

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE
APATITA (“ROCHA FOSFÁTICA”) VISANDO À
OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
ÁCIDO FOSFÓRICO**

Carlos Tinen Lores Meis

Orientador: Prof. Dr. Henrique Kahn

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-04/2002)

TF
M515
CTL.c

SÃO PAULO
2002

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE APATITA
("ROCHA FOSFÁTICA") VISANDO À OTIMIZAÇÃO DA
PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO**

(TF/2002-04)

DEDALUS - Acervo - IGC



30900011576



Carlos Tinen Lores Meis

Orientador : Prof. Dr. Henrique Kahn

Monografia de trabalho de formatura

SÃO PAULO

2002

TF
M515
CTL.C

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE DECIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE APATITA
(ROCHA FOSFÁTICA) VINDO À OTIMIZAÇÃO DA
PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO



Caros Tereza Lemos Maia

Orientador: Prof. Dr. Henrique Kóhler

DOAÇÃO IGC - USP
Data: 20 / 03 / 03

SÃO PAULO
2003

Agradecimentos

Aos Prof. Dr. Alexandre Kufner, pela orientação e acompanhamento.

Aos amigos de : CY-POLI-USP, pela convivência e diversos estudos.

Aos Prof. Dr. Alex McCreath, pela criação de imagens de apoio.

A FAPESP, pela concessão de bolsa de Iniciação Científica.

A todos, por fornecer as condições ideais e todos de produção.

Aos meus pais, por estarem sempre torcendo por mim.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Henrique Kahn, pela orientação e companheirismo.

Aos colegas do LCT-POLI-USP, pela convivência e diversos auxílios.

Ao Prof. Dr. Ian McReath, pela obtenção de imagens de catodoluminescência.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

À Fosfertil, por fornecer as amostras estudadas e dados de produção industrial.

Sumário

página

1	IDENTIFICAÇÃO	1
2	RESUMO.....	2
3	ABSTRACT	3
4	INTRODUÇÃO	4
5	METAS E OBJETIVOS	7
6	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
6.1	APATITA	8
6.1.1	<i>Estrutura cristalina</i>	8
6.1.2	<i>Cristaloquímica</i>	9
6.2	OS DEPÓSITOS DE FOSFATO.....	11
6.2.1	<i>O depósito de fosfato de Tapira</i>	12
6.3	PROCESSO FÍSICO DE CONCENTRAÇÃO	13
6.4	PROCESSO QUÍMICO	14
6.5	CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS PARA A “ROCHA FOSFÁTICA”	15
6.6	INFLUÊNCIA DOS CONTAMINANTES NA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO	16
7	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
7.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	21
7.1.1	<i>Método do pó.....</i>	21
7.2	SEPARAÇÕES MINERAIS EM LABORATÓRIO	22
7.2.1	<i>Separação em meio denso</i>	23
7.3	CATODOLUMINESCÊNCIA (CL).....	24
7.4	AMOSTRAS ESTUDADAS.....	25
8	DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	26
8.1	VIAGEM AO COMPLEXO INDUSTRIAL DE UBERABA	26
8.1.1	<i>Complexo Industrial de Uberaba</i>	26
8.1.1.1	<i>Produção</i>	26
8.1.1.2	<i>Usina de recebimento de concentrados de apatita</i>	26
8.1.1.3	<i>Reator de ácido fosfórico.....</i>	29
8.2	MÉTODOS	31
8.2.1	<i>Análises químicas</i>	31
8.2.2	<i>Classificação granulométrica</i>	31
8.2.3	<i>Separação mineral.....</i>	32
8.2.4	<i>Difração de raios X.....</i>	33
8.2.5	<i>Composição mineralógica.....</i>	33
8.2.6	<i>Refinamento de parâmetros de cela unitária</i>	33
8.2.7	<i>Dados referentes à produção industrial.....</i>	34
8.2.8	<i>Catodoluminescência</i>	34
8.2.8.1	<i>Análise de imagens.....</i>	35
9	RESULTADOS OBTIDOS.....	38

9.1	AMOSTRAS ESTUDADAS.....	38
9.2	ANÁLISE DAS INFORMAÇÕES DO PROCESSO QUÍMICO NO DECORRER DE 2001.....	39
9.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	45
9.3.1	<i>Composição química.....</i>	45
9.3.2	<i>Análises granulométricas.....</i>	46
9.3.3	<i>Composição mineralógica e partição dos principais óxidos contaminantes.....</i>	47
9.3.4	<i>Parâmetros de cela unitária.....</i>	50
9.3.5	<i>Análise de imagens por catodoluminescência.....</i>	50
10	INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
11	CONCLUSÕES.....	53
12	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

