

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

Maria Cristina Motta de TOLEDO
Camila M. PASSOS
Viviane Carillo FERRARI

RESUMO

As jazidas fosfáticas brasileiras são, principalmente, produtos da laterização de corpos ígneos carbonatíticos enriquecidos em apatita. O intemperismo laterítico concentra o mineral de minério numa primeira fase, mas sua progressão modifica e desestabiliza a apatita residual, gerando materiais de menor qualidade do ponto de vista do aproveitamento mineral, embora ainda ricos em P_2O_5 (TOLEDO *et al.* 1999). Estes materiais, rejeitados, podem representar material valioso em processos alternativos de utilização de materiais fosfáticos, como o processo Humifert (STERNICHA 1988), que produz compostos organo-fosfatados a partir de minérios marginais ou de rejeitos de minas e de matéria orgânica úmida, pelo ataque nítrico, sendo os compostos formados mais solúveis que os fosfatos naturais iniciais e menos que os fertilizantes tradicionais. O processo Humifert foi aplicado pela primeira vez em materiais fosfáticos brasileiros por OBA (2000), e os compostos obtidos por este autor foram caracterizados neste trabalho, visando ao entendimento das transformações dos grãos de apatita, das interações entre os componentes presentes, das neoformações ocorridas e das propriedades adquiridas pelo material transformado, além de correlacionar esta caracterização com os materiais minerais originais utilizados pelo autor mencionado, provenientes de Catalão I (GO), Jacupiranga (SP) e Patos de Minas (MG), e com os resultados diferenciados dos ensaios agrônômicos de seu trabalho. As observações em microscopia mostraram, nos produtos, fases correspondentes a compostos neoformados e grãos de apatita diferentes dos grãos dos materiais iniciais. As análises térmicas mostraram, além da perda da água livre dos produtos, um pico exotérmico a 490-520°C, que foi relacionado a novos compostos. As medidas da solubilidade do P em diferentes extratores (água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio) mostraram um aumento de solubilidade dos produtos em relação aos respectivos materiais iniciais. Os melhores resultados agrônômicos, dentre os produtos, foram apresentados por aqueles obtidos a partir de materiais mais intemperizados e com apatita não relacionada ao quartzo.

Palavras-chave: Humifert, fertilizante fosfatado, fertilizante alternativo, apatita, fosfato.

ABSTRACT

Brazilian phosphatic ores are mainly the lateritization products of apatite-rich carbonatitic igneous bodies. Lateritic weathering plays a double role in phosphatic ore concentration, because, after concentrating the ore mineral, in the early phase of weathering, it modifies and destabilizes the residual apatite, generating low quality materials, although still rich in P_2O_5 (TOLEDO *et al.* 1999). These rejected materials can be valuable in alternative processes, as the Humifert process (STERNICHA 1988), in which a mixture of discarded phosphatic materials and wet organic matter are treated with nitric acid formed by the reaction between N oxides and the humidity, forming products with higher solubility than that of the initial natural phosphates but not as soluble as traditional phosphated fertilizers. The Humifert process was applied to Brazilian phosphatic materials for the first time by OBA (2000), and the products then obtained are characterized in the present work, in order to understand the changes in apatite grains,

the interactions between the constituents, the neoformations and the properties acquired by the transformed materials. Moreover, this research tried to correlate all these characteristics with original phosphatic materials, from Catalão I (GO), Jacupiranga (SP), and Patos de Minas (MG), and with the different agronomic results observed by OBA (2000). Microscopic studies showed phases within the products corresponding to neoformed compounds and different apatite grains as compared to the initial grains. Thermal analyses indicated an exothermic event at about 490-520°C, related to the new compounds. P solubility measures with different substances (water, 2% citric acid, and ammonium neutral citrate) showed increasing solubility in the products, related to the original phosphatic materials. The best agronomical results among the products were obtained from the more weathered original materials, having apatite not related to quartz.

Keywords: Humifert, phosphatic fertilizer, apatite, phosphate.

1 INTRODUÇÃO

O clima tropical predominante no Brasil determina condições para rápida dissolução dos fertilizantes fosfatados de solubilidade relativamente alta em água, apresentando alta disponibilização de P ao ambiente, seguindo o modelo adotado em países de clima temperado (VALARELLI *et al.* 1999). Isto causa problemas econômicos, como o desperdício de minério, e ambientais, como a eutrofização e a poluição de corpos d'água e de solos, já que apenas uma pequena parte do P liberado nos solos entra no metabolismo das plantas, sendo a maior parte perdida para os minerais dos solos e as águas.

A fabricação de fertilizantes fosfatados utiliza matéria-prima (apatita) proveniente, no Brasil, de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, responsáveis pela maior parte da produção (Catalão I-GO, Tapira e Araxá-MG, Jacupiranga e Juquiá-SP, entre outros) e formações sedimentares, metamorfizadas (Patos de Minas-MG) ou não (Irecê-BA, Olinda-PE). O intemperismo laterítico sobre os maciços ígneos gera espessos mantos de alteração e concentra o mineral de minério numa primeira fase. No entanto, sua progressão modifica e desestabiliza a apatita residual, gerando materiais de menor qualidade do ponto de vista do aproveitamento mineral, embora ainda ricos em P_2O_5 , contendo fosfatos secundários tradicionalmente desprezados por sua baixa solubilidade e por serem prejudiciais aos processos de concentração e beneficiamento do minério, e apatita que é, em boa parte, descartada, por não servir aos procedimentos industriais tradicionais devido a suas características morfológicas e químicas (TOLEDO *et al.* 1999, FERRARI *et al.* 2001). Este descarte gera grandes volumes de rejeitos nas minas em operação, aumentando os custos ambiental e econômico da lavra.

Neste quadro, algumas iniciativas têm sido tomadas na busca da otimização do aproveitamento dos materiais, como por exemplo, o processo Humifert, além da caracterização tecnológica cada vez mais detalhada dos corpos de minério.

O processo Humifert foi desenvolvido pelos pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard (STERNICHA 1988) com o intuito de produzir compostos com liberação mais lenta do P no solo, alternativos aos fertilizantes atualmente em uso. Nele, são utilizados materiais naturais fosfáticos de baixo teor ou de baixo rendimento nos processos industriais tradicionais na indústria do fósforo (rejeitos das minas de fosfato ou minérios fosfáticos marginais) e matéria orgânica. Assim, o processo pode contribuir para uma diminuição dos custos econômicos (pela otimização do aproveitamento de materiais fosfáticos) e ambientais (pela 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.

Em pesquisa anterior OBA (2000) utilizou 11 amostras de materiais fosfáticos diversos, provenientes de três minas no Brasil (Catalão I - GO, Jacupiranga - SP e Patos de Minas - MG), para produção de compostos organo-fosfatados pelo processo Humifert. As diferentes amostras de fosfatos misturadas à turfa da região do baixo Ribeira de Iguape (SP) e a uma turfa comercial francesa e foram processadas em equipamento micropiloto, instalado no Institut Polytechnique de Toulouse, França. Os resultados dos experimentos agrônômicos realizados com os produtos obtidos (OBA, 2000), envolvendo a avaliação da 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, mostraram boa liberação de P no primeiro mês de cultivo, com bons

rendimentos na produção de matéria seca, comparáveis com aqueles obtidos em testemunho 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.

