e fechadas (grau 2).

Figura 46: Apatita, carbonato, argilomineral 2:1 (Vrm) e Fe (M4).

Outros grãos de apatita que ocorrem em M4 apresentam poucos vazios dentro do grão (grau 2) (figura 47) e, em alguns casos, encontram-se intimamente associados ao argilomineral 2:1 ou ao carbonato (figura 48), embora ainda preservem textura e composição homogêneas.

Figura 47: Grão de apatita alterado com textura homogênea e poucos vazios (grau 2) (M4).

Figura 48: Grãos de apatita (grau 2) intimamente associados com dolomita (Dol) e argilomineral 2:1(Vrm) (M4).

Na figura 49 observa-se em detalhe a apatita (figura 48) com fraturas abertas e fechadas (grau 2) associada a pequenos grãos de argilomineral 2:1 (<20µm).

Figura 49: Grão de apatita fraturado (grau 2) associado ao argilomineral 2:1 (M4).

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica que a amostra P4, quando comparada com M4, apresenta diminuição na quantidade dos grãos de apatita. Além disso, os grãos apatíticos do produto são menores que os encontrados na amostra natural; enquanto em M4 os grãos chegam a 300µm, no produto, os grãos chegam a aproximadamente 200µm (figuras 50 e 51). Devido à diminuição na

quantidade dos grãos e ao fato de em M4 já existir pouca apatita, foi difícil encontrar grãos remanescentes no produto. As fraturas pré-existentes na apatita da amostra natural podem ter contribuído para o ataque devido à circulação dos óxidos nítricos por estas descontinuidades.

Figura 50: Grãos de apatita com fraturas abertas e fechadas e poucos vazios em seu interior (grau 2) (M4).

Figura 51: Grão alterado (grau 3) de apatita junto com argilomineral 2:1 e matéria orgânica (P4).

A apatita de P4 é mais alterada que a de M4. Embora na amostra natural os grãos já estivessem alterados (grau 2), no produto o grau de alteração é maior (grau 3) (figuras 52 e 53). Os pontos 1, 2 e 3 da figura 52 mostram ao EDS composição de apatita com um pouco de Al; alguns pontos em regiões alteradas do grão da figura 53 também mostram a presença de Al. Este Al é proveniente do argilomineral 2:1, já que este é o único mineral presente na amostra natural que apresenta Al em sua composição.

Figura 52: Apatita alterada (grau 3) (P4).

Figura 53: Apatita alterada (grau 3) (P4).

Análises químicas qualitativas ao MEV-EDS, na apatita da amostra P4, em porções de textura não-apatítica, mostram picos de maior intensidade do Ca, além da presença de Al, Si, P, S e K (figura 54).

Figura 54: Apatita alterada (grau 3) (mesmo grão da figura 51) com vazios e porções de textura não-apatítica que ao EDS mostram a presença de Ca, Al, P, Si, S e K (P4).

Figura 55: Apatita primária (1), secundária (3) e carbonato (2) (P4).

Embora a apatita de M4 seja primária, no seu produto foi encontrada apatita secundária que ocorre com hábito fibroso (figura 55). Considerando que a amostra P4 é derivada de M4, deve-se considerar a presença de apatita secundária também em M4.

As análises microlocalizadas à ME de M4 (tabela 6) foram feitas em pontos sãos dos grãos e as de P4, tanto em pontos sãos como em alterados. A tabela 7 mostra a composição

química da apatita das amostras M4 e P4 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 6.

Diferentemente do observado na apatita de Jacupiranga, alguns grãos de apatita das amostras M4-P4 mostram a presença de ETR (Ce_2O_3 e La_2O_3).

As análises nos pontos sãos das amostras M4-P4 fecham próximas de 100%, com um intervalo entre 94 e 98% (figura 56). O total dos pontos alterados apresenta um maior intervalo de variação (20 a 96%) (figura 57).

Figura 56: Relação entre o total das análises do par M4-P4 nos pontos sãos.

Figura 57: Variação do total de todas as análises no par M4-P4.

Na figura 58 os pontos sãos, que fecham entre 95 e 98%, apresentam razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ predominantemente entre 1,25 e 1,35, isto é, próxima de 1,32, valor encontrado na fluorapatita com estequiometria perfeita.

Na figura 59 optou-se por fazer o gráfico em relação às análises e não ao total devido à presença de pontos alterados que apresentam grande variação no valor do total da análise. Embora a maioria dos pontos analisados esteja próxima de 1,32, existem valores que destoam tanto para abaixo como para cima do esperado.

Figura 58: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M4-P4 em relação ao total das análises.

Figura 59: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todas análises do par M4-P4.

Figura 60: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados de P4 em relação ao total das análises.

A figura 60 mostra a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ das análises feitas em pontos alterados em relação ao total das análises. Observa-se uma concentração de pontos próxima de 100% que apresentam a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ao redor de 1,32. Existem também alguns pontos que tiveram total baixo, mas que ainda mantêm a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ próxima de 1,32. Há ainda pontos que ocorrem tanto abaixo como acima de 1,32.

Em relação ao F, seu teor é maior para as análises nos pontos sãos, onde varia predominantemente entre 1,0 e 1,5%, do que nos pontos alterados (figura 61). Na figura 62 observa-se que não há uma grande variação em relação ao F para os pontos sãos, mesmo quando relacionados ao total.

Figura 61: Teor em F dos pontos sãos e alterados do par M4-P4.

Figura 62: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M4-P4.

Figura 63: Correlação entre teor em F e total dos pontos alterados de P4.

Em relação às análises nos pontos alterados, o F varia de 0,0 a 1,5%, sendo que a maioria dos pontos encontra-se abaixo de 1,0% (figura 61). A maioria das análises que fecham abaixo de 80% (figura 63) apresenta teor zero em F e as que fecham acima, provavelmente em pontos menos alterados, apresentam teor em F ao redor de 1%; assim, quanto menor o total da análise, ou

seja, quanto mais alterado o ponto, menor o teor em F obtido.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P4 obtido pelo processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas

Figura 64: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M4-P4.

(figura 64; tabela 17). Os dados apresentados na figura 64 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M4 é maior (12%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (3%) e em água (2%). O teor de P_2O_5 solúvel da amostra P4 é de 39% em ácido cítrico 2%, de 35% em CNA e de 3% em água. Estes dados indicam que há compostos fosfáticos neoformados, solúveis nos três extratores, principalmente

em ácido cítrico 2% e CNA. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P4 apresenta um aumento de cerca de 2 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 3 vezes em ácido cítrico 2% e de 13 vezes em CNA.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ca ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O-F	O-Cl	Suma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos são da apatita de M4																				
1	0,18	0,04	52,88	0,00	0,00	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,06	1,06	0,00	0,77	0,00	96,72	1,29
2	0,14	0,05	52,29	0,00	0,00	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09	41,60	1,19	0,00	0,86	0,00	96,81	1,26
3	0,15	0,04	53,01	0,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,86	1,04	0,00	0,75	0,00	97,77	1,27
4	0,00	0,06	50,42	0,00	0,00	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	40,44	0,73	0,00	0,53	0,00	93,17	1,25
5	0,09	0,04	52,84	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	40,29	1,30	0,00	0,94	0,00	95,55	1,31
6	0,10	0,05	52,23	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	0,10	40,05	1,09	0,00	0,79	0,00	95,38	1,30
7	0,11	0,04	52,26	0,00	0,00	1,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	41,60	1,36	0,00	0,98	0,00	97,08	1,26
8	0,13	0,07	52,67	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	40,17	1,19	0,00	0,86	0,00	95,64	1,31
9	0,12	0,00	52,17	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	40,21	1,32	0,00	0,95	0,00	95,17	1,30
10	0,05	0,05	52,88	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,16	39,46	0,90	0,00	0,65	0,00	95,34	1,34
11	0,06	0,04	52,25	0,00	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	40,96	1,37	0,00	0,99	0,00	95,84	1,28
12	0,09	0,09	51,97	0,00	0,00	1,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	40,77	1,02	0,00	0,74	0,00	95,12	1,27
13	0,12	0,05	52,18	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	40,45	1,55	0,00	1,12	0,00	95,51	1,29
Pontos são da apatita de P4																				
14	0,05	0,04	53,76	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	42,26	1,52	0,00	1,10	0,00	98,82	1,27
15	0,00	0,00	53,29	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,16	40,74	0,93	0,00	0,67	0,00	96,34	1,31
16	0,13	0,00	53,93	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	40,40	1,55	0,00	1,12	0,00	97,21	1,34
17	0,12	0,00	53,82	0,00	0,00	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,12	40,81	1,88	0,00	1,12	0,00	97,88	1,32
18	0,12	0,00	53,16	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,01	1,37	0,00	0,99	0,00	95,62	1,33
19	0,15	0,00	52,06	0,00	0,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	41,85	1,03	0,00	0,75	0,00	96,35	1,24
20	0,14	0,00	52,43	0,00	0,00	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,66	1,33	0,00	0,96	0,00	95,67	1,29
21	0,08	2,51	47,39	0,00	0,51	1,07	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	3,74	37,31	1,18	0,00	0,86	0,00	95,52	1,27
22	0,12	0,07	52,35	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,12	0,50	40,31	1,43	0,00	1,03	0,00	96,62	1,30
23	0,11	0,06	52,35	0,00	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,15	40,91	1,15	0,00	0,83	0,00	96,03	1,28
24	0,13	0,04	53,15	0,00	0,00	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	41,27	1,05	0,00	0,76	0,00	97,09	1,29
25	0,19	0,00	52,84	0,00	0,00	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	39,63	1,52	0,00	1,10	0,00	95,71	1,33
26	0,00	0,00	53,49	0,00	0,00	1,03	0,00	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	41,04	1,09	0,00	0,79	0,00	97,11	1,30
27	0,14	0,00	53,26	0,00	0,00	1,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	42,25	1,08	0,00	0,78	0,00	97,85	1,26
28	0,11	0,00	53,19	0,00	0,00	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	40,88	1,24	0,00	0,90	0,00	96,97	1,30
29	0,06	0,04	53,52	0,00	0,00	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	41,30	1,48	0,00	1,07	0,00	97,80	1,30
30	0,11	0,00	52,91	0,00	0,00	1,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	40,99	1,06	0,00	0,77	0,00	96,62	1,29
31	0,30	0,00	51,48	0,00	0,00	2,33	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	40,49	1,48	0,00	1,07	0,00	96,94	1,27
32	0,25	0,00	51,44	0,13	0,00	2,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,27	1,27	0,00	0,92	0,00	96,92	1,25
33	0,22	0,00	51,43	0,00	0,00	2,49	0,00	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,03	40,01	1,58	0,00	1,14	0,00	96,54	1,29
34	0,12	0,00	52,82	0,00	0,00	1,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	40,37	1,33	0,00	0,96	0,00	96,20	1,31
35	0,15	0,00	52,57	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,09	0,00	39,88	1,36	0,00	0,99	0,00	95,78	1,32
36	0,14	0,00	53,18	0,00	0,00	1,49	0,00	0,00	0,46	0,21	0,00	0,00	0,06	40,35	1,45	0,00	1,05	0,00	97,35	1,32

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	RnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos alterados da apatita de P4																				
37	0,11	0,15	40,10	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,01	0,87	32,23	1,12	0,00	0,81	0,00	78,50	1,24
38	0,00	0,00	28,35	0,00	0,00	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,14	39,70	1,38	0,00	1,00	0,00	71,73	0,71
39	0,30	3,04	31,32	0,00	8,45	0,75	0,98	0,43	0,00	0,00	0,00	1,57	5,11	23,47	0,00	0,18	0,00	0,05	75,60	1,33
40	0,11	0,07	48,16	0,00	0,15	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,76	0,18	33,85	1,28	0,06	0,93	0,02	87,57	1,42
41	0,08	0,08	42,32	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,02	0,48	28,92	0,60	0,13	0,43	0,04	79,33	1,46
42	0,00	0,00	32,12	0,00	0,17	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	2,12	0,36	27,55	0,00	0,11	0,00	0,03	63,28	1,17
43	0,08	0,05	12,43	0,08	0,00	0,64	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	2,45	0,45	20,61	0,00	0,11	0,00	0,03	36,97	0,60
44	0,06	0,03	15,11	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,18	0,11	11,65	0,00	0,74	0,00	0,22	29,16	1,30
45	0,00	0,00	49,19	0,00	0,00	1,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,14	0,07	41,59	0,83	0,00	0,60	0,00	94,35	1,18
46	0,13	0,07	24,24	0,00	0,00	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,72	0,35	24,99	0,00	0,15	0,00	0,04	56,59	0,97
47	0,14	0,06	48,16	0,00	0,00	1,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	41,07	1,06	0,00	0,77	0,00	92,00	1,17
48	0,12	0,07	52,30	0,00	0,00	1,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,21	34,90	1,21	0,00	0,88	0,00	90,47	1,50
49	0,03	0,00	15,44	0,00	0,12	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,79	0,28	12,37	0,00	1,18	0,00	0,35	31,68	1,25
50	0,14	0,00	41,04	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,52	0,51	29,08	0,00	0,05	0,00	0,02	79,17	1,41
51	0,10	0,00	6,14	0,00	0,20	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,72	0,45	7,38	0,00	0,13	0,00	0,04	23,66	0,83
52	0,14	0,00	47,13	0,00	0,00	1,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,70	0,18	30,04	0,98	0,00	0,71	0,00	84,91	1,57
53	0,00	0,00	44,48	0,00	0,00	1,04	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,30	0,10	33,58	0,00	0,33	0,00	0,10	80,26	1,32
54	0,17	0,05	35,06	0,00	0,00	1,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,39	0,33	27,69	0,00	0,06	0,00	0,02	73,34	1,27
55	0,18	0,05	53,38	0,14	0,00	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	40,10	1,48	0,00	1,07	0,00	96,74	1,33
56	0,41	0,11	25,50	0,00	0,23	0,68	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	2,08	0,58	15,22	0,00	0,12	0,00	0,03	45,00	1,68
57	0,08	0,09	24,64	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,03	0,38	19,06	0,00	0,09	0,00	0,03	50,00	1,29
58	0,10	0,05	37,61	0,00	0,14	1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,97	0,26	29,03	0,91	0,13	0,66	0,04	71,21	1,30
59	0,00	0,15	20,10	0,00	0,47	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,76	1,16	16,43	0,00	0,09	0,00	0,03	40,63	1,22

Tabela 6: Composição química da apatita das amostras M4 e P4 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME.

	Si	P	Arsona	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Cr	K	La	Co	Ti	Ba	Al	óxidos	F	Cl
Pontos são da apatita de M4																		
1	0,00	6,00	6,00	0,06	0,01	9,78	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,58	0,00
2	0,02	6,15	6,17	0,05	0,01	9,79	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	0,66	0,00
3	0,00	6,10	6,10	0,05	0,01	9,77	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,56	0,00
4	0,01	6,23	6,24	0,00	0,02	9,82	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	0,42	0,00
5	0,01	5,94	5,95	0,03	0,01	9,86	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,72	0,00
6	0,02	5,93	5,95	0,03	0,01	9,79	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	10,00	0,60	0,00
7	0,02	6,16	6,18	0,04	0,01	9,79	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,75	0,00
8	0,00	5,92	5,92	0,04	0,02	9,82	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	10,00	0,65	0,00
9	0,01	5,98	5,99	0,04	0,00	9,83	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,73	0,00
10	0,03	5,78	5,81	0,02	0,01	9,81	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	10,00	0,49	0,00
11	0,02	6,11	6,13	0,02	0,01	9,86	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,76	0,00
12	0,01	6,09	6,10	0,03	0,02	9,83	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,57	0,00
13	0,02	6,03	6,04	0,04	0,01	9,84	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,86	0,00
Pontos são da apatita de P4																		
14	0,02	6,13	6,15	0,02	0,01	9,87	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,82	0,00
15	0,03	5,96	5,99	0,00	0,00	9,87	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	0,51	0,00
16	0,02	5,83	5,85	0,04	0,00	9,85	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,84	0,00
17	0,02	5,90	5,92	0,04	0,00	9,85	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	1,01	0,00
18	0,00	5,87	5,87	0,04	0,00	9,86	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,75	0,00
19	0,00	6,23	6,23	0,05	0,00	9,81	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,57	0,00
20	0,00	6,03	6,03	0,05	0,00	9,84	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,73	0,00
21	0,65	5,46	6,11	0,03	0,65	8,78	0,00	0,07	0,11	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	10,00	0,65	0,00
22	0,09	5,94	6,02	0,04	0,02	9,76	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	10,00	0,79	0,00
23	0,03	6,04	6,07	0,04	0,02	9,79	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	0,64	0,00
24	0,01	6,02	6,03	0,04	0,01	9,81	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,57	0,00
25	0,01	5,80	5,81	0,06	0,00	9,79	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,83	0,00
26	0,00	5,98	5,98	0,00	0,00	9,87	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	10,00	0,59	0,00
27	0,01	6,17	6,18	0,05	0,00	9,84	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,59	0,00
28	0,01	5,96	5,97	0,04	0,00	9,82	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,68	0,00
29	0,01	6,00	6,00	0,02	0,01	9,83	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,80	0,00
30	0,00	6,00	6,00	0,04	0,00	9,81	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	0,58	0,00
31	0,00	5,97	5,97	0,10	0,00	9,61	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,82	0,00
32	0,00	6,11	6,11	0,08	0,00	9,64	0,02	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,71	0,00
33	0,00	5,91	5,92	0,08	0,00	9,62	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,87	0,00
34	0,01	5,92	5,93	0,04	0,00	9,81	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,73	0,00
35	0,00	5,86	5,86	0,05	0,00	9,77	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	10,00	0,75	0,00
36	0,01	5,84	5,86	0,05	0,00	9,75	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	10,00	0,79	0,00

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos alterados da apatita de P4																		
37	0,18	5,75	5,93	0,04	0,05	9,05	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	10,00	0,75	0,00
38	0,04	10,43	10,47	0,00	0,00	9,43	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	10,00	1,35	0,00
39	1,03	4,02	5,05	0,12	0,92	6,79	0,00	1,43	0,09	0,25	0,03	0,00	0,00	0,00	0,37	10,00	0,00	0,06
40	0,03	5,13	5,16	0,04	0,02	9,24	0,00	0,02	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	10,00	0,72	0,02
41	0,09	4,61	4,70	0,03	0,02	8,54	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,33	10,00	0,36	0,04
42	0,10	6,21	6,31	0,00	0,00	9,17	0,00	0,04	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	10,00	0,00	0,05
43	0,26	10,29	10,55	0,09	0,04	7,85	0,04	0,00	0,22	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	1,70	10,00	0,00	0,11
44	0,06	5,51	5,57	0,06	0,02	9,05	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78	10,00	0,00	0,70
45	0,01	6,41	6,42	0,00	0,00	9,59	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	10,00	0,48	0,00
46	0,10	6,29	6,40	0,07	0,03	7,72	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	10,00	0,00	0,07
47	0,00	6,56	6,56	0,05	0,02	9,74	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	0,63	0,00
48	0,04	5,12	5,16	0,04	0,02	9,72	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	10,00	0,66	0,00
49	0,14	5,49	5,63	0,03	0,00	8,67	0,00	0,05	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,11	10,00	0,00	1,05
50	0,09	4,59	4,69	0,05	0,00	8,21	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,65	10,00	0,00	0,02
51	0,26	3,57	3,82	0,11	0,00	3,75	0,00	0,09	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,86	10,00	0,00	0,13
52	0,03	4,44	4,47	0,05	0,00	8,81	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	10,00	0,54	0,00
53	0,02	5,83	5,85	0,00	0,00	9,77	0,00	0,00	0,12	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,07	10,00	0,00	0,11
54	0,07	4,81	4,87	0,07	0,02	7,70	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,03	10,00	0,00	0,02
55	0,01	5,80	5,81	0,06	0,01	9,77	0,02	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,80	0,00
56	0,19	4,10	4,29	0,25	0,05	8,69	0,00	0,06	0,12	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78	10,00	0,00	0,06
57	0,11	4,89	5,01	0,05	0,04	8,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,80	10,00	0,00	0,05
58	0,06	5,64	5,70	0,04	0,02	9,24	0,00	0,03	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	10,00	0,66	0,05
59	0,47	5,68	6,15	0,00	0,09	8,79	0,00	0,16	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	10,00	0,00	0,06

Tabela 7: Composição química da apatita das amostras M4 e P4 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 6.