Índice de Tabelas

página

Tabela 1 – Reservas e produção mundial de “rocha fosfática”	4
Tabela 2 - Operações booleanas para diferenciação entre apatitas primária e secundária	36
Tabela 3 – Composições das rochas processadas (concentrados estudados em negrito)	38
Tabela 4 – Processamento químico das amostras estudadas.....	39
Tabela 5 – Características químicas das lamas dos dias estudados.....	39
Tabela 6 – Sumário dos principais parâmetros operacionais do processo químico	40
Tabela 7 – Sumário das principais características da lama fosfática recebida de Tapira, MG.....	42
Tabela 8 – Sumário das principais características do concentrado de rocha fosfática de Catalão, GO	42
Tabela 9 – Composição química das amostras estudadas, análises Fosfertil e LCT	46
Tabela 10 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 13/10/01.....	47
Tabela 11 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 21/10/01.....	47
Tabela 12 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 22/10/01.....	47
Tabela 13 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 23/10/01.....	47
Tabela 14 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 13/10/01.....	48
Tabela 15 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 21/10/01.....	48
Tabela 16 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 22/10/01.....	49
Tabela 17 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 23/10/01.....	49
Tabela 18 – Parâmetros de cela unitária da apatita nas amostras estudadas.....	50

Tabela 19 – Resultados de quantificação de fases de apatita através de catodoluminescência e análise de imagens	51
---	----

Figura 1 – Estrutura cristalina da apatita segundo Morrell, 1984, adaptada com o auxílio do programa ORTEP+ desenvolvido por Ventura, 1997, após Ferraz (2006).....	3
Figura 2 – Perfil geológico do Complexo de Tapira, ilustrando as diversas zonas mineralizadas em fátelo, póco e stério (adaptado de CIBR-Rovatti, 7/23, 1994, após Soutões et al., 1991).....	13
Figura 3 – Recebimento e preparação dos concentrados de apatita no complexo industrial de Liberdade.....	27
Figura 4 – Procedimento experimental empregado.....	33
Figura 5 – Eficiência química do processo no decore de 2021.....	41
Figura 6 – Taxa de alimentação X eficiência química do processo no decore de 2021.....	41
Figura 7 – Correlação entre relação $\text{Co}/\text{P}_2\text{O}_5$ e eficiência de ataque.....	43
Figura 8 – Correlação entre relação Fe_2O_3 e eficiência de ataque.....	44
Figura 9 – Correlação entre relação $\text{Mg}/\text{P}_2\text{O}_5$ e eficiência de ataque.....	44
Figura 10 – Correlação entre relação Si/MgO e eficiência de ataque.....	45

Índice de figuras

página

Figura 1 – Estrutura cristalina da apatita segundo Montel, 1968, elaborado com o auxílio do programa ORTEP3 desenvolvido por Farrugia, 1997; <i>apud</i> Ferrari (2000).	9
Figura 2 – Perfil esquemático do Complexo de Tapira, ilustrando as diversas zonas mineralizadas em fosfato, nióbio e titânio (adaptado de CVRD Revista, 7, 23, 1986, <i>apud</i> Soubiès et al., 1991).	13
Figura 3 – Recebimento e preparação dos concentrados de apatita no complexo industrial de Uberaba.	27
Figura 4 – Procedimento experimental empregado	31
Figura 5 – Eficiência química do processo no decorrer de 2001	41
Figura 6 – Taxa de alimentação X eficiência química do processo no decorrer de 2001.	41
Figura 7 – Correlação entre relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ e eficiência de ataque	43
Figura 8 – Correlação entre relação $\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ e eficiência de ataque.	44
Figura 9 – Correlação entre relação $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ e eficiência de ataque.	44
Figura 10 – Correlação entre relação $\%\text{MgO}$ e eficiência de ataque.	45