O objetivo deste trabalho é 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 correlacioná-las com as características dos materiais minerais originais e com os resultados diferenciados dos ensaios agrônômicos realizados. O trabalho está incluído em pesquisa mais ampla sobre o estudo e a aplicação do processo Humifert no Brasil. Os dados analíticos foram obtidos no desenvolvimento da dissertação de mestrado de Passos (2005).

2 PROCESSO HUMIFERT

O processo Humifert (Sternicha 1988) consiste no ataque de uma mistura úmida de matéria orgânica e fosfatos naturais por ácido nítrico nascente, formado na própria superfície das partículas da mistura, pela reação entre óxidos de N e a umidade da mistura. Os óxidos de N são obtidos pela combustão do NH_3 ao ar, em temperaturas entre 650°C e 800°C. O ácido nítrico ataca os fosfatos naturais de forma total ou parcial e pode formar compostos fosfáticos mais solúveis como, por exemplo, os fosfatos monocálcico e bicálcico e ácido fosfórico, além de nitratos e hidróxidos de Ca. Após maturação de alguns dias, o produto final consiste em compostos fosfáticos parcialmente solúveis, matéria orgânica pré-humidificada e nitratos.

Nas décadas de 1980 e 1990, algumas pesquisas foram realizadas, na França, sobre o processo Humifert, envolvendo diferentes aspectos do processo. ROUQUET (1989) concluiu que a temperatura de secagem dos compostos influencia na maturação dos produtos e na cristalização de fosfato monocálcico e bicálcico e também na solubilidade. BIDEGAIN (1995) estudou as reações entre os óxidos nitrosos e a matéria orgânica e avaliou o comportamento de diferentes tipos de matéria orgânica e da presença de carbonato de cálcio na solubilização de apatita sintética durante o ataque Humifert.

3 MATERIAL E MÉTODO

As amostras estudadas neste trabalho são aquelas utilizadas no trabalho de OBA (2000), e incluíram os materiais fosfáticos naturais (minérios de tratamento complexo, rejeitos com teores residuais de P_2O_5 e produtos intermediários com teores abaixo das especificações de mercado) e os produtos obtidos pelo processo Humifert a partir da mistura destes materiais fosfáticos com turfa. Os materiais fosfáticos (amostras M1 a M11) provêm de três depósitos brasileiros: Jacupiranga-SP (uma amostra fornecida pela Bunge: M1), CatalãoI-GO (sete amostras fornecidas pela Fosfértil: M2 a M8) e Patos de Minas-MG (três amostras fornecidas pela Fosfértil: M9 a M11) (Tabela 1). As amostras P1 a P11 correspondem aos produtos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert, preparados por OBA (2000) em reator Humifert do Institut National Polytechnique de Toulouse, França.

O método de estudo utilizado consistiu na aplicação de uma série de análises e observações nos materiais iniciais e transformados pelo processo Humifert

TABELA 1 – Proveniência das amostras de material fosfático utilizadas por OBA (2000) para preparação dos produtos Humifert.

<i>Amostra</i>	<i>Proveniência</i>	<i>Descrição</i>
M1	Jacupiranga (SP)	Produto intermediário do processo de flotação da usina
M2	Catalão I (GO)	Alimentação da usina
M3		Composição de rejeitos da mina
M4		Minério sílico-carbonatado pobre
M5		Minério sílico-carbonatado rico
M6		Rejeito da flotação de grossos
M7		Rejeito da flotação de finos
M8		Rejeito da flotação de ultrafinos
M9	Patos de Minas (MG)	Minério
M10		Concentrado gravítico
M11		Concentrado de flotação

para comparação de suas características; os resultados foram integrados para tentar compreender as diferenças de desempenho agrônômico dos produtos. As técnicas empregadas foram: microscopia óptica (MO), difratometria de raios-X (DRX), análises químicas microlocalizadas por microsonda eletrônica (ME), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), análises de solubilidade do P, análises termogravimétrica e termo-gravimétrica e espectrofotometria de absorção no infravermelho (EIV).

Os resultados dos ensaios agrônômicos realizados com os materiais estudados (amostras P1 a P11) por OBA (2000), foram utilizados para correlação com as características determinadas neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os onze compostos estudados apresentaram algumas características comuns, independentemente de sua área de origem, e outras diferenciadas, relacionadas à proveniência ígnea carbonatítica (Catalão e Jacupiranga) ou sedimentar (Patos de Minas) e a suas peculiaridades mineralógicas. Os resultados sobre todos os materiais e produtos serão discutidos em conjunto, por técnica analítica ou conjunto de técnicas, sendo destacados apenas alguns exemplos para as ilustrações em microscopia, devido à grande quantidade de amostras.

4.1 Difratometria - DRX

As análises difratométricas tiveram como objetivo principal identificar os minerais presentes nas amostras naturais e em seus produtos, além de reconhecer possíveis compostos neoformados. Foram realizadas no IGc-USP, em difratômetro Siemens D5000, com espelho de Gobel, anticatodo de cobre K alfa, no intervalo de 3 a 65 graus de 2θ e contagem de 1 seg por passo de 0,05grau/ 2θ . Na interpretação dos difratogramas foi utilizada a coleção de fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data 2001).

Todas as curvas de difração de raios-X dos produtos (amostras P 1 a 11) mostraram diminuição na intensidade dos picos em comparação com as amostras naturais correspondentes (amostras M 1 a 11) (Figura 1); além disso, os picos de alguns minerais, como apatita e minerais carbonáticos, anteriormente presentes nas amostras M, em alguns casos, estão ausentes nos produtos. Entretanto, estes minerais foram reconhecidos por outras técnicas, como MO e MEV. A diminuição na intensidade ou a ausência dos picos de minerais identificados em microscopia foi relacionada a dois fatores: diluição da amostra, pela adição de matéria orgânica aos produtos, e consumo de alguns minerais, parcial ou total, durante o ataque nítrico do processo Humifert.