2.3.2 Amostras M5-P5 (SCRICA)

Para o par de amostras M5-P5 foram integrados os dados das análises ao MO, à DRX e de solubilidade do fósforo.

A amostra SCRICA (M5), minério “silico-carbonatado rico da mina”, foi coletada próxima à rocha sã. O estudo ao MO da amostra M5 permitiu identificar apatita (20%) de até 50µm, opacos e óxi-hidróxidos de Fe (10%) e argilomineral 2:1 (10%) em meio a um material composto essencialmente por carbonatos (calcita e dolomita) (60%). Esta amostra diferencia-se de M4 pela quantidade de apatita, maior em M5, e pela granulometria dos minerais, menor em M5. A figura 65 mostra os difratogramas do par M5-P5 com os principais minerais encontrados.

Figura 65: Difrátogramas de raios-X de M5 com argilomineral 2:1 (Vrm), carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e apatita (Ap) e de P5 com argilomineral 2:1, dolomita, apatita e quartzo.

No difratograma de P5 observa-se que o pico da calcita, que antes do ataque estava evidente, não ocorre mais; há ainda diminuição na intensidade dos picos do argilomineral 2:1, da dolomita e da apatita. A ausência do pico da calcita em P5 indica que este mineral é mais susceptível ao ataque que a dolomita, já que o pico desta ainda está presente em P5. Esta ausência do pico da calcita no produto já havia sido diagnosticada no DRX do produto P4. Ainda no difratograma de P5 observa-se a presença do pico de quartzo que estava

ausente em M5. Como já visto na amostra P1, a proveniência deste quartzo pode estar relacionada à adição de matéria orgânica.

O estudo ao MO do produto P5 mostra o material laranja correspondente à matéria orgânica e grãos remanescentes de carbonato, opacos, apatita e quartzo. A avaliação visual ao MO indica que a amostra P5, quando comparada com M5, apresenta diminuição na quantidade dos grãos minerais. Os grãos de quartzo e apatita do produto apresentam características texturais diferentes das observadas na amostra natural, como por exemplo, a quantidade de fraturas, que é maior no produto.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P5 obtido pelo

Figura 66: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M5-P5.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural nas análises em ácido cítrico 2% e CNA (figura 66; tabela 17). Os dados da figura 66 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M5 é maior (4%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (1%) e em água (1%). O ensaio de solubilidade em água no produto da amostra P5 apresentou problemas de perda do material durante sua realização e não foi completado. O teor de P_2O_5 solúvel

em relação ao P_2O_5 total da amostra P5 é de 35% em ácido cítrico 2% e de 27% em CNA. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P5 apresenta um aumento de cerca de 29 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em CNA e de 9 vezes em ácido cítrico 2%.

2.4 REJEITOS DAS ETAPAS DE FLOTAÇÃO DA USINA

2.4.1 Amostras M6-P6 (RFG)

Para o par de amostras M6-P6 foram utilizadas, com exceção da catodoluminescência, todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra RFG (M6) corresponde ao rejeito da flotação dos materiais grossos. O estudo ao MO da amostra M6 permitiu identificar grãos de quartzo (50%), minerais opacos e óxi-hidróxidos de Fe (30%), apatita (15%) (100 a 200µm), argilomineral 2:1 e carbonatos (juntos perfazem 5%). A figura 67 mostra os difratogramas do par M6-P6 com os principais minerais encontrados.

Figura 67: Difratogramas de raio-X de M6 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol) e de P6 com quartzo e goethita.

No difratograma de P6 o pico a 14Å do argilomineral 2:1 está ausente, o que indica que este mineral foi consumido durante o ataque nítrico. Dentre as amostras de Catalão I, estudadas até agora, isto difere do observado nos pares M4-P4 e M5-P5, onde há apenas diminuição do pico a 14Å, mas está de acordo com o visto no par M2-P2. Os picos dos carbonatos e da apatita também não foram diagnosticados no difratograma de P6. Além disso, ocorre ainda diminuição nos picos da goethita. O único mineral com pico proeminente no difratograma do produto é o quartzo.

A principal característica da apatita de M6 é o recobrimento de sua superfície por óxi-hidróxidos de Fe; alguns grãos de quartzo também estão recobertos por material ferruginoso. As figuras 68 e 69 mostram um grão de apatita recoberto por material ferruginoso, com fraturas abertas e fechadas (grau 2); ao MEV nota-se que o Fe está localizado somente em suas bordas (parte branca); a parte destacada com um círculo vermelho corresponde a uma inclusão de monazita (fosfato de elementos terras-raras).

Figura 68: Grão de apatita circundado por material ferruginoso (M6).

Figura 69: Apatita circundada por material ferruginoso, com fraturas abertas e textura homogênea (grau 2). Em sua parte central (porção branca) ocorre monazita (M6).

Alguns grãos apatíticos de M6 apresentam, além da superfície fraturada, vazios em seu interior (figura 70). Alguns destes vazios apresentam em seu interior um material de morfologia diferente da apatítica (figuras 70 e 71), com aspecto fibroso que, analisado ao MEV-EDS mostra a presença de Al. Em alguns pontos analisados, o pico do Al no espectro EDS apresenta intensidade próxima da intensidade dos picos de P e Ca, o que pode indicar a presença de fosfato aluminoso. Estes grãos de apatita são classificados, devido às fraturas abertas e fechadas, aos vazios e à morfologia diferenciada, como de grau 3 de alteração (anexo 1).

Figura 70: Grãos de apatita (M6) (grau 3). O círculo em vermelho está em detalhe na figura 71.

Figura 71: Detalhe do material de morfologia e composição não-apatítica dentro da apatita (grau 3) (M6).

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica que a amostra P6, quando comparada com M6, apresenta diminuição na quantidade dos grãos de apatita e que os grãos residuais apresentam-se menores que os de M6 (figuras 72 a 74).

Figura 72: Grãos de apatita de M6 com cerca de 200µm; o grão à direita apresenta pirocloro em seu interior (NP).

Figura 73: Grão de apatita residual com cerca de 100µm (P6) (NP).

Figura 74: Grão de apatita residual <100µm (P6) (NP).

Além da diminuição no tamanho, a apatita do produto encontra-se tão alterada quanto a de M6, com fraturas abertas, vazios em seu interior e porções alteradas de textura não-apatítica. As porções de textura não-apatítica apresentam Al. Como esta característica foi observada na apatita de M6, esta morfologia pode ser pré-existente. Uma hipótese é que estas porções tenham sido apenas intensificadas e não formadas durante o processo Humifert. Estas características classificam estes grãos de P6 de grau 3 de alteração (figura 75). Existem ainda alguns grãos que, além das características citadas acima, encontram-se fragmentados em grãos menores (figura 76).

Figura 75: Grão de apatita (branco) (grau 3) (P6).

Figura 76: Grão fraturado (grau 3) em detalhe (P6).

Na amostra P6, a matéria orgânica utilizada durante o processo apresenta partes com textura homogênea, e outras com textura heterogênea, caracterizada pela presença de pequenos grãos de apatita e quartzo. As porções destacadas com círculos vermelhos na figura 77 apresentam textura homogênea.

Figura 77: Aglomerado de matéria orgânica com porções homogênea e heterogênea (P6).

Análises químicas qualitativas ao MEV-EDS na matéria orgânica mostram heterogeneidade composicional dada pelos picos dos elementos presentes, que apresentam intensidades diferentes, dependendo da área analisada (figura 78). Além disso, a presença dos vários elementos encontrados contribui para a hipótese citada anteriormente que considera a matéria orgânica como um material de adsorção para os elementos solubilizados durante o ataque. Deve-se ressaltar ainda que o P não foi encontrado em todos os espectros obtidos.

Figura 78: Aglomerado de matéria orgânica com 3 EDS que mostram a heterogeneidade química do material (P6).

As análises microlocalizadas à ME de M6 (tabela 8) foram feitas em pontos não alterados dos grãos e as de P6, tanto em pontos sãos como em alterados. A tabela 9 mostra a composição química da apatita das amostras M6 e P6, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 8.

Assim como as análises das amostras M4-P4, as análises das amostras M6-P6 também mostram a presença de ETR (Ce_2O_3 e La_2O_3).

Nas análises em pontos sãos o total está próximo de 100%, com um intervalo entre 92 e 99% (figura 79). Foram feitas poucas análises na amostra P6 em comparação com o número de análises dos outros produtos analisados à ME. Nos pontos alterados, o total também está próximo de 100%, com exceção de uma análise que fechou próxima de 50% (figura 80); excluindo-se esta análise o intervalo encontrado no fechamento total está entre 84 e 95%, isto é, maior que o verificado para as análises realizadas em pontos sãos.

Figura 79: Relação entre o total das análises do par M6-P6 nos pontos sãos.

Figura 80: Variação do total de todas as análises no par M6-P6.

Na figura 81, há uma concentração de pontos que fecham entre 95 e 99% e apresentam a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ entre 1,24 e 1,30, intervalo dentro dos resultados encontrados para as amostras M1-P1 e M4-P4 analisadas anteriormente. Pelos dados da figura 82 observa-se que a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados apresenta valores próximos dos encontrados para os pontos sãos. Apenas a análise com total baixo (~50%) apresenta a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ distante dos outros valores encontrados.

Figura 81: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M6-P6 em relação ao total das análises.

Figura 82: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todos os pontos analisados no par M6-P6 em relação ao total das análises.

O teor em F encontrado é semelhante tanto para os pontos sãos quanto para os pontos alterados, com exceção do ponto alterado com total baixo e que, conseqüentemente,

apresenta teor em F menor (figuras 83 e 84). O intervalo de variação do F se dá preferencialmente entre 1,0 e 1,5%, valor este coerente com o encontrado nas análises de outras amostras [M1-P1-teor em F: 0,5-1,3% (pontos sãos) e 0,0-1,5% preferencialmente (pontos alterados)/ M4-P4-teor em F: 1,0-1,5% (pontos sãos) e 0,0-1,5% (pontos alterados)].

Figura 83: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M6-P6.

Figura 84: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M6-P6.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P6 obtido pelo

Figura 85: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M6-P6.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 85; tabela 17). Os dados apresentados na figura 85 mostram que a solubilidade do P_2O_5 da amostra M6 é maior (32%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (9%) e em água (3%). O produto P6 apresenta o maior teor de P_2O_5 solúvel (71%) em CNA, diferentemente do que ocorre na amostra natural M6. O P_2O_5 da amostra P6 é ainda 63% solúvel

em ácido cítrico 2% e 47% solúvel em água. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P6 apresenta um aumento de cerca de 18 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 8 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos sãos da apatita de M6																				
1	0,08	0,00	52,43	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,48	40,71	1,19	0,00	0,87	0,00	95,76	1,29
2	0,21	0,00	52,11	0,02	0,01	0,84	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	41,28	1,01	0,00	0,73	0,00	96,16	1,26
3	0,35	0,00	51,67	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	1,39	0,00	0,00	0,00	0,18	41,53	1,22	0,00	0,88	0,00	97,24	1,24
4	0,94	0,00	47,00	0,00	0,00	2,20	0,13	0,68	1,72	0,00	0,84	0,00	0,10	37,34	1,51	0,00	1,09	0,00	92,45	1,26
5	0,10	0,05	53,79	0,00	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	42,01	1,54	0,00	1,11	0,00	98,53	1,28
6	0,00	0,05	52,21	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	40,83	1,27	0,00	0,92	0,00	95,71	1,28
Pontos sãos da apatita de P6																				
7	0,10	0,06	52,81	0,00	0,00	1,17	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	0,30	40,96	1,36	0,00	0,99	0,00	97,52	1,29
8	0,31	0,00	51,57	0,00	0,00	1,09	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,21	0,15	41,04	1,48	0,00	1,07	0,00	96,83	1,26
Pontos alterados da apatita de P6																				
9	0,13	0,00	50,31	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,08	0,23	41,77	1,47	0,00	1,06	0,00	95,64	1,20
10	0,23	0,20	40,59	0,00	0,22	0,75	0,00	0,51	0,54	0,00	0,00	8,08	1,48	31,42	1,01	0,11	0,73	0,03	85,13	1,29
11	0,31	0,16	44,51	0,00	0,00	0,83	0,00	0,44	0,59	0,00	0,00	1,84	0,64	33,43	1,56	0,00	1,13	0,00	84,32	1,33
12	0,13	0,24	25,63	0,00	0,19	0,39	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	1,65	0,86	18,69	0,62	0,06	0,45	0,02	48,52	1,37
13	0,20	0,00	51,09	0,00	0,00	1,30	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	1,16	0,12	39,78	1,03	0,00	0,74	0,00	95,07	1,28

Tabela 8: Composição química da apatita das amostras M6 e P6 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME.

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos sãos da apatita de M6																		
1	0,08	6,06	6,15	0,03	0,00	9,88	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	10,00	0,66	0,00
2	0,00	6,13	6,13	0,07	0,00	9,80	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	10,00	0,56	0,00
3	0,03	6,16	6,19	0,12	0,00	9,70	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	10,00	0,67	0,00
4	0,02	5,80	5,82	0,33	0,00	9,24	0,00	0,00	0,23	0,03	0,05	0,12	0,00	0,00	0,00	10,00	0,88	0,00
5	0,05	6,10	6,14	0,03	0,01	9,88	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,83	0,00
6	0,09	6,12	6,20	0,00	0,01	9,90	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,71	0,00
Pontos sãos das apatitas de P6																		
7	0,05	6,00	6,05	0,03	0,02	9,79	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,75	0,00
8	0,03	6,09	6,11	0,11	0,00	9,68	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,04	10,00	0,82	0,00
Pontos alterados da apatita de P6																		
9	0,04	6,42	6,46	0,05	0,00	9,79	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	10,00	0,84	0,00
10	0,27	4,86	5,116	0,08	0,05	7,94	0,00	0,03	0,08	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	1,74	10,00	0,59	0,03
11	0,12	5,49	5,61	0,12	0,05	9,25	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,42	10,00	0,96	0,00
12	0,28	5,19	5,47	0,09	0,12	9,01	0,00	0,05	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64	10,00	0,64	0,04
13	0,02	5,87	5,89	0,07	0,00	9,54	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,24	10,00	0,57	0,00

Tabela 9: Composição química da apatita das amostras M6 e P6 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 8.

2.4.2 Amostras M7-P7 (RFF)

Para o par de amostras M7-P7 foram utilizadas, com exceção da catodoluminescência, todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra RFG (M7) corresponde ao rejeito de flotação dos materiais finos. O estudo ao MO da amostra M7 permitiu identificar quartzo (40%), opacos e óxi-hidróxidos de Fe (30%) e grãos de apatita (15%) (100 a 300µm), em meio a um material composto por argilomineral 2:1 e carbonatos (juntos perfazem 15% da lâmina). Além de apresentarem-se com granulação fina, há grãos maiores de argilomineral 2:1 e carbonatos. A figura 86 mostra os difratogramas do par M7-P7 com os principais minerais encontrados.

Figura 86: Difratogramas de raio-X com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vrm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P7 com quartzo, goethita e apatita.

No difratograma do produto (P7), como em P6, os picos do argilomineral 2:1 e dos carbonatos estão ausentes e observa-se diminuição na intensidade dos picos do quartzo, da goethita e da apatita.

Na amostra M7, assim como em M6, alguns grãos, tanto de apatita como de quartzo, estão envoltos por material ferruginoso (figuras 87 e 88).

Figura 87: Apatita envolta por material ferruginoso (M7).

Figura 88: Apatita envolta por material ferruginoso (M7).

Alguns grãos de apatita de M7 apresentam-se fraturados, fragmentados em grãos

Figura 89: Grão de apatita fraturado (grau 3) (M7).

menores, com vazios em seu interior e com porções de morfologia diferente da apatítica (figura 89), assim como observado em M6. Ao MEV-EDS estas porções mostram a presença de Si, Al e Fe; em algumas partes, a intensidade do pico do Al é maior que a dos outros elementos. As características destes grãos, morfologia heterogênea, vazios e fragmentos em seu interior os classificam como de grau 3 de alteração (anexo1).

Alguns grãos de apatita de M7 estão intimamente relacionados ao argilomineral 2:1 (figura 90) ou ao quartzo (figura 91). Nas figuras 90 e 91, as porções brancas que preenchem as fissuras são compostas por Fe. Estes grãos de apatita apresentam fraturas abertas e fechadas e textura homogênea, que os classificam como de grau 2 de alteração; assim percebe-se que, embora a apatita ocorra já bastante alterada (grau 3) em M7, grãos menos alterados também estão presentes. Como observado na amostra P4, em M7 também há apatita secundária (figura 92).

Figura 90: Grão de apatita (grau 2) ligado ao argilomineral 2:1 (M7).

Figura 91: Apatita (grau 2) (cinza mais claro) associada ao quartzo (cinza mais escuro) (M7).

Figura 92: Grão de apatita primária com apatita fibrosa, secundária, em sua borda (M7).

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica que a amostra P7, quando comparada com M7, apresenta uma diminuição na quantidade dos grãos de apatita. Na lâmina delgada de P7 foi difícil encontrar grãos remanescentes de apatita e os poucos encontrados são menores que os encontrados na amostra natural; enquanto em M7 os grãos chegam a 300µm, no produto, os grãos chegam a aproximadamente 200µm (figuras 93 a 95). A figura 93 mostra uma apatita de M7 (grau 3),

com cerca de 150µm e material de textura e composição não-apatítica em seu interior; as figuras 94 e 95 ilustram grãos de P7 com cerca de 100µm e 50µm respectivamente. Estes grãos apatíticos de P7 apresentam morfologia homogênea e fraturas abertas e fechadas, sendo por isso considerados como de grau 2 de alteração.

Figura 93: Apatita alterada com fraturas abertas e fechadas, vazios e material de textura não-apatítica em seu interior (grau 3) (M7).

Figura 94: Apatita (grau 2) ao lado de aglomerados de matéria orgânica (P7).

Figura 95: Apatita com Fe em uma de suas bordas (grau 2) (P7).

A partir dos dados obtidos, nota-se que alguns grãos de apatita de M7 são mais alterados que os de P7. Uma hipótese é que os grãos bastante alterados (grau 3) da amostra natural, devido às fraturas e aos vazios existentes, tenham sido consumidos durante o processo, já que havia uma maior superfície específica disponível ao ataque. Assim, os grãos remanescentes encontrados em P7, eram, provavelmente, pouco alterados antes do ataque, em M7.

A matéria orgânica de P7, como em P6, apresenta porções de textura heterogênea caracterizadas pela presença de pequenos grãos de apatita e de quartzo.

A figura 96 mostra um aglomerado de matéria orgânica com seus respectivos EDS (o ponto 9 não possui EDS correspondente). Observa-se que, dentro do aglomerado, ocorrem porções homogênea e heterogênea. A última caracteriza-se pela presença de pequenos grãos de quartzo, apatita e mica, diagnosticada apenas ao MEV. Os dois grãos que estão dentro da matéria orgânica são de quartzo (o maior) e de mica (o menor). Todos os espectros EDS obtidos na matéria orgânica apresentam fósforo. Na porção homogênea analisada (pontos 1, 2, 3 e 4), além do Ca e do P, outros elementos também estão presentes. Percebe-se que, como já visto nos aglomerados da amostra P6, há uma heterogeneidade neste material orgânico, pois os picos dos elementos ocorrem com intensidades diferentes dependendo do ponto analisado. O Ca é o único elemento que apresenta um comportamento homogêneo em todos os pontos analisados, pois ele sempre apresenta os picos de maior intensidade.

As outras análises foram feitas sobre partes heterogêneas da matéria orgânica. Nestas porções, a maior intensidade do pico do Ca ocorre apenas em alguns pontos analisados. Esta variação contribui com a afirmativa de heterogeneidade composicional na matéria orgânica, pois cada ponto analisado apresenta um comportamento diferenciado, mesmo a altura dos picos nos espectros EDS não sendo considerada quantitativamente.