Índice de fotos

	página
Foto 1 – Usina de recebimento do concentrado de apatita de Tapira	28
Foto 2 – Filtragem da polpa (concentrado + água) vinda do mineroduto.....	28
Foto 3 – Filtragem do ácido fosfórico → fosfogesso.....	30
Foto 4 – Tanques de estocagem de ácido fosfórico	30
Foto 5 – Par de imagens de CMT 13/10/01. A imagem da esquerda foi detectada por elétrons retroespalhados (BSE) enquanto a da direita foi detectada por catodoluminescência.	36
Foto 6 – imagens binárias de apatita primária e secundária após processamento do par de imagens de BSE e CL (foto 5).	36

1 Identificação

Instituição	Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo
Nº/Título do projeto	04/Caracterização de concentrados de apatita ("rocha fosfática") visando à otimização da produção de ácido fosfórico
Nome do aluno	Carlos Tinen Lores Meis
Nome do orientador	Prof. Dr. Henrique Kahn (<i>LCT – PMI – EPUSP</i>)
Local e ano de conclusão	São Paulo, 2002

2 Resumo

Foram estudados quatro concentrados de apatita utilizados pela Fosfertil no Complexo Industrial de Uberaba, MG, com distintas respostas frente à produção de ácido fosfórico.

A caracterização foi feita através de ensaios de separação mineral (por meio denso), seguidos por análises químicas (fluorescência de raios X) e mineralógicas (difração de raios X e balanços metalúrgicos), além da análise de tipos de apatitas (primária ou secundária) pelo refinamento dos parâmetros de cela unitária e por catodoluminescência.

Os dados de caracterização gerados foram correlacionados com os dados de produção de ácido fosfórico, visando a avaliar eventuais parâmetros que pudessem interferir no processo.

Os resultados obtidos nos concentrados estudados foram muito semelhantes, sendo necessário um número maior de amostras para se estabelecer uma melhor correlação entre as características dos concentrados com as respostas no processo industrial. Contudo, foi notada a tendência de melhora nos resultados de processo paralelamente a um leve aumento nos teores de Fe, Al e Mg do concentrado.

3 Abstract

Four apatite concentrates used by Fosfertil in Uberaba's Industrial Complex, MG, with different results on the phosphoric acid production were studied.

The characterization was done by mineral separation with heavy liquids, followed by chemical analysis (X ray fluorescence), mineralogical analysis (X ray diffraction and metallurgical balances) and the apatite characterization by unit cell parameters and cathodoluminescence microscopy.

The characterization data produced were correlated with the phosphoric acid production, aiming for evaluate the parameters that can interfere in the process.

The attained results for the studied concentrates were very similar, being necessary a larger number of samples to make a better correlation among the characteristics of the concentrates with the industrial production data. However, was noted the tendency of process improvement related to a tiny increase on Fe, Al and Mg grades of the concentrates.

4 Introdução

A produção de ácido fosfórico ocupa um importante espaço no contexto do setor de fertilizantes. É a partir dele que se fabricam fertilizantes fosfatados de alta concentração em P_2O_5 , como superfosfato triplo, TSP, e fosfatos de mono e diamônio, MAP e DAP insumos básicos de alta concentração de fósforo utilizados pelas indústrias misturadoras na produção de NPK (**nitrogênio-fósforo-potássio**).

O atual consumo brasileiro de fertilizantes fosfatados é da ordem de 2 milhões de t/ano de P_2O_5 . A seguir, a tabela 1 apresenta a situação mundial atual de reservas e produção de concentrado de apatita (matéria prima do ácido fosfórico, também conhecida como “rocha fosfática”).

Tabela 1 – Reservas e produção mundial de “rocha fosfática”

Discriminação	Reservas (10^3 t)		Produção (10^3 t)		
	2000 ^(p)	%	1999 ^(r)	2000 ^{(p)(2)}	%
Países					
Brasil⁽³⁾	298.211	0,8	4.344	4.725	3,4
China	1.200.000	3,3	25.100	26.000	18,7
Estados Unidos	4.000.000	10,9	40.000	39.700	28,5
Israel	180.000	0,5	4.100	3.800	2,7
Jordânia	1.700.000	4,6	6.000	6.000	4,3
Marrocos	21.000.000	57,2	24.000	21.000	15,1
Rep. África do Sul	2.500.000	6,8	2.900	2.600	18,9
Rússia	1.000.000	2,7	11.100	11.000	7,9
Senegal	160.000	0,4	1.800	1.800	1,3
Togo	60.000	0,2	1.700	1.500	1,1
Tunísia	600.000	1,7	8.000	8.000	5,7
Outros países	4.000.000	10,9	11.956	13.175	9,4
TOTAL	36.698.211	100,0	141.000	139.300	100,0

Fontes: DNPM- DIRIN – Mineral Commodity Summaries 2000 – ANDA / IBRAFOS

Notas: (r) Revisado (p) Preliminar (1) Nutrientes em P_2O_5

(2) Dados estimados exceto Brasil (3) Reservas Medidas + Indicadas
(Souza – DNPM 2001).