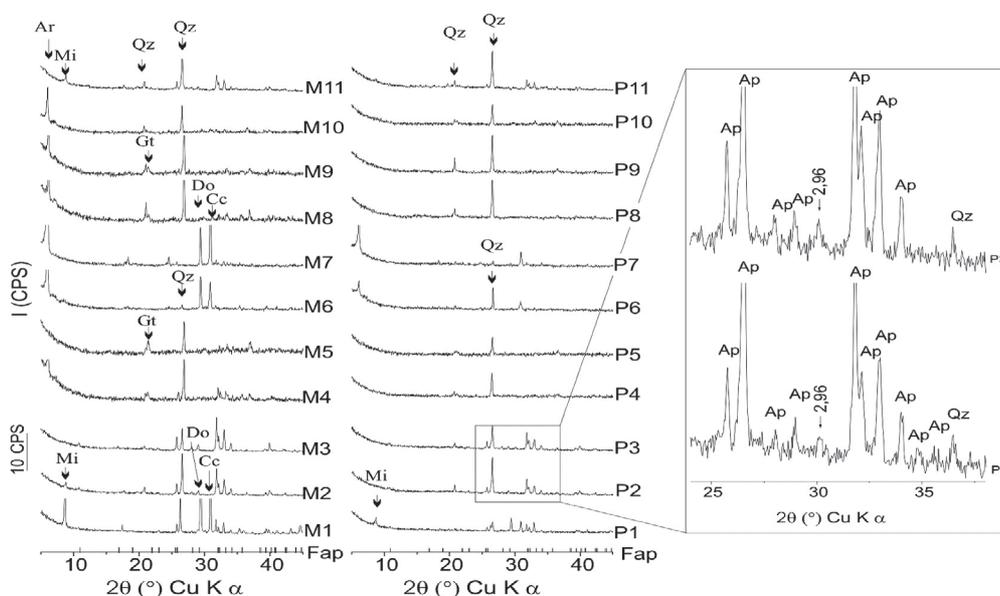


FIGURA 1– Difratogramas de raios-X das amostras M1 a M11 (materiais fosfáticos originais) e P1 a P11 (produtos Humifert), mostrando as reflexões principais da apatita, que diminuem de intensidade ou desaparecem nas amostras P (detalhe: discreto pico a 2,96Å em P10 e P11). (Ar: argilomineral, Mi: mica, Qz: quartzo, Gt: goethita, Do: dolomita, Cc: calcita, Ap: apatita, Fap: fluorapatita).

Não há, na maioria dos produtos, picos novos que evidenciem compostos neoformados nas curvas de DRX, indicando que, ou estes compostos não são cristalinos, ou a quantidade formada é pequena e não foi detectada pela técnica. As amostras P10 (PM-CG) e P11 (PM-CF), de Patos de Minas, são as únicas que apresentaram um pico novo evidente mas discreto, em 2,96Å, visto apenas com ampliação dos difratogramas, 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 confirmar sua presença.

4.2 Microscopia – MO e MEV/EDS

Os estudos em microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura com análise química qualitativa microlocalizada por EDS (MEV/EDS) foram feitos em lâminas delgadas preparadas após impreg-

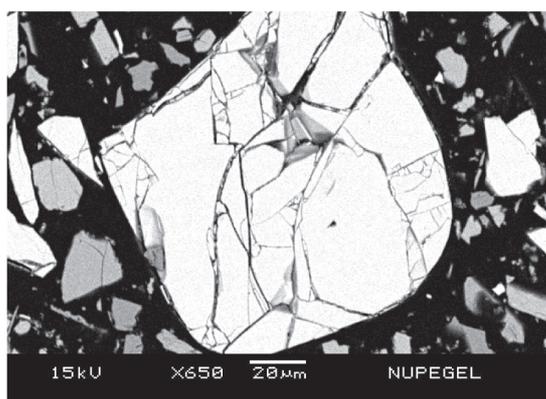


FIGURA 2 - Apatita alterada com textura homogênea (M1, MEV)

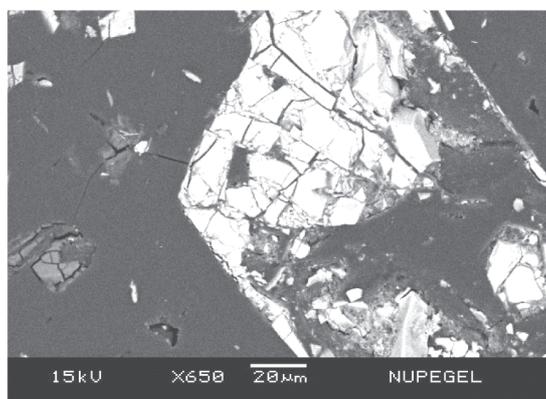


FIGURA 3 - Apatita muito alterada, contendo, dentro do grão, material de textura esponjosa, cinza, de composição não-apatítica e vazios (P1, MEV)

nação em resina de alíquotas dos materiais (M1 a M11 e P1 a P11), e tiveram por objetivo localizar grãos de apatita dos produtos e observar suas características morfológicas, comparando-os com os grãos dos materiais originais. Foram utilizados os laboratórios de Análises Mineralógicas do IGc/USP e de Microscopia Eletrônica de Varredura do NUPEGEL/USP (equipamento Jeol, modelo JSN 5600 LV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva EDS NORAN/voyager).

Apesar de muitos dos grãos de apatita dos materiais iniciais já apresentarem modificações químicas e texturais devido ao intemperismo natural, observou-se, nos estudos em MO e MEV, que o processo Humifert provocou grandes modificações, e a apatita presente nos produtos, que é residual em relação ao ataque Humifert, apresenta características texturais e morfológicas diferentes da apatita observada nas amostras naturais, como pode ser observado no exemplo das imagens em microscopia eletrônica (Figuras 2 e 3).

A intensidade de modificação promovida pelo ataque Humifert foi avaliada visualmente em MO, complementada pelos dados obtidos em MEV-EDS, levando em conta feições consideradas reflexos de mudanças devidas ao ataque Humifert, quais sejam, a ocorrência de fraturas intracristalinas conformes e seu caráter aberto, por vezes com preenchimento por materiais com P, a ocorrência de porções dos grãos com textura diferenciada, a ocorrência de materiais de composição fosfática não-apatítica nestes locais e a presença de vazios dentro dos grãos. Estas feições, comparadas com os materiais naturais, foram consideradas distintas das causadas pelo intemperismo, e possibilitaram reconhecer o maior grau de destruição dos grãos apatíticos nos produtos em relação aos materiais naturais iniciais, como ilustrado pelas figuras 2 a 6.

A apatita das amostras naturais, em geral, apresenta, como era de se esperar, menor grau de modificação (grãos não ou pouco modificados) do que a apatita que ocorre nos produtos (grãos muito modificados). Já algumas amostras de Catalão I, como o par M7-P7, apresentaram grãos de apatita da amostra natural mais alterados que a apatita do produto. Neste caso, certamente, pode-se interpretar que os grãos remanescentes encontrados nos produtos devem representar os grãos de apatita menos intemperizados antes do ataque, por terem menos descontinuidades internas e, portanto, menos superfícies em contato com material úmido que possibilitasse a formação do ácido nítrico nascente e o conseqüente ataque ácido.

Em geral, 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 (Figuras 4 e 5).

A quantidade de grãos remanescentes de apatita nos produtos de Patos de Minas é maior em relação às outras regiões estudadas. Isto pode estar relacionado à íntima associação com o quartzo apresentada pela apatita desta área, o que pode, de alguma forma, ter protegido os grãos do ataque nítrico. Cabe destacar que a estreita associação com o quartzo é uma das razões da dificuldade de lavra regular deste material.