A porção inferior da figura 96, onde ocorre a matéria orgânica, foi a área escolhida para se fazer o mapeamento químico de Catalão I (figura 97). O P encontra-se distribuído homogeneamente por toda a área e não existe uma distinção entre as porções homogênea e heterogênea da matéria orgânica. O único mapa que mostra claramente esta distinção é o do Ca, pois ele está mais concentrado na parte homogênea do material orgânico. Os EDS da figura 96 já mostravam esta predominância do Ca nesta região. O Al também encontra-se distribuído homogeneamente por toda a área analisada e o Si preferencialmente nos grãos de quartzo presentes.

Figura 96: Matéria orgânica com grãos de quartzo e mica em seu interior além de pontos onde foram realizadas análises químicas qualitativas (P7).

Figura 97: Região de P7 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas com os elementos encontrados.

As análises microlocalizadas à ME de M7 (tabela 10) foram feitas em pontos não alterados dos grãos e as de P7, tanto em pontos sãos como em alterados. A tabela 11 mostra a composição química da apatita das amostras M7 e P7, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 10.

A apatita analisada no par M7-P7 também mostra ETR (Ce_2O_3 e La_2O_3). Isto indica que a presença destes elementos é uma peculiaridade da apatita de Catalão I, já que esta característica também foi observada nos pares M4-P4 e M6-P6.

Nas análises em pontos sãos o total varia entre 91 e 98% (figura 98). Como observado nas amostras P1, P4 e P6, nos pontos alterados ocorre uma maior variação no total das análises, embora algumas ainda fechem próximas de 90%, existe um maior intervalo do total obtido, que varia entre 49 e 95% (figura 99).

Figura 98: Relação entre o total das análises do par M7-P7 nos pontos sãos.

Figura 99: Variação do total de todas as análises no par M7-P7.

Na figura 100, a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos, que fecham próximos de 100%, encontra-se próxima de 1,32. A variação ao redor deste valor, predominantemente entre 1,25 e 1,35, como nas outras amostras analisadas, indica substituições nos sítios catiônico e aniônico (sítio do PO_4^{3-}) da apatita. Em relação aos pontos alterados, a maioria concentra-se entre 1,0 e 1,5 de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, embora existam valores que ocorram tanto abaixo quanto acima deste intervalo. A figura 101 mostra que a variação na razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos alterados é maior que a encontrada nos pontos sãos.

Figura 100: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M7-P7 em relação ao total das análises.

Figura 101: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todos os pontos analisados no par M7-P7 em relação ao total das análises.

O teor em F obtido é maior para as análises dos pontos sãos, onde varia de 1,0 a 2,7%, do que para os pontos alterados, onde varia de 0,0 a 1,0%. As figuras 102 e 103 mostram que, quanto maior o total obtido na análise, maior é o teor em F. A figura 102 mostra que, diferentemente do observado em P1 e P4, alguns pontos alterados, que com total baixo (<60%), continuam a apresentar teor em F próximo de 1,0%. Nas outras amostras observava-se uma tendência decrescente para o teor em F, quanto menor o total da análise.

Figura 102: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M7-P7.

Figura 103: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M7-P7.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P7 obtido pelo

Figura 104: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M7-P7.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 104; tabela 17). Os dados apresentados na figura 104 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M7 é maior (23%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (7%) e em água (3%). O produto P7 apresenta teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico 2% (56%) semelhante ao encontrado no ensaio com CNA (57%). O ensaio de solubilidade do produto em água

mostra que cerca de 35% do P_2O_5 total da amostra foi solubilizado. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P7 apresenta um aumento de cerca de 13 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 9 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos sãos da apatita de M7																				
1	0,10	0,00	53,31	0,00	0,00	1,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,44	1,12	0,00	0,81	0,00	97,10	1,29
2	0,09	0,00	53,44	0,00	0,00	1,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	41,38	1,63	0,00	1,18	0,00	97,89	1,29
3	0,06	0,00	52,66	0,00	0,00	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	41,21	1,19	0,00	0,86	0,00	96,51	1,28
4	0,12	0,00	52,89	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,63	40,88	0,88	0,00	0,64	0,00	96,86	1,29
5	0,08	0,00	52,48	0,00	0,17	0,84	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,00	0,60	39,34	1,08	0,00	0,78	0,00	95,53	1,33
6	0,11	0,04	53,48	0,00	0,00	1,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	41,05	1,24	0,00	0,90	0,00	97,31	1,30
7	0,16	0,07	52,67	0,00	0,00	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	40,82	1,26	0,00	0,91	0,00	96,36	1,29
8	0,25	0,00	51,39	0,00	0,32	1,44	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,02	0,08	41,71	1,03	0,00	0,75	0,00	97,03	1,23
9	0,24	0,00	51,88	0,00	0,00	1,28	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,04	42,15	1,58	0,00	1,15	0,00	97,97	1,23
10	0,11	0,00	52,03	0,00	0,00	1,16	0,00	0,50	0,88	0,00	0,00	0,00	0,41	40,10	1,26	0,00	0,91	0,00	96,44	1,30
11	0,24	0,00	52,59	0,00	0,00	1,24	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,06	40,21	1,30	0,00	0,94	0,00	96,19	1,31
12	0,08	0,00	53,17	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,02	0,43	39,64	1,29	0,00	0,94	0,00	96,33	1,34
13	0,24	0,00	51,91	0,00	0,00	1,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,66	1,29	0,00	0,93	0,00	95,52	1,28
14	0,12	0,00	52,62	0,00	0,00	1,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	40,87	1,40	0,00	1,02	0,00	96,44	1,29
15	0,14	0,00	52,70	0,00	0,00	1,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	42,49	0,97	0,00	0,70	0,00	97,69	1,24
Pontos sãos da apatita de P7																				
16	0,12	0,08	51,26	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,22	40,83	1,20	0,00	0,87	0,00	95,68	1,26
17	0,08	0,07	50,14	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,27	38,53	0,98	0,06	0,71	0,02	91,60	1,30
18	0,13	0,00	53,07	0,00	0,00	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,40	1,53	0,00	1,10	0,00	97,40	1,28
19	0,35	0,00	51,30	0,00	0,00	1,95	0,00	0,00	1,11	0,00	0,00	0,00	0,00	39,72	1,69	0,00	1,22	0,00	96,12	1,29
20	0,26	0,00	51,27	0,00	0,00	1,57	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,13	0,00	40,17	1,94	0,00	1,41	0,00	96,03	1,28
21	0,11	0,00	52,48	0,00	0,28	1,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,41	1,84	0,00	1,33	0,00	96,32	1,30
22	0,00	0,00	52,30	0,00	0,00	1,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	40,57	1,15	0,00	0,84	0,00	95,49	1,29
23	0,48	0,00	45,47	0,00	0,20	5,53	0,00	0,00	2,37	0,00	0,00	0,08	0,00	36,37	2,69	0,00	1,95	0,00	93,18	1,25
24	0,14	0,00	51,50	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,05	40,74	1,10	0,00	0,79	0,00	95,26	1,26
25	0,16	0,09	46,95	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	5,58	1,31	37,12	0,71	0,00	0,51	0,00	93,63	1,26
Pontos alterados das apatitas de P7																				
26	0,05	0,09	51,14	0,00	0,00	1,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,36	0,20	39,83	0,86	0,00	0,62	0,00	94,71	1,28
27	0,22	0,11	26,12	0,00	1,19	0,51	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	1,52	0,21	18,08	0,97	0,34	0,71	0,10	49,93	1,44
28	0,00	0,04	39,35	0,00	0,99	1,09	0,00	0,40	0,71	0,00	0,00	10,23	0,20	25,44	0,00	0,00	0,00	0,00	78,45	1,55
29	0,10	0,19	24,08	0,00	0,36	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,80	0,44	21,43	0,00	0,18	0,00	0,05	57,31	1,12
30	0,11	0,13	41,29	0,00	0,00	1,01	0,00	0,00	0,51	0,17	0,00	1,66	0,33	33,96	0,91	0,08	0,66	0,02	80,16	1,22
31	0,22	0,47	8,28	0,19	2,02	0,97	0,19	0,29	1,12	0,18	0,00	2,15	1,33	9,05	0,50	0,96	0,36	0,29	27,93	0,91
32	0,28	0,84	16,99	0,34	13,06	1,91	0,10	0,00	1,33	0,62	0,00	2,46	1,06	18,42	1,05	0,24	0,76	0,07	58,68	0,92
33	0,00	0,07	52,20	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,32	40,29	1,00	0,00	0,73	0,00	95,07	1,30
34	0,00	0,04	24,90	0,00	0,26	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,03	0,23	13,83	0,00	0,00	0,00	0,00	50,60	1,80
35	0,08	0,11	38,91	0,00	0,00	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,93	0,52	31,48	0,53	0,00	0,38	0,00	82,33	1,24
36	0,00	0,11	37,78	0,00	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,91	0,32	30,61	0,00	0,13	0,00	0,04	73,89	1,23

Tabela 10: Composição química da apatita das amostras M7 e P7 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME.

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos sãos da apatita de M7																		
1	0,00	6,05	6,05	0,03	0,00	9,85	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,61	0,00
2	0,01	6,02	6,03	0,03	0,00	9,84	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,89	0,00
3	0,01	6,09	6,09	0,02	0,00	9,84	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,66	0,00
4	0,11	6,01	6,12	0,04	0,00	9,84	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	10,00	0,48	0,00
5	0,11	5,81	5,91	0,03	0,00	9,80	0,00	0,03	0,09	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	10,00	0,59	0,00
6	0,02	5,96	5,98	0,04	0,01	9,83	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,67	0,00
7	0,03	6,01	6,04	0,06	0,02	9,81	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,69	0,00
8	0,01	6,20	6,21	0,08	0,00	9,67	0,00	0,05	0,15	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,57	0,00
9	0,01	6,25	6,26	0,08	0,00	9,74	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,88	0,00
10	0,07	5,94	6,01	0,04	0,00	9,76	0,00	0,00	0,12	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	10,00	0,70	0,00
11	0,01	5,90	5,91	0,08	0,00	9,76	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	10,00	0,71	0,00
12	0,07	5,79	5,86	0,03	0,00	9,83	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	10,00	0,71	0,00
13	0,00	6,05	6,05	0,08	0,00	9,77	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,72	0,00
14	0,01	6,03	6,04	0,04	0,00	9,82	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,77	0,00
15	0,04	6,27	6,31	0,05	0,00	9,83	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,53	0,00
Pontos sãos da apatita de P7																		
16	0,04	6,06	6,10	0,04	0,02	9,64	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	10,00	0,66	0,00
17	0,05	5,94	5,99	0,03	0,02	9,78	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	0,56	0,02
18	0,00	6,06	6,06	0,04	0,00	9,83	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,83	0,00
19	0,00	5,88	5,88	0,12	0,00	9,61	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	10,00	0,94	0,00
20	0,00	5,99	5,99	0,09	0,00	9,68	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	10,00	1,08	0,00
21	0,00	5,96	5,96	0,04	0,00	9,80	0,00	0,04	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	1,02	0,00
22	0,08	6,07	6,15	0,00	0,00	9,90	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	0,64	0,00
23	0,00	5,70	5,70	0,17	0,00	9,03	0,00	0,03	0,59	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,02	10,00	1,57	0,00
24	0,01	6,12	6,13	0,05	0,00	9,80	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	10,00	0,62	0,00
25	0,22	5,40	5,62	0,05	0,02	8,64	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,13	10,00	0,39	0,00
Pontos alterados da apatita de P7																		
26	0,03	5,88	5,92	0,02	0,02	9,56	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	10,00	0,47	0,00
27	0,07	4,80	4,86	0,13	0,05	8,77	0,00	0,31	0,09	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,56	10,00	0,97	0,18
28	0,03	3,84	3,87	0,00	0,01	7,51	0,00	0,15	0,11	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	2,15	10,00	0,00	0,00
29	0,11	4,71	4,82	0,05	0,07	6,69	0,00	0,08	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,99	10,00	0,00	0,08
30	0,07	6,05	6,12	0,05	0,04	9,31	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,41	10,00	0,61	0,03
31	0,84	4,84	5,68	0,27	0,44	5,60	0,10	1,07	0,36	0,15	0,07	0,26	0,08	0,00	1,60	10,00	1,00	1,02
32	0,29	4,30	4,59	0,15	0,34	5,02	0,08	3,01	0,31	0,03	0,00	0,13	0,13	0,00	0,80	10,00	0,91	0,11
33	0,06	5,99	6,05	0,00	0,02	9,82	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	10,00	0,56	0,00
34	0,06	2,92	2,97	0,00	0,01	6,65	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,24	10,00	0,00	0,00
35	0,10	4,92	5,02	0,03	0,03	7,70	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,16	10,00	0,31	0,00

Tabela 11: Composição química da apatita das amostras M7 e P7 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 10.

2.4.3 Amostras M8-P8 (RFULTRAF)

Para o par de amostras M8-P8 foram integrados os dados das análises ao MO, à DRX e de solubilidade do fósforo.

A amostra RFULTRAF (M8) corresponde ao rejeito de flotação dos materiais ultrafinos. O estudo ao MO da amostra M8 permitiu identificar opacos e óxi-hidróxidos de Fe (40%), quartzo (30%), apatita (15%), argilomineral 2:1 e carbonatos (juntos perfazem 15% da lâmina). A figura 105 mostra os difratogramas do par M8-P8 com os principais minerais encontrados.

Figura 105: Difratogramas de raio-X de M8 com quartzo (Qtz), argilomineral 2:1 (Vm), goethita (Gt), apatita (Ap) e carbonatos (calcita-Cal e dolomita-Dol), e de P8 com quartzo, goethita e apatita.

No difratograma de P8, assim como nos produtos P6 e P7, o pico a 14Å do argilomineral 2:1 está ausente. Ocorre ainda diminuição na intensidade dos picos dos outros minerais, com exceção da goethita que se torna mais evidente no difratograma de P8.

A amostra M8 é semelhante aos outros rejeitos de flotação da mina de Catalão I (M6 e M7); a principal diferença refere-se à granulação, mais fina em M8, que impossibilita o reconhecimento dos minerais ao MO. A figura 106 mostra uma visão geral da lâmina de M8 onde somente os opacos são facilmente reconhecidos.

Figura 106: Visão geral de M8 com minerais que apresentam granulação muito fina (NP).

Figura 107: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M8-P8.

Na amostra P8, como nos outros produtos, há diminuição na quantidade dos minerais, quando comparada com sua amostra natural M8. Ao MO somente os grãos de quartzo, que ocorrem alterados por causa do ataque, são reconhecidos.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P8 obtido pelo processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 107; tabela 17). Os dados apresentados na figura 107 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M8 é maior (24%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (4%) e água (0,3%). O produto P8 apresenta maior teor de P_2O_5 solúvel em CNA (60%), diferentemente do que ocorre na amostra natural M8. O P_2O_5 da amostra P8 é ainda 39% solúvel em ácido cítrico 2% e 13% solúvel em água.

Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P8 apresenta um aumento de cerca de 44 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 14 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%.

3. PATOS DE MINAS

Oba (2002) fez uma descrição do local de onde as amostras de Patos de Minas foram coletadas. As amostras aqui estudadas são derivadas do "run of mine" que foi transportado das frentes de lavra até a britagem primária no britador de mandíbulas. A amostra de minério britada foi então submetida a etapas de classificação em peneira, fragmentação em moinho de impacto e nova classificação em peneira. Posteriormente, a amostra passou pelas etapas de deslamagem em hidrociclones e moagem em moinho de barras e de bolas. O produto gerado na moagem em moinho de barras é a amostra denominada Minério da Mina (M9-PM-MIN). O "underflow" de uma das etapas de hidrociclonagem é a amostra denominada Concentrado Gravítico (M10-PM-CG). O "underflow" da hidrociclonagem após a moagem em moinho de bolas é a alimentação da flotação em coluna que originou a amostra denominada Concentrado de Flotação (M11-PM-CF).

3.1 AMOSTRAS M9-P9 (PM-MIN)

Para o par de amostras M9-P9 foram utilizadas, com exceção da catodoluminescência, todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra PM-MIN (M9) corresponde ao minério da mina de Patos de Minas. O estudo ao MO da amostra M9 permitiu identificar apatita (50%) (100 a 200µm), quartzo (20%) e material ferruginoso (5%) em meio a um material de granulação muito fina constituído por mica (25%). A figura 108 mostra os difratogramas de M9 e P9, com os principais minerais presentes.

Figura 108: Difratomogramas de raio-X de M9 com quartzo (Qtz), apatita (Ap) e mica (Ill) e P9 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.

Diferentemente da flogopita de Jacupiranga e do argilomineral 2:1 de Catalão I, em Patos de Minas o filossilicato é representado pela illita (Damasceno 1989 *apud* Damasceno 1978). O difratograma de P9 mostrou diminuição na intensidade dos picos de todos os minerais, principalmente nos da mica.

Como nas amostras dos rejeitos das etapas de flotação de Catalão I, alguns grãos de quartzo e de apatita da amostra M9 estão envoltos por material ferruginoso. A principal característica da apatita de Patos de Minas é sua íntima associação com o quartzo (figuras 109 e 110).

Figura 109: Grão de apatita (cinza claro) associado com quartzo (cinza escuro) (grau 1) (M9).

Figura 110: Grãos de apatita (grau 1) associados ao quartzo e grãos de quartzo (M9).

A apatita da amostra M9 apresenta fraturas fechadas e textura heterogênea, devido à presença do quartzo; ela é considerada de grau 1 de alteração porque a heterogeneidade composicional dos grãos, isto é, a íntima associação da apatita com o quartzo, tem origem genética e não intempérica. Alguns grãos apresentam ainda uma diferença textural e composicional, principalmente em suas bordas, esta sim, alteração intempérica, que

Figura 111: Apatita com borda de textura e composição diferenciada do resto do grão (grau 2) (M9).

classifica os grãos como de grau 2 de alteração. A figura 111 mostra uma apatita de textura heterogênea que apresenta textura e composição apatítica na sua parte central, não alterada, e textura não-apatítica, de característica esponjosa e composição diferenciada, com presença de Al, Si, K e Ca, em sua porção alterada, na borda do grão.

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica que a amostra P9, quando comparada com M9, apresenta diminuição na quantidade dos grãos de apatita e de quartzo e que os grãos residuais, apresentam-se do mesmo tamanho que em M9 (figuras 112 e 113).

A quantidade de grãos de apatita remanescentes de P9 é maior em relação às outras regiões estudadas. Isto pode ser explicado devido ao fato de já haver uma maior quantidade de apatita em M9 e da apatita da amostra natural além de estar associada ao quartzo, apresentar fraturas fechadas que podem ter dificultado a circulação dos óxidos nítricos no interior dos grãos.

Figura 112: Grãos de apatita (cinza claro) associados ao quartzo (cinza escuro) (graus 1 e 2) (M9).

Figura 113: Apatita remanescente (grau 2) ao lado de aglomerado de matéria orgânica (P9).

O comportamento da apatita do produto também difere do observado até agora para as outras áreas estudadas, pois ela não apresenta aumento no grau de alteração, em relação à sua amostra natural. Comparando-se a apatita da amostra natural com a da amostra tratada nota-se que não existem diferenças texturais entre elas (figuras 114 e 115).

Figura 114: Apatita fraturada com borda de textura não-apatítica (M9) (grau 2).

Figura 115: Apatita fraturada com Si (cinza escuro) e borda com textura diferenciada (grau 2) (P9).

No produto P9 alguns grãos apatíticos ocorrem envoltos por matéria orgânica (figuras 116 a 118) que apresenta, em algumas porções, pequenos grãos de quartzo e apatita em seu interior (figura 119).

Figura 116: Grãos de apatita dentro de aglomerado de matéria orgânica (P9).

Figura 117: Grãos de apatita de P9. O à direita está dentro de aglomerado de matéria orgânica.

Figura 118: Grãos de apatita de P9 (grau 2) junto a aglomerados de matéria orgânica.

Figura 119: Apatita (grau 2) associada com quartzo, circundada por matéria orgânica com grãos em seu interior (P9).