Segundo Souza, DNMP (2001), em 2000 as importações brasileiras de produtos a base de fosfato atingiram US\$ 573,8 milhões FOB. Desse total, os concentrados de apatita representaram 9,4% (US\$ 53,9 milhões), ácido fosfórico para fertilizantes 10,0% (US\$ 56,7 milhões) e os compostos químicos derivados com os 78,6% restantes (US\$ 463 milhões). Os preços médios de importação destes produtos foram de 55,00, 210,50 e 198,96 US\$/t FOB, respectivamente.

No Brasil, mais de 90% dos minérios de fosfato referem-se à concentrações de apatita associadas a complexos ígneos alcalino-carbonatíticos, sendo que apenas uma mina em

operação aproveita a rocha sã (Jacupiranga, SP); nos demais casos, o minério é residual, estando associados a processos lateríticos de enriquecimento supérgeno (Toledo, 1999).

No ano de 2000, os Estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás, representados pelas Empresas FOSFERTIL, ULTRAFERTIL, FERTILIZANTES SERRANA S.A. (grupo BUNGE) e COPEBRÁS S.A. (Anglo American), produziram 95,4% da oferta doméstica (4.508 mil t em concentrados de apatita), com utilização média de 96% da capacidade instalada da ordem de 5,0 milhões de t/ano (Souza, DNPM 2001).

Esses depósitos minerais apresentam inúmeros desafios tecnológicos, como baixos teores (de 5 a 15% de P_2O_5), complexidade mineralógica e, principalmente, grande heterogeneidade do minério, tanto vertical como horizontalmente, causada por processos endógenos (origem magmática) e supérgenos (formação de diferentes horizontes de alteração).

Esta heterogeneidade é retratada pela presença de distintos tipos de minérios em um mesmo depósito, cada qual com um determinado comportamento frente ao processo de beneficiamento. É situação relativamente comum a ocorrência de problemas na etapa de concentração, tais como queda de recuperação e/ou qualidade de concentrado, visto que um mesmo processo de concentração é adotado para matérias primas com características nem sempre iguais.

Como consequência da variabilidade dos minérios de fosfato e suas distintas respostas ao processo de concentração, os concentrados de apatita, obtidos a partir do beneficiamento mineral, vão apresentar distintas características que, por sua vez, podem também apresentar reflexos negativos no posterior processo de fabricação de ácido fosfórico, seja em termos de rendimento (conversão de apatita para ácido fosfórico) e/ou capacidade de produção (relacionados à cristalização e filtração do gesso gerado neste processo).

Estudos de caracterização mineralógica e tecnológica de matérias primas minerais e de produtos de beneficiamento são necessários objetivando uma avaliação mais adequada dos parâmetros mais relevantes nos processos mineral e químico, visando à otimização dos processos envolvidos. Vários trabalhos sobre este tema já foram publicados, inclusive sobre o minério de Tapira, fornecendo importantes informações sobre as características mineralógicas, como variedades de apatita, minerais de ganga, texturas e estruturas, grau de liberação e recobrimentos superficiais, dentre outras, bem como sobre a variabilidade de minérios (Barros, 1997; Lenharo, 1994; Santos, 1998).

Em termos de concentrado de apatita, a simples determinação do conteúdo de P_2O_5 presente não é suficiente. A presença das impurezas associadas, bem como as próprias características da apatita, apresentam importantes interferências nos processos de

solubilização química e precipitação do fosfogesso na produção de ácido fosfórico (Silva, 2000).

De forma simplificada, o ácido fosfórico é formado a partir da solubilização da apatita, em um meio constituído por ácido sulfúrico. Como produto, tem-se a formação de ácido fosfórico e precipitação de sulfato de cálcio - *fosfogesso*, cujos cristais apresentam filtrabilidade variável, em função de seu hábito cristalino e distribuição granulométrica.