Outra característica observada ao MO e ao MEV refere-se à diminuição na dimensão dos grãos de apatita dos produtos em relação às amostras naturais. Esta diminuição é evidente para os materi-

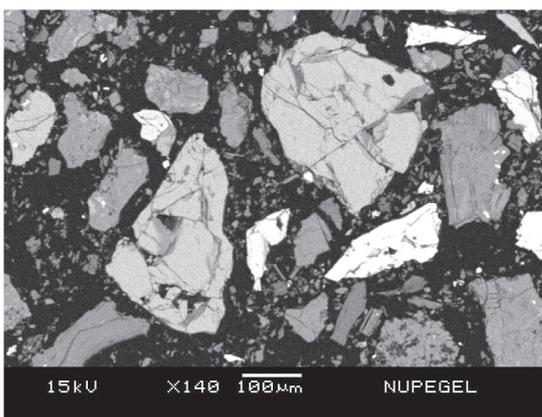


FIGURA 4 - Grãos intemperizados de apatita com fraturas abertas e fechadas e poucos vazios em seu interior (M4, MEV)

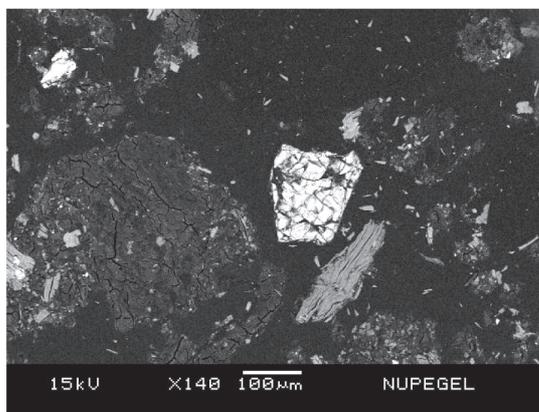


FIGURA 5 - Grão muito modificado de apatita, junto com argilomineral 2:1 (partícula em lamelas) e agregado arredondado de matéria orgânica (P4, MEV).

ais de Catalão I. 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 preferencialmente consumidos durante o ataque nítrico, pois há maior quantidade de grãos maiores nos produtos.

A matéria orgânica adicionada ao material fosfático antes do ataque do processo Humifert se apresenta, em MO, após a reação, como um material alaranjado, enquanto, ao MEV, ocorre como um material homogêneo de aspecto característico em todos os produtos estudados, cujos espectros EDS indicam composição química heterogênea com a presença de P (Figura 6). A heterogeneidade de composição destes agregados organo-fosfáticos (Ca, P, Al, Mg, K e Si, principalmente), sugere que eles representam uma fase de adsorção para os elementos liberados pela desestabilização de outros minerais durante o ataque nítrico promovido pelo processo Humifert.

4.3 Análises químicas microlocalizadas - ME

A microsonda eletrônica (ME) foi utilizada para investigar a homogeneidade de composição dos grãos de apatita dos produtos, em análises quantitativas microlocalizadas nos grãos de apatita remanescentes, tanto em suas partes aparentemente inalteradas, como em suas partes evidentemente afetadas pelo ataque Humifert, selecionadas nos estudos em microscopia, por suas características ópticas e texturais modificadas, para quatro pares M-P dos materiais estudados. Para isso, foram analisados também grãos de apatita das amostras originais (M), para comparação. Foi utilizado o equipamento Jeol Superprobe modelo JXA-8600, do Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGc/USP, operado com 15kV de voltagem, $20,10 \pm 0,10$ hA de corrente e diâmetro do feixe eletrônico de $5\mu\text{m}$.

A tabela 2 mostra os resultados das análises à ME, em seus valores médios, máximos e mínimos, para a apatita sã dos materiais fosfáticos iniciais (M1, M4, M7 e M9) e para a apatita sã e modificada (pontos alterados texturalmente) dos produtos Humifert (P1, P4, P7 e P9).

Os resultados encontrados nas regiões não modificadas dos grãos, tanto da apatita das amos-

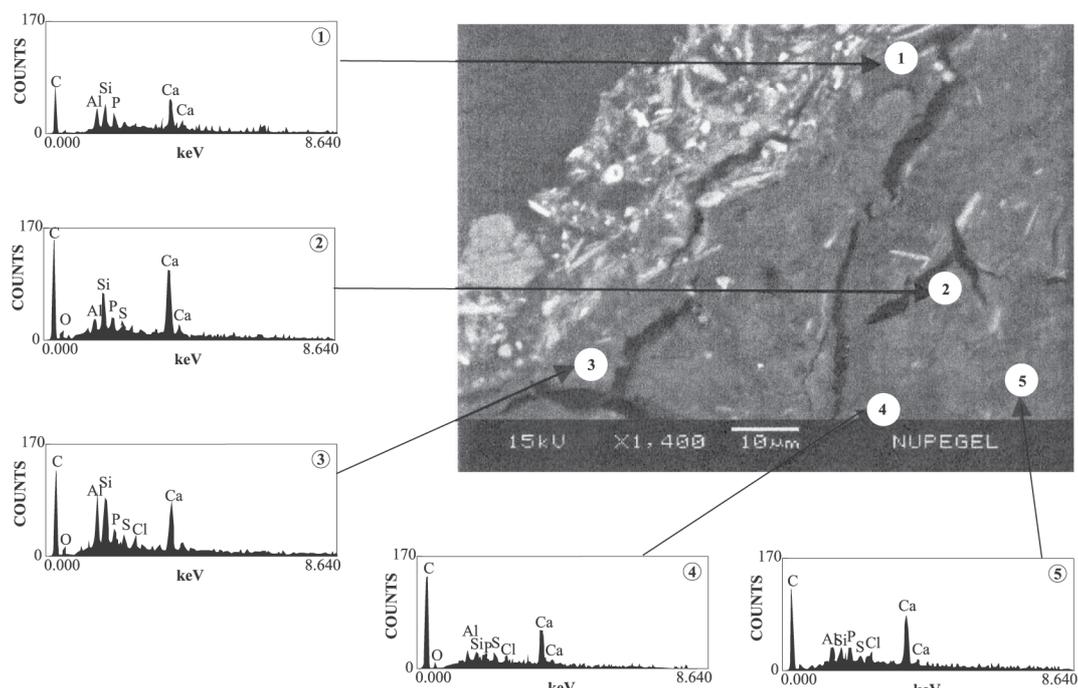


FIGURA 6 - Agregado de matéria orgânica com borda diferenciada, rica em fragmentos de quartzo e de apatita, e pontos onde foram realizadas análises químicas qualitativas (espectros 1 a 5), mostrando a composição variável, com Ca, P, Si, Al e C, principalmente (P9, MEV).

tras naturais quanto da apatita dos produtos, são semelhantes (resultados A e B, Tabela 2). Já as análises, em grãos de apatita dos produtos, nos pontos considerados modificados pelo ataque Humifert, devido a seu aspecto textural diferente (como visto, por exemplo, nas partes de textura modificada do grão de apatita da Figura 3), mostraram resultados diferenciados (resultados C, Tabela 2). Normalmente, esses pontos modificados apresentam, em adição a Ca, P e F, também os elementos ausentes ou presentes em quantidade insignificante nos pontos não modificados, como Si, Al e Fe, e ainda Ti, Ba, Fe, Mn e ETR; estes foram interpretados como elementos oriundos da desestabilização ou da própria apatita, ou de outros minerais (mica, quartzo e carbonatos) durante o ataque Humifert, que liberou seus constituintes para adsorção nas porções modificadas da apatita, indicando o seu aporte por meio da percolação de fluidos dentro dos grãos, pelas discontinuidades, durante o processo. Por outro lado, F é claramente perdido no ataque, como mostram os resultados para este elemento nas porções modificadas, em relação aos pontos inalterados.