O fato da apatita estar envolta por material orgânico pode ter contribuído para uma liberação mais lenta do fósforo no solo. Isto ocorre porque os ácidos húmicos presentes na matéria orgânica ajudam a desestabilizar a estrutura da apatita e assim fazem com que o fósforo presente no mineral se torne disponível para as plantas durante a decomposição da matéria orgânica.

A presença de compostos solúveis neoformados no interior da matéria orgânica, indicada pelas análises pontuais qualitativas (MEV-EDS), também pode ter contribuído para a liberação mais lenta do fósforo no solo. Este recobrimento retardaria a retrogradação do fósforo, já que o elemento seria liberado apenas com a degradação do material orgânico. Oba (2002) cita que a presença de matéria orgânica recobrindo tanto grãos de apatita como compostos neoformados é responsável pelo maior prazo de disponibilização do fósforo para as plantas. Isto é confirmado pelos ensaios agronômicos já realizados, nos quais verificou-se que o composto organo-fosfatado disponibilizou o fósforo após mais de sessenta dias de sua aplicação (Oba 2000).

Análises químicas qualitativas ao MEV-EDS mostram que, como observado nas amostras P6 e P7, na matéria orgânica da amostra P9 também ocorre uma heterogeneidade composicional, dada pela diferença na intensidade dos picos, dependendo do ponto analisado (figura 120). No produto de Patos de Minas os pontos analisados apresentam Ca, P, Al e Si em todos os pontos analisados. O S, que aparece em alguns espectros, é proveniente da própria matéria orgânica. O Ca é o único elemento que tem um comportamento semelhante em todos os pontos, pois apresenta pico de maior intensidade em todos os espectros obtidos.

Figura 120: Matéria orgânica com grãos de quartzo e apatita em sua borda além de pontos onde foram realizadas análises químicas qualitativas (P9).

Como nas amostras dos produtos de Jacupiranga (P1) e de Catalão I (P7), também foi escolhida uma área com matéria orgânica de uma das lâminas de Patos de Minas, no caso P9, para que fosse feito um mapeamento químico com o intuito de procurar o fósforo que se encontra além da apatita (figura 121).

O mapa de distribuição do P mostra uma maior intensidade de pontos onde estão localizados os grãos de apatita e observa-se que, além de nos grãos, este elemento também ocorre disseminado, em menor quantidade, na matéria orgânica presente. Embora onde ocorre a matéria orgânica, a presença do Ca seja mais evidente que a do P, seus respectivos mapas de distribuição química são semelhantes. Observa-se o Ca concentrado nos grãos de apatita e disseminado nos aglomerados de matéria orgânica. Em relação ao mapa do Si observa-se que, este elemento ocorre tanto dentro dos grãos de apatita, devido à íntima associação do quartzo com o fosfato, como disseminado dentro da matéria orgânica. O Al e o K, ambos provenientes da mica, estão concentrados principalmente nos aglomerados de matéria orgânica. De uma maneira geral percebe-se que todos os elementos estão presentes dentro do material orgânico o que contribui para classificá-lo como um material de adsorção para os elementos que foram solubilizados devido à desestabilização da estrutura cristaloquímica dos minerais, causada pelo ataque nítrico.

Figura 121: Região de P9 mapeada quimicamente e seus respectivos mapas com os elementos encontrados.

As análises microlocalizadas à ME de M9 (tabela 12) foram feitas em pontos não alterados dos grãos e as de P9, tanto em pontos sãos como em alterados. A tabela 13 mostra a composição química da apatita das amostras M9 e P9, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 12.

Os dados obtidos à ME mostram que a apatita de Patos de Minas, diferencia-se da apatita de Jacupiranga e Catalão I, pela maior quantidade de Al_2O_3 nos pontos sãos.

Nas análises em pontos sãos do par M9-P9 o total se deu próximo de 100%, com uma variação entre 88 e 100% (figura 122).

Em P9 também foram feitas análises em pontos alterados, mas como visto anteriormente, a apatita das amostras M9 e P9 é muito semelhante e isto pode indicar que as alterações analisadas na apatita do produto sejam pré-existent. Como não há uma maneira conclusiva de dizer se as alterações são ou não causadas pelo processo, optou-se por também mostrar os resultados encontrados nas análises dos pontos alterados. Nestas porções há maior variação no total (39 a 88%) (figura 123).

Figura 122: Relação entre o total das análises do par M9-P9 nos pontos sãos.

Figura 123: Variação do total de todas as análises no par M9-P9.

Os dados da figura 124 mostram que a razão CaO/P_2O_5 dos pontos sãos, que fecham próximos de 100%, encontra-se próxima de 1,32. A variação que ocorre neste valor, predominantemente entre 1,20 e 1,35, como nas amostras das outras regiões estudadas, indica substituições nos sítios catiônico e aniônico (sítio do PO_4^{3-}) da apatita.

Em relação às porções alteradas, a maioria dos pontos analisados concentra-se entre 1,0 e 1,5 de CaO/P_2O_5 , embora existam valores que ocorrem abaixo deste intervalo (figura 125). A figura 125 mostra maior variação da razão CaO/P_2O_5 nos pontos alterados em relação aos sãos.

Figura 124: Razão CaO/P_2O_5 dos pontos sãos do par M9-P9 em relação ao total das análises.

Figura 125: Razão CaO/P_2O_5 de todos os pontos analisados do par M9-P9 em relação ao total das análises.

O teor em F obtido é maior para as análises nos pontos sãos, onde varia predominantemente entre 1 e 2%, do que para os pontos alterados, onde varia de 0 a 1% (figura 126). Os dados das figuras 126 e 127 mostram que quanto maior o total da análise maior é o teor em F obtido, na maioria dos casos. Aqui, como na amostra P7, ainda existem pontos de total baixo, mas que continuam com teor em F próximo de 1%.

Figura 126: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M9-P9.

Figura 127: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M9-P9.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P9 obtido pelo

Figura 128: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M9-P9.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 128; tabela 17). Os dados apresentados na figura 128 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M9 é maior (24%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (5%) e água (1%). O teor de P_2O_5 solúvel da amostra P9 é de 49% em ácido cítrico 2%, de 38% em CNA e de 23% em água. Comparando-se com sua amostra natural, a amostra P9 apresenta um

aumento de cerca de 23 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 8 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%. Assim, embora o ensaio em ácido cítrico 2% seja o com maior teor de P_2O_5 solúvel no produto P9, em comparação com os outros ensaios, ele é o que apresenta menor aumento na solubilidade.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos são da apatita de M9																				
1	0,19	0,05	52,62	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,05	40,40	1,71	0,07	1,24	0,02	96,04	1,30
2	0,18	0,00	52,92	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,12	39,17	2,03	0,07	1,47	0,02	95,33	1,35
3	0,19	0,06	52,05	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,17	39,68	1,43	0,00	1,04	0,00	94,46	1,31
4	0,15	0,00	52,18	0,00	0,50	0,69	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,87	40,40	1,68	0,00	1,22	0,00	96,88	1,29
Pontos são da apatita de P9																				
5	0,19	0,12	51,42	0,00	0,00	0,68	0,23	0,00	0,00	0,00		0,66	3,68	38,60	1,40		1,02		96,99	1,33
6	0,18	0,04	50,95	0,00	0,00	0,57	0,04	0,00	0,00	0,00		0,23	0,76	40,06	2,28		1,65		96,82	1,27
7	0,18	0,04	50,69	0,00	0,11	0,61	0,07	0,00	0,00	0,00		0,41	2,80	37,44	1,93		1,40		94,28	1,35
8	0,13	0,00	50,28	0,00	0,00	0,62	0,10	0,00	0,00	0,00		0,40	0,84	39,04	1,86		1,35		93,26	1,29
9	0,09	0,00	36,85	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00		0,13	32,16	29,26	1,73		1,25		100,71	1,26
10	0,10	0,00	52,68	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	39,81	1,67	0,00	1,21	0,00	95,05	1,32
11	0,06	0,00	25,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	49,83	21,52	0,58	0,00	0,42	0,00	97,96	1,20
12	0,24	0,10	50,50	0,00	0,40	0,86	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	0,88	37,31	1,11	0,00	0,80	0,00	92,18	1,35
13	0,23	0,00	51,83	0,00	0,00	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,37	38,55	1,43	0,00	1,04	0,00	93,30	1,34
14	0,15	0,00	52,20	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	39,62	1,86	0,00	1,35	0,00	94,52	1,32
15	0,11	0,00	52,15	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,52	38,94	1,82	0,00	1,32	0,00	94,18	1,34
16	0,15	0,17	48,10	0,00	0,00	0,61	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	2,07	38,12	1,49	0,00	1,08	0,00	92,34	1,26
17	0,18	0,00	50,19	0,00	0,00	0,71	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,48	39,04	1,39	0,00	1,01	0,00	92,49	1,29
18	0,19	0,00	50,91	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,22	37,79	1,54	0,00	1,11	0,00	91,58	1,35
19	0,15	0,16	47,57	0,00	0,21	0,56	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	1,26	2,33	37,97	1,30	0,00	0,94	0,00	91,86	1,25
20	0,21	0,00	51,06	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	2,77	37,79	1,96	0,00	1,42	0,00	94,96	1,35
21	0,23	0,00	51,79	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,73	38,61	1,85	0,00	1,34	0,00	94,33	1,34
22	0,16	0,00	51,43	0,00	0,00	0,95	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,16	39,94	1,77	0,00	1,28	0,00	94,66	1,29
23	0,17	0,00	52,61	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,07	39,21	1,69	0,00	1,23	0,00	94,56	1,34
24	0,16	0,00	50,28	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,80	37,35	1,65	0,00	1,19	0,00	91,18	1,35
25	0,21	0,00	52,81	0,00	0,00	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,04	38,78	1,60	0,00	1,16	0,00	94,39	1,36
26	0,15	0,16	45,98	0,00	0,28	0,80	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	1,11	9,67	35,57	1,43	0,00	1,03	0,00	95,41	1,29
27	0,23	0,00	52,81	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,05	39,63	1,49	0,00	1,08	0,00	94,90	1,33
28	0,16	0,00	51,69	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	37,82	1,56	0,06	1,13	0,02	92,21	1,37
29	0,00	0,00	46,72	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	4,87	35,43	1,12	0,07	0,81	0,02	88,78	1,32
30	0,17	0,00	52,14	0,00	0,00	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,16	39,34	1,46	0,00	1,06	0,00	94,19	1,33
31	0,06	0,27	47,70	0,00	0,21	0,52	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	1,92	2,82	38,35	1,51	0,00	1,10	0,00	93,79	1,24
32	0,05	0,00	27,39	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	47,84	22,59	0,00	0,00	0,00	0,00	98,49	1,21
33	0,16	0,00	51,26	0,00	0,00	0,60	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	1,60	39,97	1,64	0,00	1,19	0,00	95,86	1,28
34	0,20	0,00	50,53	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	4,52	39,95	1,31	0,00	0,95	0,00	97,29	1,26
35	0,12	0,00	51,42	0,00	0,00	0,80	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	39,69	1,46	0,00	1,06	0,00	93,78	1,30
36	0,20	0,05	52,00	0,00	0,29	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,07	39,02	1,44	0,00	1,05	0,00	93,97	1,33
37	0,16	0,00	52,13	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,16	40,13	1,56	0,00	1,13	0,00	94,94	1,30
38	0,06	0,00	30,82	0,00	0,15	0,31	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	40,28	24,48	0,89	0,00	0,65	0,00	97,38	1,26
39	0,08	0,06	23,02	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	48,79	17,45	0,68	0,00	0,49	0,00	91,00	1,32

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos alterados de P9																				
40	0,07	0,65	8,11	0,00	1,46	0,00	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	7,74	13,27	6,73	0,00	0,50	0,00	0,15	39,60	1,21
41	0,06	0,12	42,66	0,00	1,03	0,47	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	2,38	2,39	34,34	1,11	0,13	0,80	0,04	84,91	1,24
42	0,00	0,15	17,74	0,00	3,29	0,23	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	2,66	4,23	15,20	0,00	0,46	0,00	0,14	44,23	1,17
43	0,06	0,73	4,06	0,00	2,45	0,00	1,68	0,00	0,00	3,94	0,00	7,78	26,35	5,65	0,00	0,43	0,00	0,13	53,12	0,72
44	0,00	0,44	23,04	0,00	17,76	0,15	0,79	0,00	0,00	0,00	0,00	4,66	6,85	20,25	0,00	0,28	0,00	0,08	74,22	1,14
45	0,06	0,70	5,58	0,00	24,10	0,00	0,84	0,00	0,00	1,42	0,00	6,80	13,41	5,49	0,00	0,11	0,00	0,03	58,52	1,02
46	0,00	0,54	23,77	0,00	1,02	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,16	4,93	8,02	20,36	0,56	0,10	0,41	0,03	60,29	1,17
47	0,00	0,75	5,69	0,00	1,96	0,21	1,32	0,00	0,00	0,00	0,00	9,84	23,89	7,47	0,00	0,17	0,00	0,05	51,30	0,76
48	0,00	0,17	30,54	0,00	0,00	0,20	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	1,25	11,54	23,44	0,00	0,17	0,00	0,05	67,65	1,30
49	0,15	0,28	27,26	0,00	2,59	0,38	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	2,93	21,37	23,35	0,90	0,16	0,66	0,05	79,94	1,17
50	0,18	0,22	32,97	0,00	0,76	0,36	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	2,11	4,92	25,47	1,14	0,14	0,82	0,04	68,55	1,29
51	0,08	0,58	34,27	0,00	0,68	0,38	1,48	0,00	0,00	1,43	0,00	7,38	11,47	27,62	1,13	0,10	0,82	0,03	86,59	1,24
52	0,11	0,50	41,21	0,00	0,27	0,59	1,08	0,00	0,00	0,00	0,00	3,81	9,26	30,79	0,98	0,00	0,71	0,00	88,60	1,34
53	0,14	0,21	16,54	0,00	0,79	0,31	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	3,39	3,98	13,10	0,77	0,18	0,56	0,05	39,85	1,26

Tabela 12: Composição química da apatita das amostras M9 e P9 em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME (lacunas correspondem a elementos não analisados).

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos são da apatita de M9																		
1	0,01	5,95	5,96	0,06	0,01	9,81	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	0,94	0,02
2	0,02	5,76	5,78	0,06	0,00	9,84	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	1,12	0,02
3	0,03	5,91	5,94	0,06	0,02	9,82	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,80	0,00
4	0,15	5,95	6,10	0,05	0,00	9,72	0,00	0,07	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	10,00	0,93	0,00
Pontos são da apatita de P9																		
5	0,64	5,72	6,37	0,07	0,03	9,65	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00		0,14	10,00	0,78	
6	0,14	6,10	6,23	0,06	0,01	9,81	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00		0,05	10,00	1,30	
7	0,50	5,69	6,19	0,06	0,01	9,74	0,00	0,02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00		0,09	10,00	1,10	
8	0,15	6,00	6,15	0,05	0,00	9,78	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00		0,09	10,00	1,07	
9	8,02	6,18	14,20	0,04	0,00	9,85	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00		0,04	10,00	1,37	
10	0,00	5,89	5,89	0,03	0,00	9,87	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	0,92	0,00
11	17,82	6,51	24,33	0,04	0,00	9,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	10,00	0,66	0,00
12	0,16	5,59	5,75	0,08	0,03	9,58	0,00	0,06	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	10,00	0,62	0,00
13	0,06	5,77	5,83	0,08	0,00	9,81	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	0,80	0,00
14	0,00	5,92	5,92	0,05	0,00	9,87	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	1,04	0,00
15	0,09	5,82	5,91	0,04	0,00	9,87	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	1,02	0,00
16	0,38	5,94	6,32	0,05	0,05	9,48	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	10,00	0,87	0,00
17	0,09	6,00	6,08	0,06	0,00	9,76	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	10,00	0,80	0,00
18	0,04	5,75	5,79	0,07	0,00	9,81	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	10,00	0,87	0,00
19	0,43	5,96	6,40	0,05	0,04	9,45	0,00	0,03	0,06	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	10,00	0,76	0,00
20	0,49	5,71	6,21	0,07	0,00	9,77	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	10,00	1,11	0,00
21	0,13	5,76	5,89	0,08	0,00	9,78	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	1,03	0,00
22	0,03	6,01	6,04	0,05	0,00	9,79	0,00	0,00	0,10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	1,00	0,00
23	0,01	5,80	5,81	0,06	0,00	9,85	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,94	0,00
24	0,15	5,76	5,91	0,06	0,00	9,82	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	0,95	0,00
25	0,01	5,70	5,70	0,07	0,00	9,82	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,88	0,00
26	1,85	5,78	7,63	0,06	0,05	9,45	0,00	0,05	0,09	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	10,00	0,87	0,00
27	0,01	5,84	5,85	0,08	0,00	9,84	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,82	0,00
28	0,00	5,68	5,68	0,05	0,00	9,83	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	10,00	0,88	0,02
29	0,97	5,95	6,91	0,00	0,00	9,92	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,70	0,02
30	0,03	5,86	5,89	0,06	0,00	9,83	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,81	0,00
31	0,51	5,91	6,43	0,02	0,07	9,31	0,00	0,03	0,05	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	10,00	0,87	0,00
32	15,96	6,38	22,35	0,03	0,00	9,79	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	10,00	0,00	0,00
33	0,28	6,00	6,29	0,06	0,00	9,75	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	10,00	0,92	0,00
34	0,82	6,14	6,96	0,07	0,00	9,84	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,75	0,00
35	0,00	5,98	5,98	0,04	0,00	9,81	0,00	0,00	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,82	0,00
36	0,01	5,79	5,81	0,07	0,01	9,77	0,00	0,04	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,80	0,00
37	0,03	5,99	6,01	0,05	0,00	9,84	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,87	0,00
38	11,88	6,11	17,99	0,04	0,00	9,74	0,00	0,04	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	10,00	0,83	0,00
39	18,76	5,68	24,44	0,06	0,03	9,48	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	10,00	0,83	0,00

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos alterados da apatita de P9																		
40	6,17	2,65	8,82	0,06	0,45	4,04	0,00	0,57	0,00	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	4,24	10,00	0,00	0,40
41	0,48	5,79	6,26	0,02	0,04	9,10	0,00	0,17	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	10,00	0,70	0,04
42	1,65	5,03	6,68	0,00	0,09	7,43	0,00	1,07	0,05	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	1,22	10,00	0,00	0,31
43	12,05	2,19	14,24	0,05	0,50	1,99	0,00	0,94	0,00	0,98	0,00	0,00	1,35	0,00	4,19	10,00	0,00	0,33
44	1,46	3,66	5,13	0,00	0,14	5,28	0,00	3,18	0,02	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	1,17	10,00	0,00	0,10
45	3,58	1,24	4,82	0,03	0,28	1,60	0,00	5,38	0,00	0,29	0,00	0,00	0,28	0,00	2,14	10,00	0,00	0,05
46	2,36	5,07	7,43	0,00	0,24	7,49	0,00	0,25	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	1,71	10,00	0,52	0,05
47	10,74	2,84	13,58	0,00	0,50	2,74	0,00	0,74	0,05	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	5,21	10,00	0,00	0,13
48	3,30	5,67	8,97	0,00	0,07	9,35	0,00	0,00	0,03	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	10,00	0,00	0,08
49	5,86	5,42	11,28	0,08	0,11	8,01	0,00	0,59	0,06	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	10,00	0,78	0,08
50	1,24	5,43	6,67	0,09	0,08	8,90	0,00	0,16	0,05	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	10,00	0,90	0,06
51	2,28	4,66	6,94	0,03	0,17	7,32	0,00	0,11	0,04	0,38	0,00	0,00	0,21	0,00	1,73	10,00	0,71	0,03
52	1,80	5,06	6,85	0,04	0,14	8,56	0,00	0,04	0,07	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	10,00	0,60	0,00
53	1,68	4,68	6,36	0,11	0,13	7,48	0,00	0,28	0,08	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	1,69	10,00	1,03	0,13

Tabela 13: Composição química da apatita das amostras M9 e P9 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 12.

3.2 AMOSTRAS M10-P10 (PM-CG)

Para o par de amostras M10-P10 foram integrados os dados das análises ao MO, à DRX e de solubilidade do fósforo, além dos resultados da catodoluminescência que se encontram em um item específico.