Para fins de separação do ácido fosfórico obtido, é desejável que o fosfogesso originado apresente características de alta filtrabilidade e lavabilidade, o que possibilita alta produtividade da unidade industrial e elevada recuperação de P_2O_5 solúvel (Silva, 2000).

Impurezas como alumínio e magnésio causam elevação na viscosidade do ácido fosfórico. A deficiência de homogeneização da massa reacional no interior do reator de fabricação de ácido fosfórico faz aparecer zonas de alta concentração de sulfato (local de adição de ácido sulfúrico) e alta concentração de P_2O_5 (local de adição de rocha fosfática), afetando a cristalização e reduzindo as taxas de filtração (Silva, *op. cit.*).

Foi proposto neste projeto o estudo de concentrados de apatita empregados na fabricação de ácido fosfórico no complexo industrial de Uberaba, MG, da empresa Fertilizantes Fosfatados S.A. - Fosfertil, unidade esta responsável por cerca de 50% do ácido fosfórico produzido no país.

Os concentrados de apatita consumidos nesta unidade são produzidos pelo próprio grupo Fosfertil-Ultrafertil a partir das minas localizadas nos complexos alcalino-carbonatíticos de Tapira, MG, e Catalão I, GO, sendo que mais de 85% concentrados aí consumidos são provenientes do complexo de mineração de Tapira, a maior mina de fósforo do país com capacidade de produção da ordem de 2,0 Mt de concentrado/ano.

5 Metas e objetivos

Este projeto teve como meta principal a caracterização de concentrados de apatita utilizados para a fabricação de ácido fosfórico no Complexo Industrial de Uberaba, MG.

Foram detalhadas características mineralógicas e das variedades de apatitas presentes nos concentrados processados nesta unidade, procurando correlacionar estas propriedades com o comportamento dos concentrados no processo de fabricação de ácido fosfórico.

As informações geradas neste estudo serão integradas em um projeto mais amplo, conduzido pelo orientador, visando a fornecer subsídios para a otimização do planejamento de lavra considerando não só as características do minério frente ao beneficiamento mineral, mas também face ao comportamento do concentrado frente ao processo químico, em uma abordagem de otimização integrada dos processos mineral e químico.

Adicionalmente, este estudo teve por finalidade a familiarização do formando com os conceitos e metodologias empregadas em estudos de caracterização tecnológica de matérias primas minerais.

6 Revisão bibliográfica

6.1 Apatita

A apatita, do grego *apate*, que significa enganado (porque suas variedades gemológicas eram confundidas com outros minerais) (Klein e Hurlbut, 1993), é o mineral de minério dos depósitos de fosfato explotados no mundo para a indústria alimentar e para a agricultura.

Com fórmula geral: $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4) (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, as apatitas cristalizam no sistema hexagonal e grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ (Klein e Hurlbut, *op cit.*).

Os cristais do sistema hexagonal apresentam quatro eixos cristalográficos, sendo três deles, os eixos **a**, situados no plano horizontal, de iguais comprimentos, formando ângulos de 120° entre si. O quarto eixo (**c**) é de comprimento diferente, situando-se perpendicularmente ao plano dos eixos **a**. Esta estrutura confere aos cristais um único eixo de simetria. Assim, somente duas dimensões **a** e **c** são suficientes para caracterizar a cela unitária (Deer; Zussman; Howie, 1962).

Os tipos de apatitas de ocorrência natural mais abundantes, com fórmulas simplificadas, são:

- fluorapatita	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$
- hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$
- cloroapatita	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
- fluorcarbonatoapatita (francolita)	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_{10} (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6 (\text{F}, \text{OH})_2$
- hidroxiapatita carbonatada (dahlita)	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6 (\text{OH})_2$

Normalmente nenhuma destas composições simplificadas é apresentada pelas apatitas naturais, devido às inúmeras substituições. A apatita geralmente citada como a mais freqüentemente associada aos carbonatitos e como acessório nas rochas ígneas, em geral, é a fluorapatita. Geralmente, as apatitas sedimentares são carbonatofluorapatitas e têm teores de F^- e CO_3^{2-} maiores que 1% em peso, sendo denominadas francolitas. A dahlita (carbonatohidroxiapatita) é a matéria mineral de ossos fósseis, enquanto que a hidroxiapatita é a matéria mineral da alteração de materiais fosfatados. As duas últimas formas constituem também a matéria mineral de ossos e dentes (McClellan 1980, *apud* Toledo 1999).