As análises na apatita dos produtos mostraram valores da razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ muito distan-

tes de 1,32, valor considerado normal para a apatita de estequiometria perfeita. Estes pontos não correspondem mais a uma apatita propriamente dita, mas sim a um material de composição intermediária entre uma apatita normal e um composto neoformado durante o processo Humifert (Figura 7). O total da análise microlocalizada, que pode ser relacionado à intensidade de alteração intempérica de grãos de apatita (TOLEDO *et al.* 2004), também pode, neste caso, ser relacionado às modificações causadas pelo ataque Humifert, como mostram os dados para os pontos com modificação textural e óptica analisados; o gráfico da figura 8 mostra, para os dados relativos aos pontos modificados de grãos de apatita, que 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 próximo do valor normal é a razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$.

4.4 Análises termo-diferencial e termo-gravimétrica (ATD-TG)

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Análises Mineralógicas do IGc/ USP, em equipamento TA-Instruments modelo

TABELA 2 - Valores médios, máximos e mínimos da composição química, em porcentagem em peso dos óxidos, obtida à ME, da apatita das amostras M1, M4, M7 e M9 (A), e da apatita (B) e de suas partes texturalmente modificadas (C), das amostras P1, P4, P7 e P9.

	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	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	total	CaO/P ₂ O ₅	
M1 A	méd (n=5)	0,12	0,05	53,65	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	40,94	1,68	0,00	96,97	1,31	
	min	0,11	0,00	53,42	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,17	1,14	0,00	95,92	1,27	
	máx	0,14	0,07	53,99	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	42,20	2,28	0,00	97,85	1,34	
P1 B	méd (n=5)	0,13	0,05	53,69	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	42,21	1,44	0,00	98,19	1,27	
	min	0,07	0,00	53,08	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,64	1,10	0,00	97,69	1,23	
	máx	0,23	0,09	54,42	0,01	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,16	43,09	1,76	0,00	99,04	1,29	
P1 C	méd (n=10)	0,12	0,06	39,15	0,00	0,29	0,37	0,00	0,00	0,02	0,01	10,36	0,66	29,77	0,74	0,24	81,77	1,32	
	min	0,00	0,00	13,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	10,68	0,00	0,00	61,19	1,22	
	máx	0,35	0,13	52,12	0,00	1,42	0,56	0,00	0,00	0,16	0,08	36,82	2,06	41,15	5,45	0,69	94,66	1,54	
M4 A	méd (n=4)	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	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	total	CaO/P ₂ O ₅	
	min	0,14	0,04	52,75	0,00	0,00	1,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	41,20	1,98	0,00	97,55	1,28
	máx	0,09	0,04	52,29	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,29	1,79	0,00	96,50	1,26
P4 B	Méd (n=5)	0,18	0,05	53,01	0,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09	41,86	2,25	0,00	98,52	1,31
	min	0,09	0,01	53,59	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	40,84	2,45	0,00	98,17	1,31
	máx	0,00	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	1,60	0,00	96,61	1,27
P4 C	méd (n=8)	0,13	0,04	53,93	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,16	42,26	3,00	0,00	99,92	1,34	
	min	0,09	0,43	36,98	0,00	1,10	0,98	0,12	0,05	0,00	0,00	2,92	0,94	31,54	1,12	0,08	76,34	1,19	
	máx	0,00	0,00	24,24	0,00	0,00	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,07	23,47	0,00	0,00	63,28	0,71	
M7 A	méd (n=5)	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	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	total	CaO/P ₂ O ₅	
	min	0,09	0,00	52,95	0,00	0,03	1,09	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,26	40,85	2,03	0,00	97,63	1,30
	máx	0,06	0	52,48	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	39,34	1,52	0,00	96,31	1,28
P7 B	méd (n=5)	0,12	0	53,44	0,00	0,17	1,35	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	0,63	41,44	2,81	0,00	99,07	1,33	
	min	0,19	0,03	51,41	0,00	0,00	1,42	0,00	0,00	0,36	0,00	0,25	0,10	40,13	2,53	0,01	96,43	1,28	
	máx	0,08	0,00	50,14	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,53	1,69	0,00	92,31	0,91	
P7 C	méd (n=8)	0,35	0,08	53,07	0,00	0,00	1,95	0,00	0,00	1,11	0,00	0,97	0,27	41,40	3,35	0,06	98,51	1,80	
	min	0,10	0,20	36,26	0,04	1,95	1,01	0,01	0,05	0,40	0,10	0,00	4,67	0,41	28,62	1,00	0,10	67,94	1,26
	máx	0,00	0,04	16,99	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,20	18,08	0,00	0,00	50,60	0,92	
M9 A	méd (n=4)	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	SiO ₂	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	total	CaO/P ₂ O ₅	
	min	0,18	0,03	52,44	0,00	0,12	0,75	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,30	39,91	2,96	0,03	96,92	1,31
	máx	0,15	0,00	52,05	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,05	39,17	2,47	0,00	95,50	1,29
P9 B	méd (n=4)	0,19	0,06	52,92	0,00	0,05	0,79	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,87	40,40	3,51	0,07	98,10	1,35
	min	0,16	0,02	51,85	0,00	0,10	0,71	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,08	39,61	2,56	0,00	95,31	1,31
	máx	0,12	0,00	51,42	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	39,02	2,49	0,00	94,84	1,30
P9 C	méd (n=4)	0,20	0,05	52,13	0,00	0,29	0,80	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,16	40,13	2,68	0,00	96,07	1,33
	min	0,01	0,32	30,00	0,00	4,95	0,21	0,55	0,00	0,00	0,00	0,04	3,30	7,20	24,60	0,72	0,17	72,07	1,21
	máx	0,00	0,12	23,04	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	1,25	2,39	20,25	0,00	0,10	60,70	1,14
		0,06	0,54	42,66	0,00	17,76	0,47	0,84	0,00	0,00	0,16	4,93	11,54	34,34	1,91	0,28	85,71	1,30	