A amostra PM-CG (M10) corresponde ao concentrado gravítico obtido durante o processo de beneficiamento do minério de Patos de Minas. O estudo ao MO da amostra M10 permitiu identificar apatita (60%) de até 100 μ m, quartzo (25%) e material ferruginoso (<5%) em meio a um material de granulação muito fina composto por mica (10%). A figura 129 mostra os difratogramas de M10 e P10 com os principais minerais presentes.

Figura 129: Difratogramas de raio-X de M10 com quartzo (Qtz), apatita (Ap) e mica (Ill) e de P10 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.

Diferentemente da amostra P9, no difratograma de P10 o pico a 10Å da mica está ausente. Já o comportamento dos outros minerais em P10 é semelhante ao de P9, pois ocorre apenas diminuição na intensidade dos picos dos grãos de quartzo e apatita.

O produto P10 apresenta um pico a 2,96Å que não ocorre na amostra natural M10. Este pico é um indício de algum composto formado durante o processo Humifert que não pôde ser classificado devido à ausência de outros picos. Analisando-se os principais compostos cristalinos encontrados em fertilizantes fosfatados e considerados por Bidegain (1995) como presentes nos produtos formados, pode-se inferir que o pico novo indique a presença de fosfato bicálcico. Isto porque, o pico a 2,96Å, corresponde ao de maior intensidade deste composto. A figura 130 mostra as fichas de difração de raio-X dos compostos analisados. Percebe-se que o ácido fosfórico não apresenta pico a 2,96Å e que o fosfato monocalcico, apresenta um pico próximo deste valor, mas com baixa intensidade.

Pattern: 9-80				Radiation= 1.788960 Quality: Indexed						
CaPO ₃ (OH)				d (Å)	I	h	k	l		
Monetite, syn/ Calcium Hydroxide Phosphate (fosfato bicálcico)				6,740	14	0	1	0		
				3,480	14	-1	2	1		
				3,370	70	0	2	0		
				3,350	75	-2	2	0		
				3,330	16	-2	1	0		
				3,300	10	0	0	2		
				3,130	20	-1	-1	1		
				2,958	100	-1	1	2		
				2,937	35	-1	0	2		
				2,763	10	-1	3	0		
				2,754	20	-2	3	0		
				2,721	35	1	0	2		
				2,499	16	0	-2	2		
				2,305	10	1	2	0		
				2,251	16	0	3	0		
				2,234	10	1	1	2		
				2,199	12	0	0	3		
				2,160	12	0	-1	3		
				1,915	16	-3	2	2		
				1,850	20	3	-2	2		
				1,725	20	3	-1	2		
OPTICAL DATA: A= 1.60, B= 1.61, Q= 1.63 Sign= +, 2V= 60 (15) deg.										
COLOR: light yellowish white										
GENERAL COMMENTS: Dana's System of Mineralogy, 7 th Ed., II 660.										
GENERAL COMMENTS: Dehydrated Ca H P O4 I2 H2 O.										
ADDITIONAL PATTERN: To replace 1-653.										
STRUCTURE: Weillite is the As analogue.										
ADDITIONAL PATTERN: See ICSD 31046 (PDF 75-1520); See ICDS 38128 (PDF 77-128); See ICDS 917 (PDF-70-359); See (PDF 70-360); See ICDS 2745 (PDF 70-1425).										
DATA COLLECTION FLAG: Ambient.										

Pattern: 9-390				Radiation= 1.540560 Quality: Indexed									
Ca(H ₂ PO ₄) ₂				d (Å)	I	h	k	l	d (Å)	I	h	k	l
Calcium Hydrogen Phosphate (fosfato monocalcico)				7,220	20	0	1	0	2,851	40	1	1	1
				6,990	14	1	0	0	2,769	20	0	-1	2
				6,360	20	-1	1	0	2,629	35	-1	-1	2
				4,340	20	1	-1	1	2,576	40	0	-3	1
				3,730	20	-1	1	1	2,329	20	-3	1	1
				3,660	50	0	-2	1	2,233	20	1	-3	2
				3,630	100	1	-2	1	2,212	14	0	-3	2
				3,610	90	0	2	0	2,136	16	2	2	0
				3,490	70	2	0	0	2,111	35	2	-1	2
				3,180	35	-2	2	0	1,836	18	0	-2	3
				3,050	60	-2	1	1	1,717	20	-3	2	2
				2,952	20	-1	-2	1					
				2,915	20	2	-2	1					
OPTICAL DATA: A= 1.552, B= 1.564, Q= 1.590 Sign= -													
SAMPLE PREPARATION: Sample obtained by dehydrating Ca (H2 P O4)2 I													
ADDITIONAL PATTERN: To replace 1-517.													
DATA COLLECTION FLAG: Ambient.													

Pattern: 25-378				Radiation= 1.540560 Quality: High									
H ₃ PO ₄				d (Å)	I	h	K	l	d (Å)	I	h	K	l
Hydrogen Phosphate (ácido fosfórico)				5,760	30	0	0	2	2,199	15	-1	2	1
				4,460	15	0	1	1	2,045	15	0	2	3
				4,260	30	-1	0	2	2,009	30	-1	1	5
				3,890	15	1	0	2	1,953	10	-2	1	4
				3,700	90	0	1	2	1,920	20	0	0	6
				3,200	25	-1	1	2	1,905	10	1	1	5
				3,010	60	0	1	3	1,867	10	-3	0	2
				2,877	100	0	0	4	1,849	10	2	2	0
				2,745	15	-1	1	3	1,807	10	2	2	1
				2,675	15	-1	0	4	1,486	15	-2	2	5
				2,587	10	1	1	3	1,440	30	0	0	8
				2,482	20	1	0	4	1,150	15	-1	0	10
				2,226	10	1	2	0					
ADDITIONAL PATTERN: To replace 20-832.													
DATA COLLECTION FLAG: Ambient.													

A amostra M10 diferencia-se de M9 por apresentar granulação mais fina e menor quantidade de material ferruginoso, identificado apenas ao MO. Embora ao MO a associação da apatita com o quartzo não seja reconhecível, esta característica provavelmente também ocorre em M10.

A amostra P10 caracteriza-se pela presença de matéria orgânica (material laranja ao

Figura 131: Aglomerado de matéria orgânica ao redor de grão de quartzo e apatita (P10).

MO) que pode ocorrer, assim como em P9, ao redor tanto do quartzo quanto da apatita (figura 131).

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P10 obtido pelo processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 132; tabela 17). Os dados apresentados na figura 132 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M10 é maior (20%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que

nos ensaios em CNA (5%) e em água (1%). O teor de P_2O_5 solúvel da amostra P10 é de 41% em ácido cítrico 2%, de 30% em CNA e de 22% em água. Comparando-se com sua

Figura 132: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M10-P10.

amostra natural, a amostra P9 apresenta um aumento de cerca de 17 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 6 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%. Embora o ensaio em ácido cítrico 2% seja o com maior teor de P_2O_5 solúvel no produto P10, ele é o que apresenta o menor aumento na solubilidade, em comparação com os outros ensaios, assim com os resultados encontrados para o par M9-P9.

3.3 AMOSTRAS M11-P11 (PM-CF)

Para o par de amostras M11-P11 foram utilizadas, com exceção da catodoluminescência, todas as técnicas analíticas empregadas nesta pesquisa. Neste item são apresentados os resultados obtidos nas seguintes técnicas: MO, DRX, MEV-EDS, ME, e análises de solubilidade do fósforo.

A amostra PM-CF (M11) corresponde ao concentrado de flotação obtido durante o processo de beneficiamento do minério de Patos de Minas. O estudo ao MO da amostra M11 permitiu identificar apatita (80%) de até 100 μ m e quartzo (15%) em meio a um material muito fino composto por mica (5%). A figura 133 mostra os difratogramas de M11 e de P11, com os principais minerais presentes.

Figura 133: Difratogramas de raio-X de M11 com quartzo (Qtz) e apatita (Ap) e de P11 com os mesmos minerais presentes na amostra natural.

O difratograma de M11 difere dos das outras amostras de Patos de Minas pela ausência do pico da mica a 10 $\text{\AA}$. Embora este mineral tenha sido caracterizado por MO, sua quantidade é menor na amostra M11 em relação às amostras M9 e M10. O difratograma de

P11 é semelhante ao de M11; observam-se variações sutis nos picos da apatita e do quartzo. Assim como em P10, em P11 também ocorre um pico novo a 2,96Å, que indica a provável presença de fosfato bicálcico.

As amostras de Patos de Minas são semelhantes entre si; a principal diferença entre elas refere-se à granulação, mais fina em M11. A figura 134 mostra grãos de apatita de M11 que, assim como observado em M9, apresentam fraturas fechadas e composição heterogênea devido à associação com o quartzo. Assim como visto para a amostra M9, na amostra M11 a associação da apatita com o quartzo também é genética e por isso considerou-se grau 1 de alteração para estes grãos (figuras 134 e 135). A figura 135 mostra um grão de apatita de textura heterogênea (apatita + quartzo), com fraturas fechadas e vazios em seu interior (grau 3). A diferença textural e composicional, observada na borda de alguns grãos de apatita de M9, não foi vista em M11.

Figura 134: Grãos de apatita (cinza claro) associados com quartzo (cinza escuro) (grau 1) (M11).

Figura 135: Grãos de apatita fraturados, com vazios e associados ao quartzo (graus 1 e 3) (M11).

A avaliação visual ao MO e ao MEV indica que a amostra P11, quando comparada com M11, apresenta diminuição na quantidade dos grãos de apatita e quartzo (figuras 136 e 137). Os grãos menores de apatita das amostras naturais de Patos de Minas devem ter sido mais consumidos durante o ataque nítrico, pois há maior quantidade de grãos maiores nos produtos.

Figura 136: Visão geral de M11.

Figura 137: Grãos remanescentes de apatita e aglomerados de matéria orgânica (P11).

Na amostra P11, a apatita também apresenta fraturas fechadas e composição heterogênea, dada pela associação apatita e quartzo. Alguns grãos apresentam borda de composição não-apatítica, que mostram a presença de Al, K e Si ao MEV-EDS (figura 138). Embora esta borda não tenha sido identificada na amostra M11, a presença de apatita com esta característica em M9 é um indício de sua pré-existência. Esta heterogeneidade não tem origem genética e os grãos que apresentam esta característica são considerados de grau 3 de alteração.

Figura 138: Grãos de apatita com borda diferenciada (grau 3) (P11).

No produto P11 assim como em P9 e P10, a matéria orgânica envolve alguns grãos de apatita. A figura 139 mostra um aglomerado de material orgânico que envolve um grão de apatita associado ao quartzo. Neste aglomerado ocorrem grãos de quartzo e principalmente de apatita, como observado ao EDS; em alguns pontos ocorrem ainda Al e Si, além de outros elementos. A presença constante dos picos de maior intensidade de P e Ca, pode indicar que as análises foram feitas sobre grãos remanescentes de apatita.

Figura 139: Aglomerado de matéria orgânica (com EDS) que recobre a apatita associada com o quartzo.

As análises microlocalizadas à ME de M11 (tabela 14) foram feitas em pontos não alterados dos grãos, e as de P11, tanto em pontos sãos como em alterados. A tabela 15 mostra a composição química da apatita das amostras M11 e P11, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 14.

Os dados obtidos à ME das amostras provenientes de Patos de Minas, mostram que, em relação aos ETR, apenas uma análise apresenta Ce_2O_3 na sua composição (análise 6; tabela 14).

Nas análises em pontos sãos do par M11-P11 o total varia entre 93 e 99% (figura 140). Como em P9, em P11 as alterações presentes na apatita também podem ser pré-existent. Nas porções alteradas há um maior intervalo no total das análises, que varia entre 32 e 91% (figura 141).

Figura 140: Relação entre o total das análises do par M11-P11 nos pontos sãos.

Figura 141: Variação do total de todas as análises no par M11-P11.

Os dados da figura 142 mostram que a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos, que fecham próximos de 100%, é igual a encontrada para a amostra P9, pois os valores encontrados estão próximos do intervalo encontrado anteriormente (1,25 a 1,35).

Em relação às porções alteradas, como nas outras amostras analisadas, a maioria dos pontos concentra-se entre 1,0 e 1,5 de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, embora existam valores que ocorrem tanto abaixo quanto acima deste intervalo (figura 143). Existe uma análise distante dos valores encontrados (3,34 de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$) e que, para não prejudicar a visualização do gráfico, foi ocultada. A figura 143 mostra maior variação nos valores da razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ nos pontos alterados do que nos pontos sãos.

Figura 142: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ dos pontos sãos do par M11-P11 em relação ao total das análises.

Figura 143: Razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de todos os pontos analisados no par M11-P11 em relação ao total das análises.

O teor em F obtido é maior para as análises nos pontos sãos, onde varia de 1,3 a 2,3%, do que para os pontos alterados, onde variada 0,0 a 1,9%, sendo os maiores teores encontrados nas análises que apresentam total maior (figuras 144 e 145). A partir dos dados da figura 145 observa-se que existem pontos que tiveram total baixo, mas que continuam com o teor em F próximo de 1%.

Figura 144: Correlação entre teor em F e total dos pontos sãos do par M11-P11.

Figura 145: Correlação entre teor em F e total de todos os pontos analisados no par M11-P11.

Os ensaios de solubilidade do fósforo mostram que o produto P11 obtido pelo

Figura 146: Teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra para os ensaios em água, ácido cítrico 2% e CNA do par M11-P11.

processo Humifert é mais solúvel que sua amostra natural para todas as análises realizadas (figura 146; tabela 17). Os dados apresentados na figura 146 mostram que o teor de P_2O_5 solúvel da amostra M11 é maior (16%) no ensaio em ácido cítrico 2% do que nos ensaios em CNA (3%) e água (1%). O teor de P_2O_5 solúvel em relação ao P_2O_5 total da amostra P11 é de 37% em ácido cítrico 2%, de 31% em CNA e de 22% em água. Comparando-se com sua amostra

natural, a amostra P9 apresenta um aumento de cerca de 41 vezes no teor de P_2O_5 solúvel em água, de 10 vezes em CNA e de 2 vezes em ácido cítrico 2%. Estes aumentos estão próximos dos observados para as outras amostras de Patos de Minas. Embora o ensaio em ácido cítrico 2% seja o de maior teor de P_2O_5 solúvel no produto P11, ele é o que apresenta o menor aumento na solubilidade, em comparação com os outros ensaios.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SrO	K ₂ O	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	O=F	O=Cl	soma	CaO/P ₂ O ₅
Pontos sãos da apatita de M11																				
1	0,17	0,06	47,99	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	11,45	37,37	1,34	0,00	0,97	0,00	99,04	1,28
2	0,24	0,00	52,57	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,05	38,08	1,61	0,00	1,16	0,00	93,33	1,38
3	0,17	0,00	52,66	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	39,09	1,69	0,00	1,23	0,00	94,45	1,35
Pontos sãos da apatita de P11																				
4	0,19	0,06	52,49	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,29	39,50	1,33	0,00	0,96	0,00	95,06	1,33
5	0,19	0,04	52,64	0,00	0,20	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,06	39,26	1,56	0,00	1,13	0,00	94,86	1,34
6	0,12	0,00	52,98	0,00	0,15	0,77	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,11	0,06	39,21	2,16	0,00	1,57	0,00	95,72	1,35
7	0,19	0,00	52,23	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,40	39,62	1,92	0,00	1,39	0,00	95,17	1,32
8	0,17	0,00	52,73	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,44	40,68	2,36	0,00	1,71	0,00	97,57	1,30
Pontos alterados das apatitas de P11																				
9	0,09	0,12	47,70	0,00	0,00	0,56	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	1,59	1,87	35,13	0,97	0,00	0,70	0,00	88,43	1,36
10	0,27	0,06	47,57	0,00	0,87	0,71	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	1,73	0,41	37,49	1,93	0,00	1,40	0,00	91,17	1,27
11	0,10	0,27	7,49	0,00	1,26	0,00	0,25	0,00	0,00	0,79	0,00	5,24	5,46	10,61	0,55	0,35	0,40	0,10	32,37	0,71
12	0,06	0,12	32,36	0,00	0,00	0,19	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	1,04	2,10	22,76	0,85	0,13	0,61	0,04	59,75	1,42
13	0,24	0,32	21,35	0,00	1,57	0,31	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	7,99	1,35	30,27	1,35	0,18	0,98	0,05	65,41	0,71
14	0,10	0,12	34,69	0,00	1,14	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	4,64	1,75	10,40	0,00	0,08	0,00	0,02	53,21	3,33
15	0,10	0,10	32,18	0,00	0,25	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,89	0,42	24,89	0,95	0,25	0,69	0,08	60,42	1,29
16	0,09	0,44	31,12	0,00	0,19	0,28	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	3,08	23,46	21,98	1,25	0,00	0,91	0,00	81,99	1,42
17	0,06	0,56	21,95	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,23	21,95	14,86	0,00	0,19	0,00	0,06	65,07	1,48

Tabela 14: Composição química da apatita das amostras M11 e P11, em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME.

	Si	P	ânions	Na	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr	K	La	Ce	Ti	Ba	Al	cátions	F	Cl
Pontos são da apatita de M11																		
1	2,19	6,05	8,24	0,06	0,02	9,83	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	0,81	0,00
2	0,01	5,63	5,63	0,08	0,00	9,83	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,89	0,00
3	0,01	5,78	5,79	0,06	0,00	9,85	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	10,00	0,93	0,00
Pontos são da apatita de P11																		
4	0,05	5,82	5,87	0,06	0,01	9,78	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,73	0,00
5	0,01	5,76	5,77	0,06	0,01	9,78	0,00	0,03	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	0,86	0,00
6	0,01	5,75	5,76	0,04	0,00	9,83	0,00	0,02	0,08	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	10,00	1,18	0,00
7	0,07	5,89	5,97	0,06	0,00	9,84	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	10,00	1,07	0,00
8	0,08	5,98	6,05	0,06	0,00	9,80	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	10,00	1,30	0,00
Pontos alterados da apatita de P11																		
9	0,35	5,49	5,84	0,03	0,03	9,44	0,00	0,00	0,06	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	10,00	0,57	0,00
10	0,07	5,78	5,85	0,09	0,02	9,28	0,00	0,13	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	10,00	1,11	0,00
11	3,26	5,36	8,62	0,11	0,24	4,79	0,00	0,63	0,00	0,19	0,00	0,00	0,35	0,00	3,68	10,00	1,05	0,35
12	0,57	5,28	5,86	0,03	0,05	9,51	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	10,00	0,73	0,06
13	0,38	7,25	7,63	0,13	0,14	6,47	0,00	0,37	0,05	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	2,66	10,00	1,21	0,09
14	0,39	1,99	2,38	0,04	0,04	8,38	0,00	0,21	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	1,23	10,00	0,00	0,03
15	0,12	5,80	5,92	0,06	0,04	9,50	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	10,00	0,83	0,12
16	6,13	4,86	11,00	0,04	0,17	8,72	0,00	0,04	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	10,00	1,04	0,00
17	7,13	4,09	11,21	0,04	0,27	7,64	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	10,00	0,00	0,10

Tabela15: Composição química da apatita das amostras M11 e P11 expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10 cátions (posição do Ca), calculada a partir dos dados da tabela 14.

4. ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DO P

Os ensaios de solubilidade do fósforo foram feitos em todos os pares estudados utilizando-se a metodologia oficial da Embrapa (Silva 1999). Foram realizados os ensaios comumente empregados na classificação dos fertilizantes fosfatados convencionais: análises de solubilidade do P em água, em ácido cítrico 2% e em citrato neutro de amônio (CNA). Também foram feitas análises do teor total de P_2O_5 para todas as amostras, ainda segundo método descrito por Silva (1999). Como efeito de comparação calculou-se, a partir da massa inicial das amostras naturais (80g para todas as amostras) e de seus teores de P_2O_5 analisados, os teores de P_2O_5 nos produtos. Um exemplo deste cálculo é mostrado abaixo para o par M1-P1 de Jacupiranga:

Teor P_2O_5 analisado para M1:	14,5%
Massa inicial do material fosfático (para todas as amostras):	80g
Massa de P_2O_5 em 80g:	100g amostra ----- 14,5g P_2O_5 80g amostra ----- 11,6g P_2O_5
Massa do produto seco final (P1):	156,2g (Oba 2000)
Teor P_2O_5 calculado para P1:	156,2g de amostra ----- 100% da amostra 11,6g de amostra ----- 7,4% da amostra

A tabela abaixo mostra os teores de P_2O_5 obtidos e calculados para as amostras naturais e seus respectivos produtos e, como efeito de comparação, os valores obtidos e calculados por Oba 2000:

	Amostra	Teor P_2O_5 analisado (%)	Massa P_2O_5 (g) em 80 g de amostra	Massa produto seco (g)	Teor P_2O_5 (%)		Teor P_2O_5 (%) Oba (2000)	
					calculado	Obtido	calculado	Obtido
Jacupiranga	M1	14,5	11,6	80				
Catalão I	M2	12,7	10,1	80				
	M3	6,7	5,4	80				
	M4	3,9	3,1	80				
	M5	6,4	5,1	80				
	M6	5,3	4,2	80				
	M7	6,4	5,1	80				
	M8	7,3	5,9	80				
	M9	17,6	14,1	80				
Patos de Minas	M10	25,7	20,6	80				
	M11	32,3	25,8	80				
Jacupiranga	P1			156,2	7,4	6,1	7,3	7,3
Catalão I	P2			163,2	6,2	5,7	6,1	5,7
	P3			148,9	3,6	3,7	4,2	3,3
	P4			162,0	1,9	3,9	2,2	2,0
	P5			158,7	3,2	2,8	3,2	3,3
	P6			152,8	2,8	2,7	3,6	2,5
	P7			155,2	3,3	5,8	4,1	3,0
	P8			160,0	3,7	6,6	4,0	3,8
	P9			154,2	9,2	13,8	10,9	8,9
Patos de Minas	P10			156,6	13,1	17,6	13,9	11,2
	P11			157,4	16,9	24,6	16,6	14,7

Tabela 16: Teor de P_2O_5 obtido e calculado para as amostras naturais e seus produtos e, como efeito de comparação, os valores obtidos e calculados por Oba 2000.

Observa-se na tabela 16 que os dados obtidos, para os produtos de Patos de Minas (P9, P10 e P11), estão distantes dos valores calculados e dos valores calculados e obtidos por Oba (2000). Por este motivo, e como não foi possível localizar a fonte do(s) erro(s), optou-se por utilizar os teores de P_2O_5 totais calculados para os produtos para se calcular o teor de P_2O_5 solubilizado em relação ao P_2O_5 total da amostra. A tabela abaixo mostra os dados de solubilidade obtidos para todos os ensaios realizados:

Amostra	Teor P_2O_5													
	total (%)		solúvel em ácido cítrico 2%				solúvel em água				solúvel em CNA			
			na amostra (%)		em relação ao P_2O_5 total da amostra (%)		na amostra (%)		em relação ao P_2O_5 total da amostra (%)		na amostra (%)		em relação ao P_2O_5 total da amostra (%)	
	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P	M	P
1	14,5	7,4	0,2	1,3	1,3	16,9	0,1	0,2	0,7	2,4	0,2	1,1	1,3	14,5
2	12,7	6,2	2,4	6,9	19,3	111,6	0,1	3,5	0,9	56,6	0,6	4,6	4,6	74,2
3	6,7	3,6	0,8	1,5	12,4	41,9	0,1	1,3	1,1	35,1	0,3	1,8	5,2	49,8
4	3,9	1,9	0,5	0,7	12,3	38,7	0,1	0,1	2,2	3,3	0,1	0,7	2,8	35,2
5	6,4	3,2	0,3	1,1	4,1	34,8	0,0	-	0,6	-	0,1	0,9	0,9	27,0
6	5,3	2,8	1,7	1,7	32,2	62,5	0,1	1,3	2,6	47,2	0,5	2,0	8,6	71,1
7	6,4	3,3	1,5	1,8	22,9	55,5	0,2	1,2	2,8	35,2	0,4	1,9	6,6	57,4
8	7,3	3,7	1,7	1,4	23,6	38,9	0,0	0,5	0,3	13,1	0,3	2,2	4,3	59,9
9	17,6	9,2	4,3	4,5	24,4	49,0	0,2	2,1	1,0	22,6	0,8	3,5	4,7	38,1
10	25,7	13,1	5,1	5,4	19,8	41,1	0,3	2,8	1,3	21,5	1,3	4,0	4,9	30,3
11	32,3	16,4	5,2	6,1	16,2	37,0	0,2	3,6	0,5	21,8	1,0	5,1	3,1	31,3

Tabela 17: Teor de P_2O_5 total e solúvel em água, ácido cítrico 2% e CNA para todas as amostras.

A partir dos dados obtidos observa-se que existem resultados incoerentes como os de solubilidade em ácido cítrico 2% na amostra P2. Neste caso, o teor de P_2O_5 solubilizado é maior que a quantidade de P_2O_5 total da amostra. Este tipo de problema ocorre somente nesta amostra e provavelmente é consequência de erros durante o experimento.

Considerando globalmente os resultados obtidos, observa-se uma tendência no aumento da solubilidade do P em todos os produtos, como pode ser vistos nas figuras abaixo.

A figura 147 mostra que todos os produtos apresentam maior solubilidade que suas

Figura 147: Solubilidade do P_2O_5 em ácido cítrico 2% para todas as amostras estudadas.

amostras naturais em ácido cítrico 2%. A amostra M6 (RFG) é a que apresenta maior solubilidade entre as amostras M. Em relação aos produtos, embora o P2 apresente a maior solubilidade, deve-se considerar que há problemas nos seus resultados, como já dito anteriormente. Os pares de amostras sílico-carbonatadas (M4-P4, M5-P5), os pares do rejeito de flotação

de Catalão I (M6-P6, M7-P7 e M8-P8), e de Patos de Minas (M9-P9, M10-P10 e M11-P11) apresentam maior teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico 2% para as amostras de granulação mais grossa (M4-P4, M6-P6 e M9-P9).

A figura 148 mostra que todas as amostras naturais são pouco solúveis em água e

Figura 148: Solubilidade do P₂O₅ em água para todas as amostras estudadas.

evidente no teor de P₂O₅ solubilizado nos rejeitos de flotação de Catalão I (P6, P7 e P8) em direção às amostras de granulação mais fina, como no ensaio em ácido cítrico 2%.

A figura 149 mostra que todos os produtos apresentam maior solubilidade que suas

Figura 149: Solubilidade do P₂O₅ em CNA para todas as amostras estudadas.

amostras naturais também em CNA. Neste ensaio, a amostra P2 também é a que apresenta o melhor resultado. Em relação aos rejeitos de flotação de Catalão I (P6, P7 e P8), embora a amostra de granulação mais grossa (P6) apresente o maior teor de P₂O₅ solúvel, a amostra de menor granulação (P8), diferentemente do visto nos outros ensaios, não é a que apresenta a menor solubilidade. As amostras P3, P4 e P5 são as que apresentam os menores teores de P₂O₅ solúveis entre as amostras de Catalão I. Das sílico-carbonatadas (P4 e P5), a de granulação mais grossa também apresenta maior teor de P₂O₅ solúvel em CNA. A amostra de granulação mais grossa, entre as de Patos de Minas, apresenta o maior teor de P₂O₅ solúvel em CNA; já os outros dois produtos (P10 e P11) apresentam resultados semelhantes. Assim como nos ensaios em água e em ácido cítrico 2%, aqui a amostra P1 também é a que apresenta o menor teor de P₂O₅ solúvel.

Figura 150: Solubilidade do P₂O₅ nas amostras naturais para todos os ensaios realizados.

que, depois do tratamento, a maioria, com exceção de P1 (JACUPIRANGA) e de P4 (SCPOBRE), apresenta grande aumento na solubilidade. O resultado de solubilidade em água da amostra P5 não aparece no gráfico porque este ensaio não foi completado. Os produtos de Patos de Minas (P9, P10 e P11) apresentam solubilidade semelhante em água. Além disso, há diminuição

em água. Além disso, há diminuição evidente no teor de P₂O₅ solubilizado nos rejeitos de flotação de Catalão I (P6, P7 e P8) em direção às amostras de granulação mais fina, como no ensaio em ácido cítrico 2%.

A figura 150 mostra o gráfico de solubilidade do P para todos os ensaios realizados nas amostras naturais. Nesta figura o melhor resultado obtido nos ensaios em ácido cítrico 2% está evidente. Esta maior solubilidade ocorre porque as amostras são compostas essencialmente por

fosfato de Ca, apatita, que é mais solúvel em pH ácido que em pH básico ou neutro (figura 4). Os resultados em CNA são menores porque os fosfatos mais solúveis neste extrator são os de Fe e Al, presentes em pouca quantidade ou ausentes nas amostras estudadas. Os resultados de solubilidade em água apresentam o menor teor de P_2O_5 solúvel porque os minerais fosfáticos presentes nas amostras são muito pouco solúveis em água. Destaca-se na figura 150 o comportamento das amostras M1 proveniente de Jacupiranga, e M5, de Catalão I; pois ambas apresentam comportamento semelhante para os três ensaios realizados.

A figura 151 mostra o gráfico de solubilidade do P para todos os ensaios realizados

Figura 151: Solubilidade do P_2O_5 nos produtos para todos os ensaios realizados.

nos produtos. Neste gráfico, a maior solubilidade no ensaio em ácido cítrico 2%, observada nas amostras naturais, não ocorre mais. Isto mostra que os fosfatos naturais são transformados durante o ataque e que os compostos neoformados apresentam comportamento semelhante tanto em ácido

cítrico 2% como em CNA. Observa-se que, em alguns casos, o maior teor de P_2O_5 solúvel ocorre no ensaio em ácido cítrico 2% e, em outros, em CNA. Os dados da figura 151 mostram ainda que, os ensaios de solubilidade em água dos produtos, sempre apresentam menor teor de P_2O_5 solúvel, em relação aos outros ensaios realizados.

A figura 152 mostra o gráfico de solubilidade do P para todas as amostras em todos os ensaios. Observa-se que os ensaios em ácido cítrico 2% e CNA nos produtos apresentam os melhores resultados de solubilidade. O ensaio em água dos produtos apresenta, na maioria dos casos, solubilidade maior que a encontrada nos ensaios em ácido cítrico 2% e CNA das amostras naturais. Apenas as amostras P4 e P8 apresentam menor solubilidade do P em água que suas amostras naturais no ensaio em ácido cítrico 2%. Não há resultados de solubilidade em água para a amostra P5.

Figura 152: Solubilidade do P₂O₅ de todas as amostras em todos os ensaios.

Em relação à todas as amostras estudadas nota-se que, o ensaio em água apresenta, na maioria dos pares analisados, um maior aumento no teor de P₂O₅ solúvel, seguido pelo ensaio em CNA e ácido cítrico 2%. A tabela 18 abaixo mostra o fator de aumento de solubilidade encontrado nos produtos em relação às suas amostras naturais. O menor aumento observado geralmente no ensaio em ácido cítrico 2%, deve-se ao fato de as amostras naturais já apresentarem um maior teor de P₂O₅ solúvel.

		Fator de aumento de solubilidade		
	Amostras	Água	Ac. cítrico 2%	CNA
Jacupiranga	M1-P1	3x	13x	11x
	M2-P2	62x	6x	16x
Catalão I	M3-P3	33x	3x	10x
	M4-P4	2x	3x	13x
	M5-P5		9x	29x
	M6-P6	18x	2x	8x
	M7-P7	13x	2x	9x
	M8-P8	44x	2x	14x
Patos de Minas	M9-P9	23x	2x	8x
	M10-P10	17x	2x	6x
	M11-P11	41x	2x	10x

Tabela 18: Fator de aumento de solubilidade dos produtos Humifert (amostras P), em relação às amostras naturais (M) para cada ensaio de solubilidade do fósforo.

5. ANÁLISES TERMO-DIFERENCIAL E TERMO-GRAVIMÉTRICA (ATD/TG)

Esta técnica é baseada na reação térmica, exotérmica ou endotérmica, que ocorre com materiais que sofrem aquecimento. A análise termo-gravimétrica determina a perda de peso ao longo do aquecimento dos materiais, enquanto a análise termo-diferencial evidencia as mudanças de energia térmica que ocorrem no material durante seu aquecimento e resfriamento.

A análise termo-diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante, de um material, juntamente com uma substância inerte à variação térmica, efetuando-se o registro das diferenças de temperatura entre esse inerte, considerado padrão, e o material estudado. O equipamento é construído de modo a registrar as reações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem no material, comparados à amostra padrão inerte. Os resultados são expressos na forma de gráfico (termograma ou curva de análise termodiferencial).

A análise termo-gravimétrica mede as variações de peso de uma amostra em função do acréscimo na temperatura. Os resultados também são normalmente expressos na forma de gráfico.

As análises termo-diferencial e gravimétrica, obtidas anteriormente por Oba (2002), tiveram como objetivo caracterizar o comportamento térmico dos materiais.

As fases passíveis de reação durante o aquecimento presente nas amostras naturais

Figura 153: Termograma (ATD) das amostras M1, proveniente de Jacupiranga e M4 e M5, provenientes de Catalão I.

são os minerais carbonáticos e os produtos secundários (óxi-hidróxidos de Fe). Como observado por Oba (2002) as amostras de minério M1, M4 e M5 apresentam pico endotérmico pronunciado entre 710°C e 740°C, correspondentes à destruição da estrutura da calcita, acompanhada por perda de massa (13%-M1, 12%-M4, 13%-M5) (tabela 19), entre 600 e 750°C (figuras 153 e 157).

As outras amostras de minério apresentam uma pequena e gradativa perda de massa ao longo do ensaio

(tabela 18) (figuras 158, 159 e 160).

Amostra (materiais iniciais)	Perda de Massa (%)	Amostra (produtos Humifert)	Perda de Massa (%)
M1 (JACUPIRANGA)	13	P1	34
M2 (AUSINA)	2	P2	24
M3 (CRMINA)	4	P3	19
M4 (SCPOBRE)	12	P4	30
M5 (SCRICA)	13	P5	30
M6 (RFG)	4	P6	23
M7 (RFF)	4	P7	22
M8 (RULTRAF)	2	P8	27
M9 (PM-MIN)	3	P9	24
M10 (PM-CG)	1	P10	23
M11 (PM-CF)	1	P11	33

Tabela 19: Total de perda de massa nas amostras naturais e nos produtos obtidos a partir das curvas de ATG.

As amostras de Catalão I, ricas em Fe (M2, M3, M6, M7 e M8), apresentam pico

Figura 154: Termogramas (ATD) das amostras M2, M3, M6, M7 e M8, ricas em produtos ferruginosos, de Catalão I.

Figura 155: Termogramas (ATD) das amostras de Patos de Minas.

endotérmico ao redor de 280-290°C que pode estar relacionado à presença de goethita (figura 154). Isto porque, de acordo com Mackenzie (1957), é ao redor destas temperaturas que ocorre a desidroxilação de hidróxidos como a goethita.

Em todas as amostras naturais existe uma banda endotérmica inicial até aproximadamente 300°C, que pode ser devida à perda da água adsorvida na superfície dos argilominerais ou à desidratação dos mesmos (Oba 2002).

O comportamento das amostras naturais de Patos de Minas é semelhante; todas apresentam uma banda endotérmica até aproximadamente 300°C (figura 155). Diferentemente das amostras naturais de Catalão I, elas ainda apresentam uma banda endotérmica a cerca de 900°C que pode ser relacionada à illita (Mackenzie 1957).

Os termogramas obtidos dos produtos fertilizantes (P) são semelhantes entre si (figura 156). Todos apresentam

Figura 156: Termogramas (ATD) dos produtos.

massa nos produtos até 550°C, que estende-se até 700°C nas amostras com carbonato (P1, P4 e P5). A presença do pico exotérmico nos produtos ao redor de 490-520°C pode indicar a presença de novos compostos orgânicos, já que estes picos não ocorrem nas curvas de ATD das turfas brasileira e francesa utilizadas na produção dos compostos (figura 161) (Oba 2002).

uma banda endotérmica inicial, com um pico pronunciado ao redor de 50°C, decorrente, provavelmente, da perda da água livre dos produtos; também apresentam picos exotérmicos entre 320-340°C e ao redor de 400°C, que podem ser relacionados à queima da matéria orgânica, caracterizada pela perda de massa entre 200 e 450°C, conforme é visto nas análises das amostras de turfas puras (figura 161). Ocorre ainda um pico endotérmico ao redor de 700°C nas amostras P1, P4 e P5, que indica a presença de carbonato residual, não totalmente atacado pelo ácido nítrico durante o processo.

A partir das análises termogravimétricas (figuras 157 a 160) observa-se ainda uma perda de

Figura 157: Termogramas (ATD-TG) dos pares M1-P1, de Jacupiranga e M4-P4 e M5-P5, de Catalão, amostras ricas em carbonatos.

Figura 158: Termogramas (ATD) das amostras M2 e M3, ricas em produtos secundários ferruginosos, de Catalão I.

Figura 159: Termogramas (ATD) das amostras M6, M7 e M8, ricas em produtos secundários ferruginosos, de Catalão I.

Figura 160: Termogramas (ATD-TG) dos pares M-P de Patos de Minas.

Figura 161: Termogramas (ATD-TG) das turfas brasileira e francesa.

6. CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)

Esta técnica é caracterizada pelo bombardeamento de elétrons em uma amostra (seção delgada ou grão), que provoca a sua excitação e a ativação da luminescência pelos elementos traços ativadores, eventualmente presentes no material. No caso da apatita, estes elementos consistem, geralmente, em alguns elementos terras-raras (ETR) (principalmente Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+}) e no manganês.

A CL em materiais geológicos varia na cor e intensidade e depende da concentração e distribuição dos elementos ativadores; naturalmente, na ausência de elementos ativadores, não haverá luminescência do mineral. Esta técnica é utilizada na identificação das diferentes gerações de um mineral, no zoneamento causado por variações químicas, na detecção dos elementos traços ativadores do fenômeno presentes na amostra, e na distinção de minerais que nem sempre são bem diferenciados ao MO, como, por exemplo, calcita e dolomita, inclusões de apatita em feldspatos etc.

A cor de CL na apatita depende da distribuição dos elementos ativadores Eu^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , e é atribuída principalmente ao Eu^{2+} ; a cor azul-violeta ocorre geralmente na apatita primária derivada de carbonatito ou outra rocha ígnea (Marshall 1988).

Existem fatores limitantes na utilização desta técnica, como a orientação cristalográfica do grão na seção delgada e o envelhecimento da luminescência (Murray & Oreskes 1997). Em seções delgadas, os cristais normalmente encontram-se sem orientação e, em alguns casos, fragmentados. Variações da CL causadas pela orientação cristalográfica distinta podem ser erroneamente interpretadas como evidências de diferentes episódios de cristalização. A exposição de um grão mineral ao feixe de elétrons pode levar ao fim do fenômeno responsável pela ativação da luminescência.

Neste trabalho, foram estudados por CL três pares M-P: M1-P1, de Jacupiranga, M4-P4, de Catalão I e M10-P10, de Patos de Minas.

As respostas de CL da apatita nas amostras provenientes de complexos carbonatíticos (Jacupiranga e Catalão) são semelhantes. A amostra M1 apresenta resposta de CL para os grãos apatíticos e carbonáticos; os carbonatos apresentam-se vermelhos devido à ativação do Mn^{2+} (Marshall 1988); já a apatita presente nesta lâmina apresenta cor de CL cinza chumbo, levemente azulada, com algumas porções prateadas. A mica (flogopita) presente nesta amostra não apresenta resposta a esta técnica. A apatita do produto P1 apresenta características semelhantes em relação à resposta de CL observada para a apatita da sua amostra natural. Embora a apatita presente no produto seja mais fraturada e com porções de textura e composição não-apatítica em seu interior,

não são observadas mudanças na cor de CL nas porções não modificadas destes grãos. O quartzo que ocorre em P1 não apresenta resposta à CL.