6.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura da fluorapatita foi detalhada por Mehmehl (1930) e por Naray-Szabo (1930) (ambos *apud* Montel, 1968). É de simetria hexagonal e apresenta dois planos paralelos de simetria ao plano (0001) e tetraedros de PO_4 associados a agrupamentos de Ca-O, configurando uma estrutura de colméia. Sua característica principal é a presença de dois tipos

de túneis perpendiculares ao plano (0001). O primeiro, de aproximadamente 2Å de diâmetro, corresponde aos eixos ternários da estrutura, que são bordejados pelos íons Ca^{2+} denominados Ca^I , os quais se associam com 9 átomos de oxigênio cada um. O segundo tipo de túnel (diâmetro de 3 a 3,5 Å) é formado pelos eixos helicoidais “c”. Os íons Ca^{2+} a ele associados são denominados Ca^{II} , coordenados a 7 átomos de oxigênio cada um. Estes túneis abrigam os íons Z^- , ou seja, F, OH e Cl. Resulta uma malha elementar correspondente a um prisma reto de base losangular, com quatro íons Ca^I , seis íons Ca^{II} , dois íons F e 24 átomos de O. (Figura 1) (Lenharo, 1994).

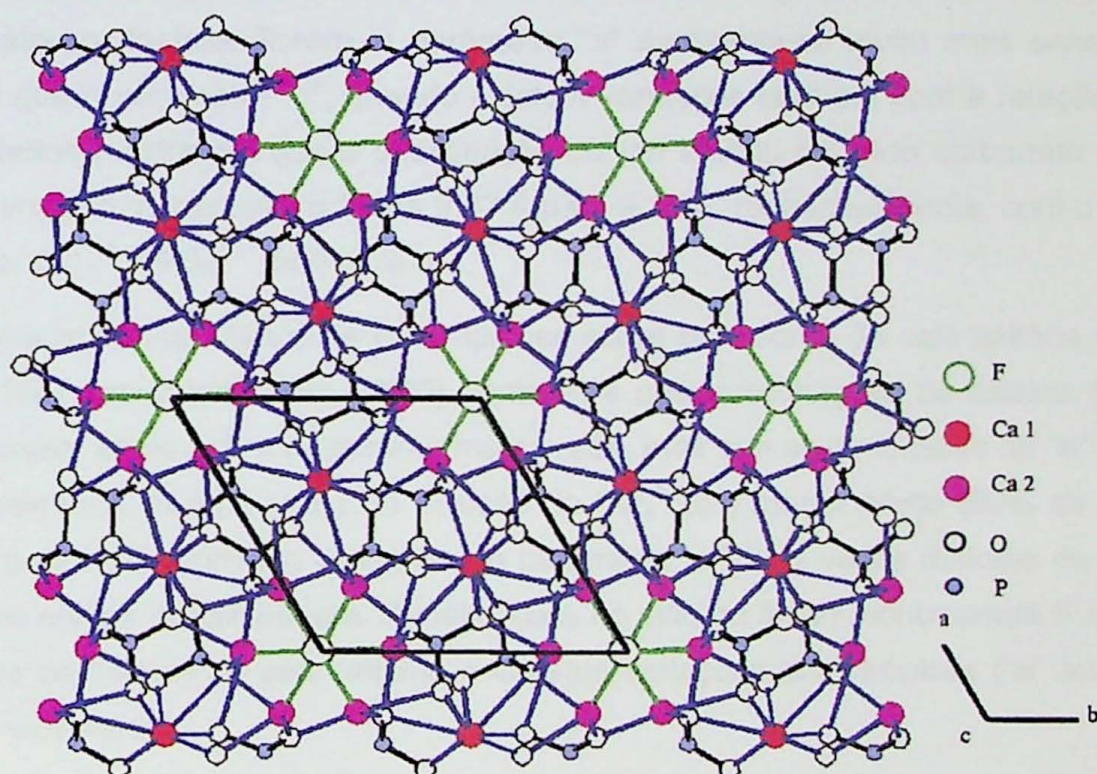


Figura 1 – Estrutura cristalina da apatita segundo Montel, 1968, elaborado com o auxílio do programa ORTEP3 desenvolvido por Farrugia, 1997; *apud* Ferrari (2000).