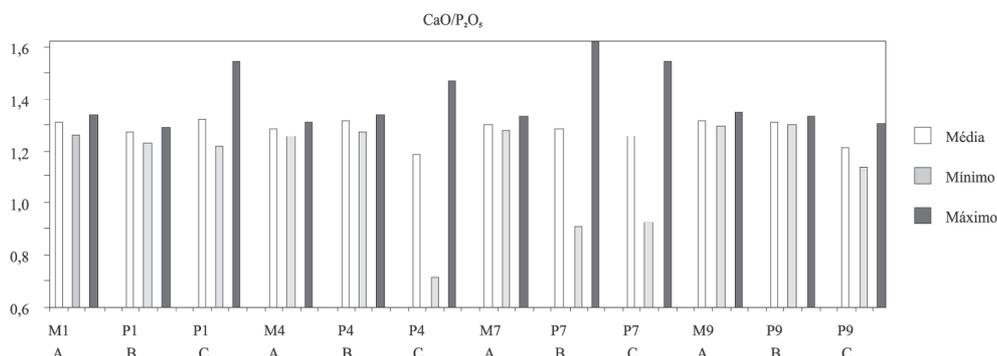


FIGURA 7 - Valores médio, mínimo e máximo da razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, para os pontos aparentemente inalterados de grãos de apatita das amostras M1, M4, M7 e M9 (A), para os pontos também aparentemente não modificados das amostras P1, P4, P7 e P9 (B) e para os pontos modificados destes últimos produtos (C), calculados a partir das análises à microsonda eletrônica.

SDT2960, com sistema simultâneo ATD/TG, sob atmosfera dinâmica de ar (50mL/min), com a finalidade de investigar a presença de materiais formados durante o processo Humifert que apresentassem, eventualmente, reações térmicas identificáveis nas curvas de aquecimento diferencial. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C, com elevação de 10°C/min, em cadinho de alumina.

Os resultados das análises foram semelhantes para todos os pares M-P estudados. As amostras naturais apresentaram picos endotérmicos característicos, dependendo da composição mineralógica da amostra, indicando a presença de minerais carbonáticos, no caso de amostras de origem carbonatítica, e de óxi-hidróxidos de Fe, no caso das amostras de rejeitos ricas em Fe; já os termogramas dos produtos são muito semelhantes entre si (Figura 9), devido à presença dos picos de queima da matéria orgânica (320-340°C e ao redor

de 400°C). Todos apresentaram 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 nos produtos, a partir destas análises, é o pico exotérmico ao redor de 490-520°C, pois estes picos não correspondem a minerais dos materiais fosfáticos iniciais e não ocorrem nos termogramas das turfas utilizadas na obtenção dos compostos (Figura 9).

4.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (EIV)

A espectroscopia de absorção no infravermelho também foi utilizada com o objetivo de investigar a presença de produtos neoformados, que poderiam apresentar picos reconhecíveis nos espectros. 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 400 cm^{-1} do Laboratório de Infravermelho do Instituto de Química da USP.

Os espectros das amostras naturais diferem entre si devido à composição mineral de cada amostra, reflexo de sua proveniência. Já os espectros dos produtos são semelhantes entre si; mostram um pico proeminente a 1385 cm^{-1} , que provavelmente corresponde a nitratos formados durante o processo, uma banda ao redor de 3400 cm^{-1} , que se refere ao OH⁻, além de dois picos entre 3000 e 2900 cm^{-1} , que indicam a presença de agrupamentos CH₃ e/ou CH₂ (BELLAMY 1975), correspondentes à matéria orgânica adicionada (Figura 10).

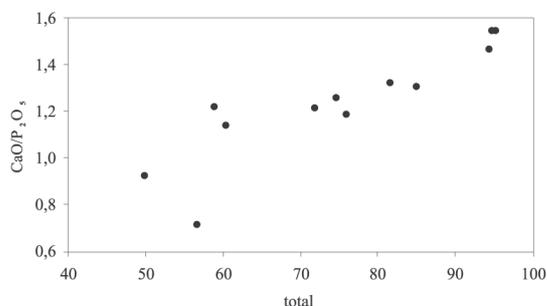


FIGURA 8 - Correlação entre os valores do total das análises à microsonda eletrônica e os valores da razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, para os pontos modificados de grãos de apatita dos produtos Humifert.

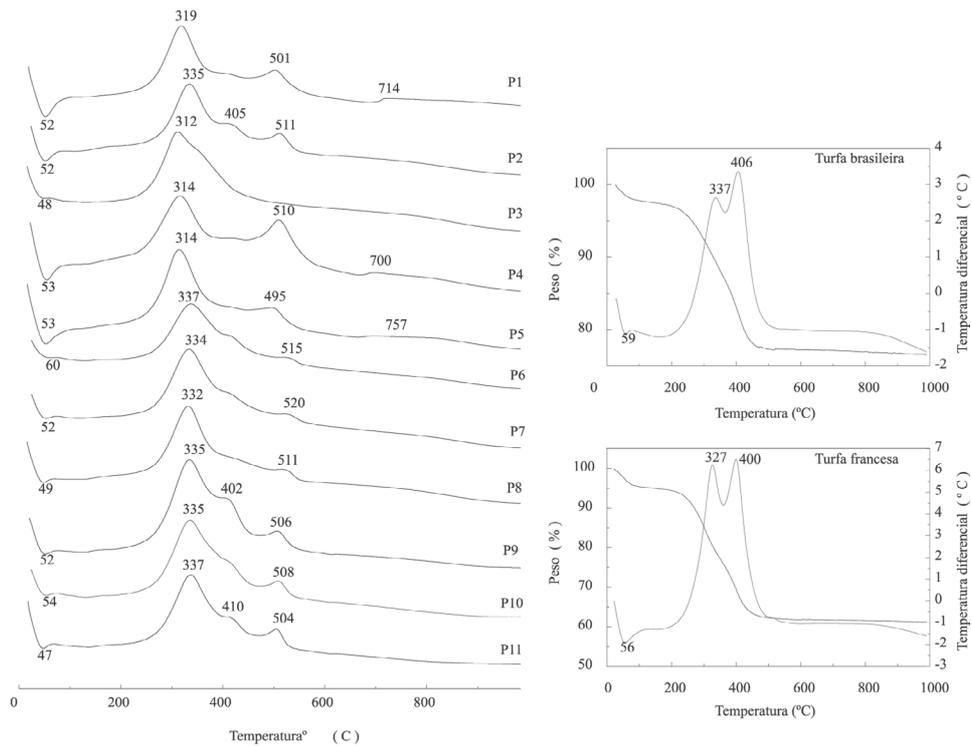


FIGURA 9 – Termogramas dos produtos Humifert P 1 a 11, e das turfas brasileira e francesa (com curvas de perda de massa) utilizadas nas misturas para obtenção dos compostos Humifert.