A resposta da amostra M4 é semelhante à obtida na amostra de Jacupiranga. Os grãos de carbonato luminescem em vermelho e a apatita em cinza chumbo. Nesta lâmina, a apatita também apresenta porções prateadas que ocorrem predominantemente nas fraturas dos grãos. O produto P4, como em P1, também apresenta poucos grãos de apatita e carbonato, que se comportam como os grãos da amostra natural.

Na amostra de Patos de Minas, M10, a apatita apresenta cor de CL cinza chumbo, levemente azulada, com intensidade menor que a observada nas amostras de Jacupiranga e Catalão I. Isto sugere que os elementos ativadores presentes na apatita estão em menor concentração nas amostras de Patos de Minas. A cor obtida, além de ser escura, não é homogênea em todo o grão, provavelmente por causa da íntima associação da apatita com o quartzo. O produto P10 apresenta poucos grãos de apatita, mas com as mesmas características observadas na amostra natural M10. Assim, nota-se que este par de amostras apresenta um comportamento na CL diferente do citado até agora. Como Patos de Minas é um depósito de origem sedimentar, a amostra M10 está inserida em um contexto geológico diferente dos complexos carbonatíticos citados acima, o que justifica os resultados encontrados.

Em síntese, no estudo de CL dos pares selecionados não foram observadas modificações na composição dos grãos de apatita remanescentes nos produtos, pois a cor de CL observada na apatita das amostras M é semelhante à observada nos grãos residuais de apatita das amostras P. Isto é um indício de que não houve modificação na composição dos grãos de apatita que restaram após o ataque Humifert. No entanto, como algumas modificações nos grãos de apatita após o ataque foram evidenciadas por outras técnicas (ME, MEV e MO, principalmente), indicando o surgimento de zonas com diferenças em relação à apatita original, principalmente nas descontinuidades dos cristais, que deveriam, em princípio, apresentar-se como zonas de CL diferenciada, conclui-se que, provavelmente, as condições de observação utilizadas, como, por exemplo, o aumento adotado, não foram suficientes para mostrar estas diferenças.

7. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRA-VERMELHO (IV)

Esta técnica baseia-se na medida da energia absorvida nas transições vibracionais, dadas pelo movimento dos átomos que constituem as moléculas, de uma dada amostra. Estas vibrações moleculares são de dois tipos: de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações (Bellamy 1975).

Os espectros das amostras naturais diferem entre si, devido à mineralogia de cada amostra (figura 162). Nas amostras ricas em carbonato (M1, de Jacupiranga e M4 e M5, de Catalão I), observa-se, nos espectros IV, bandas características de carbonato ao redor de 1430, 877 e 714 cm^{-1} , possivelmente bandas de silicato e/ou fostato ao redor de 1097 (M1) e 1041 cm^{-1} , além das bandas de OH^- em 3440 cm^{-1} (Bellamy 1975), que ocorrem em todas as amostras M. Os espectros das outras amostras de Catalão I (M2, M3, M6, M7 e M8) são semelhantes entre si, assim como ocorre para o grupo de amostras de Patos de Minas.

Já os espectros dos produtos, assim como ocorre nas análises termo-diferencial e termo-gravimétrica, são semelhantes entre si. O pico proeminente a 1385 cm^{-1} provavelmente corresponde a nitratos formados durante o processo. Os espectros dos produtos mostram a banda ao redor de 3400 cm^{-1} , que corresponde ao OH^- , além de dois picos que ocorrem entre 3000 e 2900 cm^{-1} e, provavelmente indicam, a presença de agrupamentos CH_3 e/ou CH_2 , correspondentes à matéria orgânica adicionada (Bellamy 1975).

Figura 162: Espectros de absorção no infravermelho de todos os pares estudados.

Figura 162: Espectros de absorção no infravermelho de todos os pares estudados.

Figura 162: Espectros de absorção no infravermelho de todos os pares estudados.

8. CORRELAÇÃO COM OS ENSAIOS AGRONÔMICOS

Os ensaios agronômicos realizados por Oba (2000) tiveram como objetivo o estudo da assimilação do fósforo, utilizando um vegetal como forma de extração. O autor utilizou um método que consiste no cultivo de uma grama italiana (*Lolium italicum*) em vasos com 500g de substrato inerte (areia silicosa), fornecendo para o vegetal uma solução nutritiva completa (SNC) ou uma solução nutritiva carente em fósforo (SNCP) (Oba 2000).

Foram testados os produtos organo-fosfatados produzidos pelo processo Humifert, a partir das onze amostras estudadas também nesta pesquisa, mais dois testemunhos, um alimentado com a SNC e o outro com a SNCP, sendo que os vasos que continham os fertilizantes foram regados com a SNCP. Nos vasos com os fertilizantes organo-fosfatados foram colocados 10mg de fósforo e no ensaio testemunho, 30mg de fósforo.

A cultura durou cerca de três meses, durante os quais foram realizados três cortes nas partes aéreas das plantas: o primeiro em 30 dias após o plantio, o segundo, 57 dias e o terceiro, em 80 dias após o plantio. Foram calculados a produção de matéria seca das partes aéreas e das raízes, o teor em fósforo nas plantas e o teor em fósforo residual no substrato inerte.

A figura 163 mostra os resultados obtidos nos ensaios agronômicos. As diferentes cores distinguem as amostras em grupos.

Figura 163: Resultados obtidos nos ensaios agrônômicos (modificado de Oba 2000).

Os dados obtidos por Oba (2000) mostram que não há uma ordem constante da amostra que apresenta pior para a que apresenta melhor resultado agrônômico, no caso, a maior quantidade de massa obtida. Já os ensaios testemunhos, obviamente, apresentam o mesmo comportamento em todos os cortes realizados: o testemunho com solução nutritiva completa (SNC) apresenta sempre o melhor resultado, e o com solução nutritiva carente em fósforo (SNCP) sempre o pior.

Algumas amostras apresentam um comportamento mais constante que o de outras. A amostra P2 apresenta melhor resultado em todos os cortes, menos em relação às raízes, onde a amostra P8 é a que se destaca. De uma maneira geral, nota-se que há um grupo de amostras que sempre apresentam os melhores resultados; são elas: P2 (alimentação da usina) e P6, P7 e P8 (rejeitos de flotação) todas provenientes de Catalão I. Estes dados podem ser relacionados aos ensaios de solubilidade do P realizados em água, ácido cítrico 2% e CNA, que mostram este mesmo grupo de amostras como o de maior teor de P_2O_5 solúvel. A amostra P8 é a única na qual esta relação não está evidente; embora ela seja uma das que apresentam melhores resultados agrônômicos, ela não apresenta os maiores teores de P_2O_5 solúvel em água e em ácido cítrico 2%; somente o ensaio em CNA mostra a amostra P8 no grupo das amostras de maior solubilidade.

O comportamento da amostra P1 nos ensaios de solubilidade do P pode ser correlacionado com os resultados encontrados nos ensaios agrônômicos, já que nas duas análises esta amostra apresenta sempre os piores resultados, em comparação com os outros produtos.

A amostra de granulação mais grossa de Patos de Minas (P9), que apresenta maior teor de P_2O_5 solúvel em água, em ácido cítrico 2% e em CNA, também mostra melhor resultado nos ensaios agrônômicos efetuados. Já a amostra de granulação mais grossa dos rejeitos de Catalão I (M6), embora esteja sempre presente no grupo de amostras que apresentam os melhores resultados agrônômicos e os maiores teores de P_2O_5 solúvel em todos os ensaios realizados, apresenta, na maioria das vezes, um resultado inferior ao observado para a amostra P8, de granulação mais fina. Das sílico-carbonatas de Catalão I, embora a de granulação mais grossa (P4) apresente melhores resultados nos ensaios de solubilidade do P, em relação a eficiência agrônômica, a amostra de granulação mais fina (P5) apresenta melhores resultados gerais. Assim pode-se dizer que os dados são insuficientes para afirmar se as amostras de granulação mais grossa são ou não mais eficientes para a formação de compostos organo-fosfatos durante o processo Humifert.

Algumas amostras, como P3, P4 e P5, não apresentam esta correlação entre os ensaios agrônômicos e os de solubilidade. Assim, esta comparação quantitativa entre as amostras, cujo objetivo é descobrir qual apresenta o melhor resultado agrônômico e a razão disto, é difícil e os dados disponíveis não parecem suficientes. Por isso, é interessante a divisão em grupos de amostras que apresentam os melhores resultados, embora o grupo

que ocorre entre o de melhor (P2, P6, P7 e P8) e o de pior resultado (P1) apresente variações tanto nos ensaios de solubilidade quanto no ensaio agrônômico. Esta dificuldade deve-se principalmente ao fato dos resultados obtidos serem semelhantes ou até mesmo iguais entre si.

A tabela 20 mostra os dados dos ensaios agrônômicos e das análises de solubilidade do P das amostras do melhor para o pior resultado.

As características em comum do grupo de amostras que apresenta melhores resultados nos ensaios agrônômicos (P2, P6, P7, P8) referem-se à mineralogia das amostras naturais e à proveniência das mesmas, sendo todas de Catalão I. As amostras em questão são ricas em óxi-hidróxidos de Fe (30-40%) e apresentam ainda quartzo (25-50%) e apatita (15-30%) em meio a uma matriz constituída por argilomineral 2:1 e carbonatos (5-15%). As outras amostras de Catalão I não se encaixam neste perfil, ou pela grande quantidade de carbonatos (cerca de 50% para M4 e M5) ou pela grande quantidade de óxi-hidróxidos de Fe (cerca de 60% para M3). Já as amostras das outras regiões estudadas apresentam mineralogia diferente da encontrada para as amostras de Catalão I, seja pela presença de flogopita, no caso da amostra de Jacupiranga (P1), que também é rica em carbonatos (cerca de 50%), ou pela de illita, no caso das amostras de Patos de Minas. Estas amostras das regiões citadas não apresentam argilomineral do tipo 2:1, como já visto. Deve-se considerar ainda que a apatita deste grupo de amostras não está associada ao quartzo, como ocorre com a de Patos de Minas.

Assim pode-se associar as amostras que apresentam os melhores resultados agrônômicos com o caráter rico em óxi-hidróxidos de Fe, pobre em carbonatos e em argilomineral 2:1 e ainda com apatita não relacionada ao quartzo. Provavelmente a mineralogia peculiar e a quantidade dos minerais presentes nas amostras naturais (M2, M6, M7 e M8) foram mais propícias à formação de compostos organo-fosfatos durante o processo Humifert, o que foi refletido nos resultados dos ensaios agrônômicos. No entanto, não é ainda possível identificar as razões pelas quais tais associações ocorrem.

	1º corte	2º corte	3º corte	raízes	1°+2°+3° corte	total	Teor de P ₂ O ₅ solúvel em			
	Sol. c/ P	Sol. c/ P	Sol. c/ P	Sol. c/ P	Sol. c/ P	Sol. c/ P	Água %	Ac. cítrico 2% %	CNA %	
Melhor resultado ↑	P2	P2	P2	P8	P2	P2	P2-57	P2-111	P2-74	↑ Pior resultado
	P8	P6	P8	P2	P8	P8	P6-47	P6-63	P6-71	
	P6	P8	P6	P6	P6	P6	P7-35	P7-56	P8-60	
	P7	P7	P5	P9	P7	P7	P3-35	P9-49	P7-57	
	P9	P9	P3	P4	P9	P9	P9-23	P3-42	P3-50	
	P10	P11	P7	P5	P11	P11	P10-22	P10-41	P9-38	
	P11	P4	P9	P7	P10	P5	P11-22	P4-39	P4-35	
	P5	P5	P4	P10	P5	P10	P8-13	P8-39	P11-31	
	P3	P3	P10	P11	P3	P3	P4-3	P11-37	P10-30	
	P1	P10	P11	P3	P4	P4	P1-2	P5-35	P5-27	
	P4	P1	P1	P1	P1	P1	P1-17	P1-14	P1-14	
	Sol. s/ P	Sol. s/ P	Sol. s/ P	Sol. s/ P	Sol. s/ P	Sol. s/ P				

Tabela 20: Classificação dos resultados dos ensaios agrônômicos e das análises de solubilidade do P, com o teor de P₂O₅ solúvel em água, ác. cítrico 2% e CNA, das amostras estudadas.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo caracterizar, a partir de MO, DRX, MEV-EDS, ME, análises de solubilidade do P, ATD, CL e IV, os produtos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert, principalmente a sua fase fosfática, e correlacionar os dados com os diferentes resultados agrônômicos obtidos por Oba (2000) para os mesmos materiais.

Os onze compostos estudados apresentam algumas características que foram observadas em todos eles, independentemente de sua área de origem, e outras diretamente relacionadas à proveniência.

Todas as curvas de difração de raios-X dos produtos mostram diminuição na intensidade dos picos em comparação com as amostras naturais; além disso, os picos de alguns minerais, como apatita e minerais carbonáticos, anteriormente presentes nas amostras M em alguns casos, estão ausentes nos produtos. Não obstante, estes minerais foram reconhecidos por outras técnicas, como MO e MEV. A diminuição na intensidade e a ausência dos picos parece dever-se a dois fatores: à diluição da amostra, já que foi adicionada matéria orgânica aos produtos, e ao fato de alguns minerais terem sido consumidos durante o ataque nítrico do processo Humifert.

Na maioria dos produtos não há evidências de compostos neoformados nas curvas de DRX. Este fato indica que estes compostos ou não são cristalinos ou que a quantidade formada, passível de identificação pela difração de raios-X, está abaixo do limite de detecção desta técnica. As amostras P10 (PM-CG) e P11 (PM-CF), de Patos de Minas, são as únicas que apresentam um único pico novo evidente, a 2,96Å, que pode corresponder ao fosfato bicálcico, citado por Bidegain (1995) como formado durante o processo Humifert. Como os outros picos deste composto estão ausentes nos difratogramas, não foi possível afirmar sua presença.

Os estudos ao MO, ao MEV e à ME mostram que a apatita presente nos produtos, que é residual com relação ao ataque Humifert, apresenta características texturais e morfológicas diferentes da apatita observada nas amostras naturais. Uma escala de alteração (anexo 1) foi construída para qualificar estas diferenças, comparando os grãos apatíticos dos diferentes materiais iniciais e produtos. Assim, a apatita da amostra natural de Jacupiranga (M1) apresenta, naturalmente, menor grau de alteração (entre 0 e 2 na escala mencionada) do que a apatita que ocorre no produto P1 (grau 3). Já algumas amostras de Catalão I, como o par M7-P7, apresentam grãos de apatita da amostra natural mais alterados que a apatita do produto. Neste caso, certamente as fraturas pré-existentes contribuíram para o ataque devido à circulação dos óxidos nítricos por estas descontinuidades, e os grãos remanescentes encontrados nos produtos, eram, provavelmente, os grãos menos alterados antes do ataque. Já a apatita das amostras de Patos de Minas normalmente apresenta, nos produtos, o mesmo grau de alteração observado na apatita de suas amostras naturais.

A avaliação visual ao MO e/ou ao MEV indica diminuição na quantidade dos grãos, tanto de apatita como dos outros minerais dos produtos, em comparação com as amostras naturais, para todos os pares estudados. A quantidade de grãos de apatita remanescentes nos produtos de Patos de Minas é maior em relação às outras regiões estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato de já haver uma maior quantidade de apatita nas amostras naturais e esta, além de estar associada ao quartzo, apresentar fraturas fechadas que podem ter dificultado a circulação dos óxidos nítricos no interior dos grãos.

Outra característica das amostras de Catalão I, observada ao MO e ao MEV, refere-se à diminuição na dimensão da apatita dos produtos em relação à das amostras naturais. Já o produto de Jacupiranga (P1), apresenta grãos maiores que os comumente encontrados em sua amostra natural; provavelmente tratavam-se de grãos pouco alterados de M1 que não foram totalmente destruídos pelo ataque nítrico, mas que passaram a apresentar fraturas abertas, vazios e material de composição e textura não-apatítica em seu interior. Os grãos menores de apatita das amostras naturais de Patos de Minas devem ter sido mais consumidos durante o ataque nítrico, pois há maior quantidade de grãos maiores nos produtos.

A matéria orgânica adicionada ao material fosfático antes do ataque nítrico do processo Humifert ocorre, ao MO, após a reação, como um material alaranjado, enquanto, ao MEV, apresenta-se como um material homogêneo de aspecto característico em todos os produtos estudados. Embora não tenha sido possível caracterizar compostos neoformados durante o processo, existem indícios, como a presença de P na matéria orgânica, da formação de novos materiais organo-fosfatados. As análises ao MEV-EDS mostram que estes novos materiais, associados à matéria orgânica, apresentam um comportamento heterogêneo, pois cada ponto analisado mostra relações de altura variável entre os picos dos elementos no espectro EDS. A presença de vários elementos na matéria orgânica, indicada nas análises qualitativas por EDS (Ca, P, Al, Mg, K e Si), sugere que ela representa um material de adsorção para estes elementos liberados durante a desestabilização de outros minerais durante o ataque nítrico do processo Humifert.

As análises feitas à ME mostram que os resultados encontrados nos pontos inalterados, tanto da apatita das amostras naturais quanto da apatita dos produtos, possuem resultados semelhantes. Já as análises nos pontos alterados da apatita dos produtos mostram resultados diferenciados. Normalmente, os pontos alterados apresentam Si, Al e Fe, anteriormente ausentes ou presentes em menor quantidade nos pontos sãos. Estes elementos não estão dentro da estrutura cristaloquímica da apatita, pois eles não ocorrem nos pontos sãos. Eles faziam parte da estrutura cristalina dos outros minerais (mica, quartzo e carbonatos) que ocorrem nas áreas que, com o ataque nítrico, foram solubilizados e conseqüentemente adsorvidos nas porções alteradas da apatita. Assim, a presença de

elementos “estranhos” à apatita indica o aporte destes elementos por meio da percolação de fluidos dentro do mineral, devido às fraturas existentes, durante o processo Humifert.

Algumas análises na apatita dos produtos mostram a razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ muito distante de 1,32, valor normal para a apatita de estequiometria perfeita. Estes pontos não correspondem mais a uma apatita propriamente dita, mas sim a um material de composição entre uma apatita normal e um composto neoformado durante o processo Humifert. A partir dos dados obtidos, observa-se que, para a maioria dos pontos alterados analisados, quanto maior o total da análise (mais próximo de 100%), mais próximo é o valor de 1,32, ou seja, quanto menos modificada a apatita, mais próxima de 1,32 é a razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$.

Em relação ao teor em F, observa-se uma queda no teor deste elemento para os pontos analisados nas porções alteradas, o que pode indicar perda de F durante o ataque.

As análises termo-diferencial e gravimétrica apresentam resultados semelhantes para todos os pares estudados. As amostras naturais apresentam picos endotérmicos característicos dependendo da composição mineralógica da amostra; já os termogramas dos produtos são muito semelhantes entre si, devido à presença dos picos de queima da matéria orgânica. Todos apresentam uma banda endotérmica inicial, ao redor de 50°C , decorrente, provavelmente, da perda da água livre dos produtos. A única informação que pode indicar a presença de compostos neoformados no produto, a partir destas análises, é o pico exotérmico nos produtos ao redor de $490\text{--}520^\circ\text{C}$, pois estes picos não ocorrem nos termogramas das turfas utilizadas na obtenção dos compostos.

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras naturais diferem entre si devido à mineralogia de cada amostra. Já os espectros dos produtos, assim como ocorre nas análises termo-diferencial e termo-gravimétrica, são semelhantes entre si; eles mostram um pico proeminente a 1385cm^{-1} que provavelmente corresponde a nitratos formados durante o processo, uma banda ao redor de 3400cm^{-1} , que refere-se ao OH^- , além de dois picos que ocorrem entre 3000 e 2900cm^{-1} e indicam a presença de agrupamentos CH_3 e/ou CH_2 , correspondentes à matéria orgânica adicionada.

Na catodoluminescência não foram observadas modificações na composição dos grãos de apatita remanescentes nos produtos, pois a cor de CL observada na apatita das amostras M é semelhante à observada na das amostras P. Como as análises à ME mostram modificações na estrutura e composição da apatita dos produtos em relação a apatita das amostras naturais, pode-se dizer que as condições de observação utilizadas na CL, como por exemplo o aumento utilizado, não foram suficientes para mostrar estas diferenças.