6.1.2 Cristaloquímica

A composição das apatitas depende do meio de formação, mas é também influenciada pela necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita ideal. A variabilidade de composição resulta em diferenças de densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade etc. O conteúdo aniônico do sítio PO_4^{3-} pode incluir também SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} (carbonatoapatita do tipo B), VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e ainda outros; o sítio do ânion monovalente F^- pode também ser ocupado por OH^- , Cl^- ou CO_3^{2-} (carbonatoapatita do tipo A), principalmente. O conteúdo catiônico pode incluir Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , U^{4+} , U^{6+} , K^+ , Cd^{2+} , ETR^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} e ainda outros íons em substituição ao Ca^{2+} (Nathan, 1984, McConnell, 1973).

Elementos do grupo das terras raras (ETR), particularmente o Ce^{2+}), Sr^{2+} e, em menor extensão, Na^{1+} e K^{1+} , substituem, em parte, o Ca^{2+} da fluorapatita. Nas carbonatoapatitas, com base em variações químicas detectadas, o mecanismo mais freqüente é a substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} (Bonel & Montel, 1964; McConnell, 1973; Nathan, 1984). Segundo McConnell (1973), numerosas carbonatoapatitas seriam, de fato, monoclinicas ou até triclinicas. Portanto, as substituições químicas teriam muito mais influência sobre a malha elementar do que até hoje reconhecido, mas qualquer conclusão definitiva seria ainda precipitada.

Os parâmetros cristalinos variam conforme a composição química da apatita. McClellan & Lehr, 1969, concluíram que a correlação matemática entre a constante de cela unitária e a composição química apresenta um resultado efetivamente significativo quando da substituição de carbonato por fosfato. Porém, o parâmetro “a” apresenta-se muito mais sensível a estas mudanças que o parâmetro “c”, quando existem variações também com a relação OH^-/F^- . Os autores citados mostraram que a substituição do íon fosfato pelo íon carbonato produz uma efetiva diminuição do parâmetro “a” de 9,37 Å para 9,32 Å, respectivamente, com o aumento da razão molar $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ de 0 para 0,3.

A avaliação dos efeitos de substituições sobre os valores da cela unitária das apatitas (Kreidler, 1967, *apud* McClellan, 1980) demonstra que substituições de cátions (no lugar de Ca^{2+}) têm maior efeito sobre os parâmetros de rede, mas que as dimensões de “a” e “c” variam proporcionalmente. Substituições na posição do PO_4^{3-} têm menor efeito (60% da substituição de Ca^{2+}), porém resultam em variações no parâmetro “a” duas vezes maiores do que em “c”, elevando os efeitos de anisotropia. Substituições no sítio do ânion monovalente F^- têm o menor efeito sobre os valores da cela unitária e causam variações anisotrópicas (“a” aumenta e “c” diminui ou vice-versa).

Avanços notáveis no conhecimento dos efeitos das substituições na estrutura das apatitas são, atualmente, alcançados através dos estudos realizados em apatitas biológicas. Nesse sentido, o trabalho de LeGeros & LeGeros, 1984, fornece as seguintes informações, dentre outras:

- a incorporação do CO_3^{2-} na apatita afeta suas propriedades, causando redução do tamanho dos cristais, mudanças na morfologia de forma de agulhas e bastonetes para cristais equi-axiais, contração do eixo “a” e expansão do eixo “c” e estriamento interno e instabilidade química, aumentando a solubilidade e diminuindo a estabilidade termal.
- os efeitos da incorporação do flúor são o aumento do tamanho dos cristais, a diminuição da tensão interna devido ao aumento da estabilidade da estrutura da apatita, a contração do eixo “a” sem nenhuma variação significativa no eixo “c” (quando comparado com a hidroxiapatita) e o aumento da estabilidade química, com

conseqüente diminuição da solubilidade e aumento da estabilidade termal. O efeito de maior destaque nesta incorporação é o aumento no grau de cristalinidade.

- a substituição do Ca por Sr provoca uma expansão em ambos os eixos "a" e "c". Este efeito pode ser distorcido pela substituição simultânea de F por OH. O Sr pode também estar associado a uma baixa solubilidade.

Toledo (1999), estudando a evolução no perfil laterítico do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO), pôde perceber, ao comparar as apatitas primárias com as supérgenas, a tendência das secundárias apresentarem maior teor de F, menor conteúdo de cátions substituintes do Ca, maior carbonatação (CO_3^{2-} substituindo PO_4^{3-}) e aumento da relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$.