4.6 Solubilidade do P

Todas as amostras foram submetidas a análises de P total, de solubilidade do P em água, em ácido cítrico 2% e em citrato neutro de amônio (CNA), utilizando-se o procedimento oficial da Embrapa (SILVA 1999), no Laboratório de Análise de Fertilizantes do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz ESALQ/USP. Estas análises tiveram 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, bem como com seus teores iniciais totais.

Em relação às análises de solubilidade do P, as amostras naturais são mais solúveis em ácido cítrico 2% do que em água ou em CNA, pois os fosfatos de Ca, como a apatita, são mais solúveis em pH ácido do que em pH neutro ou básico (Tabela 3 e Figuras 11 a 13). Todos os produtos apresentaram maior solubilidade que suas amostras naturais, para todos os ensaios realizados com água, ácido cítrico 2% e CNA. Alguns produtos apresentaram melhor resultado em ácido cí-

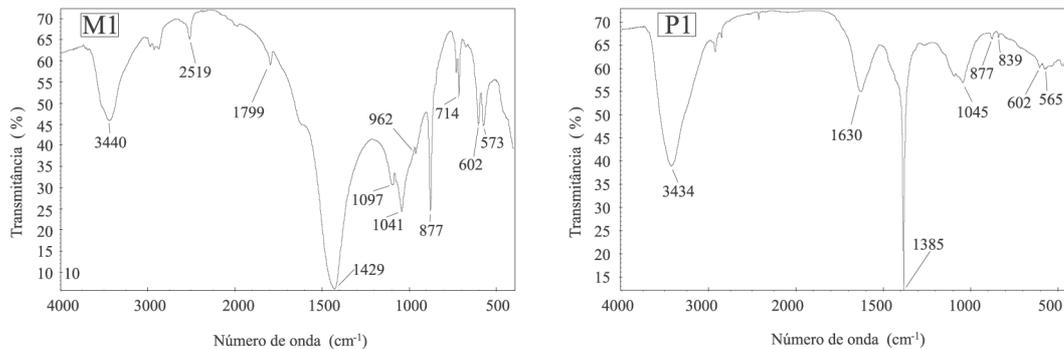


FIGURA 10 - Espectros de absorção no infravermelho do par M1-P1.

TABELA 3 – Teor de P₂O₅ total e solúvel em água, ácido cítrico 2% e CNA para todas as amostras.

Amostra	Teor P ₂ O ₅													
	total (%)		solúvel em ácido cítrico 2%				solúvel em água				solúvel em CNA			
			na amostra (%)		em relação ao P ₂ O ₅ total da amostra (%)		na amostra (%)		em relação ao P ₂ O ₅ total da amostra (%)		na amostra (%)		em relação ao P ₂ O 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	5,6	2,4	4,6	19,3	81,43	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	0,0	0,6	0,0	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

trico 2% e outros em CNA. Estes dados sugerem que os compostos fosfáticos neoformados podem apresentar maior solubilidade em meio ácido ou em meio alcalino, ainda não sendo possível identificar as variáveis que determinam um ou outro caso; não se pode descartar a hipótese de que parte desta solubilidade ainda seja devida à apatita remanescente.

5 CORRELAÇÃO COM OS ENSAIOS AGRONÔMICOS

Os onze produtos organo-fosfatados aqui estudados, 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 na pesquisa realizada por OBA (2000). Os resultados de produção de matéria seca obtidos nos ensaios agronômicos (Tabela 4) foram diferentes para cada um dos três cortes realizados em sua pesquisa. Apenas os

ensaios testemunhos apresentaram 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. De maneira geral, entre os produtos Humifert, nota-se que há um grupo de amostras que sempre apresenta os melhores resultados, todas provenientes de Catalão I: P2 (alimentação da usina) e P6 e P7 (rejeitos de flotação). Estes dados podem ser relacionados aos ensaios de solubilidade realizados em água, ácido cítrico 2% e CNA, que mostraram este mesmo grupo de amostras como sendo o que se destaca em termos de teor de P₂O₅ solúvel nos três extratores.

O comportamento do produto de Jacupiranga (P1) nos ensaios de solubilidade de P pode ser correlacionado com os resultados encontrados nos ensaios agronômicos, que são ruins, já que nas três análises (água, ácido cítrico 2% e CNA) esta amostra apresenta sempre os piores resultados, em comparação com os outros produtos.

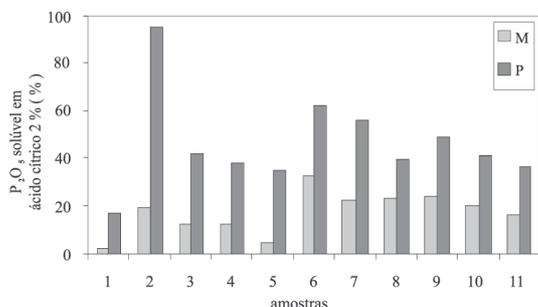


FIGURA 11 - Solubilidade do P₂O₅ em ácido cítrico 2% para todas as amostras estudadas.

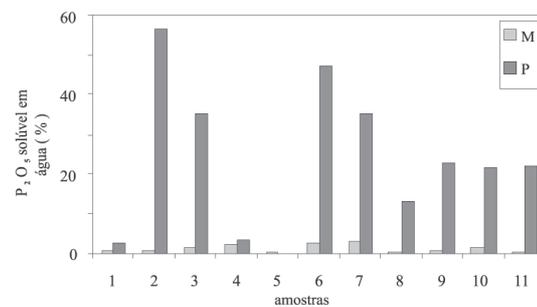


FIGURA 12 - Solubilidade do P₂O₅ em água para todas as amostras estudadas.

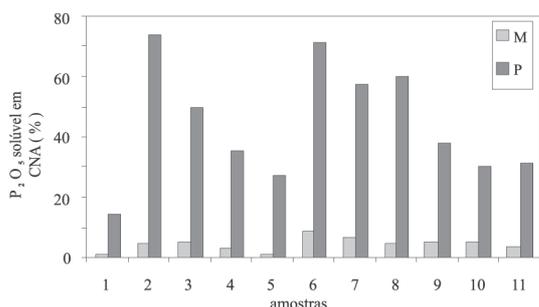


FIGURA 13 - Solubilidade do P₂O₅ em CNA para todas as amostras estudadas.

Para Patos de Minas, a amostra de granulação mais grossa (P9), que apresenta maior teor de P₂O₅ solúvel em água, em ácido cítrico 2% e em CNA, também mostra melhor resultado nos ensaios agrônômicos efetuados. A amostra de granulação mais grossa dos rejeitos de Catalão I (M6), embora esteja sempre presente no grupo de amostras que apresentaram os melhores resultados agrônômicos e os maiores teores de P₂O₅ solúveis em todos os ensaios realizados, apresenta, na maioria das vezes, um resultado inferior ao observado para a amostra P8, de granulação mais fina. Assim, pode-se dizer que os dados são insuficientes para afirmar se a granulação inicial interfere na eficiência da formação de compostos organo-fosfatos durante o processo

Humifert. Por outro lado, como os materiais foram moídos antes da preparação da mistura, pode-se pensar que a granulometria indicada no tipo de rejeito tem relação com sua composição mineral e, esta, é que teria alguma correlação com a eficiência agrônômica dos produtos Humifert formados.