Em relação às análises de solubilidade do P, as amostras naturais são mais solúveis em ácido cítrico 2%, pois os fosfatos de Ca, como a apatita, presentes nestas amostras, são mais solúveis em pH ácido do que em pH neutro ou básico. Todos os produtos apresentam maior solubilidade que suas amostras naturais para todos os ensaios realizados: água, ácido cítrico 2% e CNA. Alguns produtos apresentam melhor resultado em ácido cítrico 2% e

outros em CNA. Estes dados indicam que há compostos fosfáticos neoformados solúveis nos três extratores, principalmente em ácido cítrico 2% e CNA.

Os onze produtos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert, mais dois testemunhos, um alimentado com solução nutritiva completa (SNC) e o outro com solução nutritiva carente em P (SNCP), foram testados agronomicamente por Oba (2000). Os resultados obtidos nos ensaios agrônômicos são diferentes para cada um dos três cortes realizados. Apenas os ensaios testemunhos apresentam a mesma resposta em todos os cortes; o alimentado com SNC apresenta sempre o melhor resultado, e o com SNCP, sempre o pior, como seria de se esperar. Algumas amostras apresentam um comportamento mais constante que o de outras. De uma maneira geral, nota-se que há um grupo de amostras que sempre apresenta os melhores resultados, quais sejam: P2 (alimentação da usina) e P6, P7 e P8 (rejeitos de flotação), todas provenientes de Catalão I. Estes dados podem ser relacionados aos ensaios de solubilidade realizados em água, ácido cítrico 2% e CNA, que mostram este mesmo grupo de amostras como sendo os com maior teor de P_2O_5 solúvel.

O comportamento do produto de Jacupiranga (P1) nos ensaios de solubilidade do P pode ser correlacionado com os resultados encontrados nos ensaios agrônômicos, já que nas duas análises esta amostra apresenta sempre os piores resultados, em comparação com os outros produtos.

A amostra de granulação mais grossa de Patos de Minas (P9), que apresenta maior teor de P_2O_5 solúvel em água, em ácido cítrico 2% e em CNA, também mostra melhor resultado nos ensaios agrônômicos efetuados. Já a amostra de granulação mais grossa dos rejeitos de Catalão I (RFG-M6), embora esteja sempre presente no grupo de amostras que apresentam os melhores resultados agrônômicos e os maiores teores de P_2O_5 solúveis em todos os ensaios realizados, apresenta, na maioria das vezes, um resultado inferior ao observado para a amostra P8 (RFULTRAF), de granulação mais fina. Assim, pode-se dizer que os dados são insuficientes para afirmar se as amostras de granulação mais grossa são ou não mais eficientes para a formação de compostos organo-fosfatos durante o processo Humifert.

Algumas amostras, como P3, P4 e P5, não apresentam uma clara correlação positiva entre eficiência nos ensaios agrônômicos e de solubilidade.

As características em comum do grupo de amostras que apresenta os melhores resultados nos ensaios agrônômicos (P2, P6, P7, P8) referem-se à mineralogia das amostras naturais e à proveniência das mesmas, já que todas são de Catalão I. As amostras em questão são ricas em óxi-hidróxidos de Fe (30-40%) e apresentam ainda quartzo (25-50%) e apatita (15-30%) em meio a um material constituído por argilomineral 2:1 e minerais carbonáticos (5-15%). As outras amostras de Catalão I não se encaixam nesta descrição, ou pela grande quantidade de carbonatos, cerca de 50% (M4 e M5) ou pela maior quantidade

de óxi-hidróxidos de Fe, cerca de 60% (M3) Já as amostras das outras regiões estudadas apresentam mineralogia diferente da encontrada para as amostras de Catalão I, seja pela presença de flogopita, no caso da amostra de Jacupiranga (P1), que também é rica em carbonatos (cerca de 50%), ou de illita, no caso das amostras de Patos de Minas. As amostras das regiões citadas não apresentam argilomineral do tipo 2:1 como já foi visto. Deve-se considerar ainda que a apatita deste grupo de amostras não está associada ao quartzo, como ocorre com a de Patos de Minas.

Assim, chega-se à associação entre os melhores resultados agronômicos e as características de riqueza em óxi-hidróxidos de Fe, pobreza em carbonatos e em argilomineral 2:1 e presença de apatita não relacionada ao quartzo. Provavelmente, a mineralogia peculiar e a quantidade dos minerais presentes nas amostras naturais M2, M6, M7 e M8 foram mais propícias à formação de compostos organo-fosfatos durante o processo Humifert, o que foi refletido nos resultados agronômicos. Quais seriam exatamente as relações entre estas características mineralógicas com o desempenho agronômico ainda não foram esclarecidas, mesmo porque estas considerações parecem contrariar alguns fatos, como a maior capacidade de fixação do P nos oxi-hidróxidos de Fe; assim sua presença em maior quantidade deveria, portanto, prejudicar o desempenho agronômico, e não melhorar.

A pesquisa mostra que os resultados agronômicos estão diretamente relacionados não apenas com a área de origem do material utilizado na fabricação do fertilizante alternativo, mas também com o local da mina ou da usina na qual a amostra foi coletada e com a mineralogia da amostra. Os dados obtidos corroboram a afirmação de que os fertilizantes produzidos são mais solúveis que as amostras naturais e que não só a apatita, mas também os outros minerais presentes são consumidos durante o processo. Embora não tenha sido possível caracterizar os compostos neoformados durante o processo Humifert pelas técnicas analíticas empregadas, a maior solubilidade do P, junto com as outras informações obtidas, como consumo dos grãos apatíticos durante o processo, indicam que a apatita foi transformada nestes compostos de caráter mais solúvel.

Como sugestões de prosseguimento deste trabalho, já que recentemente foi montado um equipamento de bancada no IGc-USP para a produção de compostos organo-fosfatados pelo processo Humifert para novas pesquisas, são indicados a busca de maior detalhe na investigação por meio do uso da espectrometria de absorção no infravermelho para caracterização dos produtos, o estudo das transformações da matéria orgânica e o estudo do processo Humifert com materiais fosfáticos, apatíticos e aluminosos, de outras áreas.

BIBLIOGRAFIA

- Azzone, R. G. 2002. Caracterização dos minerais micáceos da jazida de Catalão-I. Monografia de trabalho de formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 53p.
- Bellamy, L.J. 1975. *The infra-red spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London, 433pp.
- Bidegain, R. 1995. *Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Valeur agronomique comparée à un compost*. Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 201p.
- Cekinski, E. 1993. *Etude de la réactivité superficielle des apatites d'Araxá et Catalão (Brésil): application à l'amélioration du procédé de valorisation industrielle*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- Craig, J.R., Vaughan, D.J., Skinner, B.J. 1996. *Resources of the earth. Origin, use and environmental impact*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 472pp.
- Damasceno, E.C. 1989. The Patos de Minas phosphate deposit, Minas Gerais, Brazil. In: Notholf, A.J.G, Sheldon, R.P. (eds.), *Phosphate deposits of the world*, v.2, Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1989, pp: 100-103.
- Delmas, A.B. 1979. Apport de la cinétique dans la connaissance des phénomènes d'altération. Bull. AFES, Sémin. Alt. de Roches Cristallines, 1978, Versailles, n°s 2 e 3: 125-136.
- Fairbridge, R.W. (Ed.) 1972. *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Figueira, J.L.G. 1994. *Eficiência agrônômica do termofosfato potássico fundido: estudo experimental em "casa de vegetação", campo e colunas de lixiviação*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 60p.
- Gilkes, R.J. & Palmer, B. 1979. Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: Mineralogical Properties, reversion and assessment by chemical extraction. *Australian Journal of Soil Research*, 17: 467-481.
- Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L. & Nelson, W.L. 1999. *Soil fertility and fertilizers. An introduction to nutrient management*. New Jersey: Prentice Hall.
- Hoare, J. 1980. Phosphate raw materials and fertilizers: part II-a case history the marginal raw materials. In: Khasawneh, F.E., Sample, E.C., Kamprath, E.J. (eds.) *The role of phosphorous in agriculture*. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, pp.: 121-127.
- International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania. 2001. 1CD-ROM.
- Mackenzie, R. C. 1957. *The differential thermal investigation of clays*. 3 ed. London, 456p.
- Marshall, D.J. 1988. *Cathodoluminescence of geological materials*. Boston: Unwin Hyman, 146 pp.
- McLellan, G.H. 1980. Mineralogy of carbonate fluorapatites. *J. Geol. Soc.*, 137: 675-681.

Murray, J.R. & Oreskes, N. 1997. Uses and limitations of cathodoluminescence in the study of apatite paragenesis. *Econ. Geol.*, 92: 368-376.

Nogueira Jr., C. 2002. *Dissolução química e biogeoquímica de apatita magmática*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 180p.

Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (Eds.) 1984. *Phosphate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 442 pp.

Oba, C.A.I. 2000. *Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados*. Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 173 p.

Oba, C.A.I. 2002. *Caracterização mineralógica, micromorfológica e cristaloquímica de um fertilizante alternativo – estudo da aplicabilidade deste novo processo em fosfatos brasileiros, principalmente o fosfato da jazida metassedimentar de Patos de Minas (MG)*. Relatório de pós-doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 56p. mais anexos

Raij, B.V. 1991. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba: Ceres, Potafos, 343 pp.

Rasmussen, B. 1996. Early-diagenetic REE-phosphates minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones. A major sink for oceanic phosphorous. *American Journal of Science* 296, 16:601-632.

Ribeiro, C.C. 1998. Maciço de Catalão I, GO. Relatório interno, Ultrafertil.

Rodrigues, C.S. & Lima, P.R.A.S.L. 1984. *Complexos carbonatíticos do Brasil*, São Paulo: CBMM, Departamento de Geologia, 44p.

Ruberti, E., Marguti, R.L., Gomes, C.B. 1992. O complexo carbonatítico de Jacupiranga, SP: Informações gerais. In: 37º Congresso Brasileiro de Geologia – SBG/SP, Roteiro de excursões, São Paulo, SP, v. 4, p.1-20.

Ruberti, E., Gomes, C.B., Melcher, G.C. 2000. Geological and petrological aspects of the Jacupiranga alkaline-carbonatite association, southern Brazil. In: 31º International Geological Congress, Rio de Janeiro, p.1-21.

Rouquet, N. 1989. *Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydraté (Brushite)*. Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 145 p.

Sanchez, P.A. & Uehara, G. 1980. Management considerations for acid soils with high phosphorous fixation capacity. In: Khasawneh, F.E., Sample, E.C., Kamprath, E.J. (eds.) *The role of phosphorous in agriculture*. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy, pp.: 471-509

Silva, F.C. (Org.) 1999. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370 pp.

Silva, I.S. 1996. *Distribuição vertical e fracionamento geoquímico de fósforo em sedimentos do rio Tietê (região de Pirapora do Bom Jesus, São Paulo)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 65 p.

Sousa, D.M.G., Rein, T.A., Lobato, E. & Soares, W.V. 1999. Eficiência agronômica de fosfatos naturais reativos na região dos cerrados. In: Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. Embrapa/UnB/SBCS. p.27.

Sternicha, F. 1988. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet n° 87 13177.

Stevenson, F.J. 1986. The phosphorous cycle. In: Stevenson, F.J. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorous, sulfur, micronutrients*. John Wiley & Sons, New York, pp.: 231-284

Stormer, J.C., Pierson, M.L. & Tacker, R.C. 1993. Variation of F and Cl X-ray intensities due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *Am. Miner.*, **78**: 641-648.

Toledo, M.C.M. 1999a. *Mineralogia dos principais fosfatos do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão-I e sua evolução no perfil laterítico*. Tese de Livre-Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 198 p.

Toledo, M.C.M. 1999b. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita-uma revisão. *Rev. Inst. Geol.*, **20(1/2)**: 49-63.

Toledo, M.C.M. 2000. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). *Geochimica Brasiliensis*, **14(1)**: 71-95.

Toledo, M.C.M. & Pereira, V.P. 2001. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. *Rev. do Inst. Geol.*, **22 (1/2)**: 27-64.

Toledo, M.C.M., Lenharo, S.L.R., Ferrari, V.C., Fontan, F., Parseval, P., Leroy, G. 2004. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I alkaline-carbonatitic complex, Goiás, Brazil. *Canadian Mineralogist*, **42 (4)**: 1139-1158.

Valarelli, J.V., Figueira, J.L.G., Hypolito, R., Baillif, P., Touray, J.C. & Schultz-Guttler, R.A. 1999. Estudo experimental da fixação do fósforo em minerais de solo. *Acad. Bras. de Ciências*, **71(4-1)**:729-742.

ANEXO 1

Características do grão apatítico		Fraturas abertas (FA)	Fraturas fechadas (FF)	Textura homogênea (composição apatítica)	Textura heterogênea (composição apatítica e não-apatítica)	FA que separam o grão em fragmentos	Vazios dentro do grão
Grau	Grão						
3	Muito alterado						predominam
2	Alterado						poucos ou nenhum
1	Pouco alterado						
0	Sem alteração						

Escala de alteração da apatita

ANEXO 2

	Amostras	Descrição	DRX-MO								MO-MEV		Ensaio de solubilidade do P						ATD						Observações
			Ap	Cal	Dol	Vrm	Phl	Gu/Opacos	Qtz	Ill	Granulação da apatita (µm)	Teor P ₂ O ₅ (%)	Teor P ₂ O ₅ (%) solúvel em			Fator de aumento de solubilidade do P			Eventos endotérmicos (°C)			Eventos exotérmicos (°C)		Perda de massa	
			(%) (estimativa visual ao MO)									Total	Água	Ac. Cítrico 2%	CNA	Água	Ac. Cítrico 2%	CNA	Destruição da Calcita	Gt	Perda de água	Queima matéria orgânica	Compos- tos orgânicos	(%)	
Jacupiranga	M1-JACUPIRANGA	Produto intermediário do processo de flotação da usina	40	50			10				< 50 -350	14,5	0,7	1,3	1,3				715					13	apatita não está ligada a argilominerais ou a óxi-hidróxidos de Fe
	P1		5								> que de M1	7,4	2,4	16,9	14,5	3x	13x	11x	714		52	319	501	34	Qtz proveniente da matéria orgânica apatita maior que a de P1
Catalão I	M2-AUSINA	Alimentação da usina	30	5				40	25		100-300	12,7	0,9	19,3	4,6					283				2	Qtz e Ap recobertos por material ferruginoso
	P2										< que de M2	6,2	56,6	111,6	74,2	62x	6x	16x			52	335 405	511	24	picos da Vrm e dos carbonatas ausentes
	M3-CRMINA	Composição de rejeitos da mina	10	5				60	25		100-200	6,7	1,1	12,4	5,2					291				4	Qtz e Ap recobertos por material ferruginoso
	P3										< que de M3	3,6	35,1	41,9	49,8	33x	3x	10x			48	312		19	pico da calcita está ausente
	M4-SCPOBRE	Silico-carbonatada pobre	10	50		10		15	15		100-300	3,9	2,2	12,3	2,8				708					12	amostra coletada próxima à rocha sã
	P4										< 200	1,9	3,3	38,7	35,2	2x	3x		700		53	314	510	30	pico da calcita está ausente
	M5-SCRICA	Silico-carbonatada rica	20	60		10		10			< 50	6,4	0,6	4,1	0,9				716					13	amostra coletada próxima à rocha sã
	P5										< que de M5	3,2	-	34,8	27,0	-	9x	29x			53	314	495	30	pico da calcita está ausente Qtz proveniente da matéria orgânica
	M6-RFG	Rejeito da flotação de grossos	15	5				30	50		100-200	5,3	2,6	32,2	8,6					290				4	Qtz e Ap recobertos por material ferruginoso
	P6										< que de M6	2,8	47,2	62,5	71,1	18x	2x	8x			60	337	515	23	picos da Vrm, dos carbonatos e da Ap estão ausentes
	M7-RFF	Rejeito da flotação de finos	15	15				30	40		100-300	6,4	2,8	22,9	6,6					289				4	Qtz e Ap recobertos por material ferruginoso
	P7										<200	3,3	35,2	55,5	57,4	13x	2x	9x			52	334	520	22	picos da Vrm e dos carbonatos estão ausentes
Patos de Minas	M8-RFULTRAF	Rejeito da flotação de ultrafinos	15	15				40	30		< 20	7,3	0,3	23,6	4,3					289				2	
	P8										< que de M8	3,7	13,1	38,9	59,9	44x	2x	14x			49	332	511	27	picos da Vrm está ausente
	M9-PM-MIN	Minério	50					5	20	25	100-200	17,6	1,0	24,4	4,7									3	Qtz e Ap recobertos por material ferruginoso Ap intimamente associada ao Qtz
	P9										semelhante à de M9	9,2	22,6	49,0	38,1	23x	2x	8x			52	335	506	24	Ap envolta por matéria orgânica
	M10-PM-CG	Concentrado gravítico	60					5	25	10	<100	25,7	1,3	19,8	4,9									1	Ap intimamente associada ao Qtz
	P10											13,1	21,5	41,1	30,3	17x	2x	6x			54	335	508	23	pico da Ill está ausente pico novo a 2,96Å (7 fosfato bicalcico) Ap e Qtz envoltos por matéria orgânica
	M11-PM-CF	Concentrado de flotação	80						15	5	< 100	32,3	0,5	16,2	3,1									1	Ap intimamente associada ao Qtz
	turfa brasileira											16,4	21,8	37,0	31,3	41x	2x	10x			47	337	504	33	pico novo a 2,96Å (7 fosfato bicalcico) Ap e Qtz envoltos por matéria orgânica
	turfa francesa																				59	337	406	23	
Observações para todos os produtos																									diminuição na quantidade dos grãos em relação à amostra natural M picos de menor intensidade em relação aos picos dos difratogramas das amostras M

Ap:apatita; Cal:calcita; Dol:dolomita; Vrm:argilomineral 2:1; Phl: filopopita; Gt:goethita; Qtz: quartzo; Ill: illita

Tabela com resultados obtidos nas análises de DRX, de MO, de MEV de solubilidade do P e de ATD.

	Amostras	MEV																										
		Características do grão apatítico						Grau de alteração da apatita				Elementos encontrados na matéria orgânica (EDS e mapeamento químico)								Análises		Total		CaO/P ₂ O ₅		Teor em F		
		FF	FA	Textura homogênea *	Textura heterogênea **	Grão fragmentado	Vazios	3 muito alterado	2 alterado	1 pouco alterado	0 sem alteração	Ca	P	Al	Si	K	Mg	Fe	Cu	Ti	Pontos são	Pontos alterados	Pontos são	Pontos alterados	Pontos são	Pontos alterados	Pontos são	Pontos alterados
Jacupiranga	M1-JACUPIRANGA																			Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Maior teor que o dos pontos alterados		Perda de F durante o ataque
	P1																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Quanto maior o total mais próximo de 1,32			
Catalão I	M4-SCPOBRE																			Presença de ETR Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Maior teor que o dos pontos alterados		Perda de F durante o ataque
	P4																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Maior intervalo de variação ao redor de 1,32			
	M6-RFG																			Presença de ETR Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Semelhante ao dos pontos alterados		
	P6																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Maior intervalo de variação ao redor de 1,32			
	M7-RFG																			Presença de ETR Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Maior teor que o dos pontos alterados		Perda de F durante o ataque
	P7																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Maior intervalo de variação ao redor de 1,32			
Patos de Minas	M9-PM-MIN																			Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Maior teor que o dos pontos alterados		
	P9																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Maior intervalo de variação ao redor de 1,32			
	M11-PM-CF																			Al, Si e Fe ausentes ou em baixa quantidade		Maior que o dos pontos alterados		Próxima de 1,32		Maior teor que o dos pontos alterados		
	P11																				Presença de Al, Si e Fe		Maior intervalo de variação que o dos pontos são		Maior intervalo de variação ao redor de 1,32			

FF: fraturas fechadas
FA: fraturas abertas
* composição apatítica
** composição apatítica e não-apatítica

Tabela com resultados obtidos nas análises de MEV-EDS e de ME.