Alguns produtos, como P3, P4 e P5, não apresentaram uma clara correlação positiva entre eficiência nos ensaios agrônômicos e de solubilidade.

As características comuns do grupo de amostras que apresentam 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 oxihidróxidos de Fe e apresentam ainda quartzo e apatita em meio a um material constituído por argilomineral 2:1 e minerais carbonáticos. 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 oxihidróxidos 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 destas duas regiões citadas não apresen-

TABELA 4 - Síntese dos resultados de eficiência agrônômica dos produtos P1 a P11 segundo OBA (2000), em termos de produção de matéria vegetal seca (seis primeiras colunas), e das análises de solubilidade de P, com o teor de P₂O₅ solúvel em água, ácido cítrico 2% e CNA indicado após a identificação do produto Humifert, nas três colunas da direita. Em cada coluna, os produtos estão classificados em ordem decrescente de produção de matéria seca, de cima para baixo. Fundo cinza claro: produto de Jacupiranga (P1). Fundo branco: produtos de Catalão (P2 a P8). Fundo cinza médio: produtos de Patos de Minas (P9 a P11). SNC: solução nutritiva completa. SNCP: solução carente em P.

↑ Eficiência crescente							P ₂ O ₅ solúvel (%)		
	1° corte	2° corte	3° corte	raízes	soma cortes	total	água	ác. cítrico 2%	CNA
	SNC	SNC	SNC	SNC	SNC	SNC			
	P2	P2	P2	P8	P2	P2	P2 - 57	P2 - 83	P2 - 74
	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		P5 - 35	P5 - 27
	P4	P1	P1	P1	P1	P1	P1 - 2	P1 - 17	P1 - 14
	SNCP	SNCP	SNCP	SNCP	SNCP	SNCP			

tam argilomineral do tipo 2:1 como já foi visto. Deve-se considerar ainda que a apatita deste grupo de amostras de Catalão I, com melhores resultados agronômicos, 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 oxihidróxidos 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 (carbonatos, goethita, apatita, argilomineral 2:1 e quartzo) presentes nas amostras naturais M2, M6, M7 e M8 foram mais propícias à formação de compostos organo-fosfatados durante o processo Humifert, o que foi refletido nos resultados agronômicos. As relações entre estas características mineralógicas e o desempenho agronômico ainda não foram esclarecidas, mesmo porque estas considerações parecem contrariar alguns fatos, como a maior capacidade de fixação do P nos oxihidróxidos de Fe; assim sua presença em maior quantidade deveria, portanto, prejudicar o desempenho agronômico, e não melhorar. Por outro lado, a presença abundante de oxihidróxidos de Fe poderia ter funcionado apenas como reflexo do grau mais intenso de intemperismo das amostras, que teriam grãos de apatita mais fraturados e, assim, mais propícios ao ataque efetuado no tratamento, pela maior superfície específica.

6 CONCLUSÕES

A pesquisa mostrou que os resultados agronômicos dos produtos Humifert estão diretamente relacionados não apenas com a proveniência 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. Não obstante, a maior solubilidade do P, juntamente com as outras informações obtidas sobre o consumo dos grãos apatíticos durante o processo Humifert, indicam que o ataque nítrico da apatita contribuiu para a formação de compostos de caráter mais solúvel que a apatita natural. Estes compostos, no entanto, não foram especificamente determinados, com as técnicas empregadas. Parece que um maior detalhe da investigação por meio da espectrometria

de absorção no infravermelho pode ser indicado como meio de continuar a busca pela identificação das espécies químicas formadas pelo processo Humifert nos compostos organo-fosfatados.

Finalmente, cabe destacar que um reator Humifert de bancada foi recentemente fabricado no Brasil e instalado na USP para novas pesquisas visando ao entendimento das transformações promovidas pelo ataque e das propriedades adquiridas pelos materiais e, também, visando à aplicação de novos compostos Humifert em condições brasileiras.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às pessoas e instituições que tornaram possível este trabalho: FAPESP (processo 02/10987-2), CNPq (processo 303796/1986-3) e CAPES-COFECUB (processo 309/00/02) pelo apoio financeiro, ao Dr. Carlos A. I. Oba pela cessão das amostras e ao Dr. Jean-Louis Lacout pelo fornecimento de bibliografia indisponível no Brasil e pelos esclarecimentos sobre os trabalhos anteriores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLAMY, L.J. 1975. The infra-red spectra of complex molecules. Chapman & Hall, London, 433p.
- BIDEGAIN, R. 1995. Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés lignocellulosiques. Valeur agronomique comparée à un composit. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, Thèse de doctorat, 201p.
- FERRARI, V.C.; TOLEDO, M.C.M.; SANTOS, C.N.; KAHN, H. 2001. Aspectos cristalográficos, mineralógicos e tecnológicos da apatita de Tapira (MG). *Geochimica Brasiliensis*, 15(1/2): 93-112.
- OBA, C.A.I. 2000. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 173 p.
- PASSOS, C.M. 2005. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 145p.

- ROUQUET, N. 1989. Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydraté (Brushite). Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, Thèse de Doctorat, 145p.
- SILVA, F.C. (Org.) 1999. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370 p.
- 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.
- TOLEDO, M.C.M.; FERRARI, V.C.; SANTOS, C.N.; ALCOVER NETO, A.; PARSEVAL, P.; FONTAN, F.; RIBEIRO, C.C. 1999. Lateritic weathering effects over phosphatic brazilian ores: Catalão I and Juquiá (Brasil). *In: INTERNATIONAL GEOCHEMICAL EXPLORATION SYMPOSIUM, 19, Vancouver (Canadá), Abstracts Volume, p. 142.*
- TOLEDO, M.C.M.; LENHARO, S.L.R.; FERRARI, V.C.; FONTAN, F.; PARSEVAL, P. 2004. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I alkaline-carbonatitic complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 42: 1259-1278.
- VALARELLI, J.V. ; FIGUEIRA, J.L.G. ; HYPOLITO, R. ; BAILLIF, P. ; TOURAY, J.C. ; SCHULTZ-GUTTNER, R.A. 1999. Estudo experimental da fixação do fósforo em minerais de solo. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 71(4-1): 729-742.

Endereço dos autores:

Maria Cristina Motta de Toledo e Viviane Carillo Ferrari - Instituto de Geociências e NUPEGEL, Universidade de São Paulo, Rua do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP. E-mails: mcristol@usp.br, vferrari@usp.br

Camila M. Passos - SRK Consulting, Rua Mansueto Filizola 14, CEP 31.560-270, Belo Horizonte, MG, E-mail: cpassos@srk.com.br