Murta (*apud* Barros, 1997) estudando as apatitas brasileiras, pôde, através da difração de raios X, determinar os parâmetros da cela unitária e, depois, classificar as variedades de apatitas, comprovando estas classificações através da microscopia óptica (índice de refração e birrefringência). Também, pôde verificar que estas apatitas e suas mudanças estruturais são relacionadas às substituições na rede cristalina. De acordo com a relação c/a, classificou-as em:

- cloroapatita - c/a = 0,7088
- hidroxiapatita - c/a = 0,7302
- fluorapatita - c/a = 0,7345
- carbonatoapatita - c/a = 0,7403
- estroncioapatita - c/a = 0,7450

6.2 Os depósitos de fosfato

Cerca de 80% da produção mundial de rocha fosfática provém de depósitos sedimentares; o restante é obtido de depósitos essencialmente associados a complexos alcalino-carbonatíticos (Born e Kahn, 1990; Lenharo, 1994).

No Brasil, 90% do minério fosfático está associado a complexos ígneos alcalino-carbonatíticos. Segundo Rodrigues e Lima, 1984 (*apud* Kahn, 1999), existem 23 complexos alcalino-carbonatíticos no país.

Atualmente, encontram-se efetivamente em operação industrial no Brasil cinco minas associadas a complexos alcalino-carbonatíticos visando a produção de concentrado fosfático: Araxá, Tapira, Catalão (Ultrafertil e Copebrás) e Jacupiranga.

Os complexos alcalino-carbonatíticos brasileiros são, via de regra, intrusivos em rochas do embasamento pré-cambriano, podendo também afetar camadas sedimentares sobrejacentes, a exemplo de Ipanema, em São Paulo, apresentando controle tectônico em sua

distribuição. A estes complexos e aos produtos de sua alteração intempérica estão associadas importantes mineralizações de fosfato, nióbio, titânio, terras raras e vermiculita.

Os diversos jazimentos fosfáticos de filiação magmática apresentam particularidades próprias, quanto aos minerais de fósforo presentes, tipo de associação mineralógica e granulometria. Estas particularidades refletem a diversidade dos tipos litológicos primários a que estão relacionados, muitas vezes modificados por processos posteriores, hidrotermais tardios ou de intemperismo superficial (Born e Kahn, 1990).

6.2.1 O depósito de fosfato de Tapira

O Complexo de Tapira, localizado no município de Tapira, MG, corresponde a uma chaminé ultramáfica-carbonatítica relacionada ao evento magmático que afetou a plataforma brasileira, do fim do Jurássico ao Terciário inferior e que teve início com os derrames basálticos da Bacia do Paraná (Cruz et al., 1975 e Grossi Sad et al 1976, *apud* Barros, 1997).

Nos 35km² da chaminé, distribuídos em aproximadamente 6,5 x 5,5 km, nos eixos NS e EW, respectivamente, são raros os afloramentos. Ocorre em grande parte um manto laterítico, essencialmente argiloso, com profundidade média de 30 m.

O complexo apresenta um predomínio de piroxenitos (provavelmente maior que 80%). O seu manto de intemperismo, em função de características mineralógicas, químicas e petrográficas, foi subdividido em 5 zonas distintas (Soubiès et al., 1991, Figura 2):

- **Zona de estéril:** teor de P₂O₅ menor que 5% e de TiO₂ menor que 15%. Este material apresenta coloração amarelo-avermelhada e consistência acentuadamente argilosa.
- **Zona de mineralização em titânio:** material com teor de TiO₂ maior que 15% e menos de 5% de P₂O₅ solúvel. Ocorre abaixo da zona de estéril, entre as cotas 1300 m e 1275 m.
- **Zona de mineralização em fosfato com titânio:** ocorre entre as cotas 1275 m e 1250 m. Geralmente é nesta zona que começa o lençol freático. Os teores de titânio continuam os mesmos da zona anterior e ocorre uma elevação nos teores de fosfato apatítico.
- **Zona de mineralização em fosfato:** nesta porção têm-se teores de TiO₂ menores que 15% e P₂O₅ maiores que 5%. Há uma tendência em se encontrar teores mais altos de P₂O₅ nos níveis mais elevados decrescendo em profundidade. Esta zona aparece geralmente em cotas inferiores a 1250 m, até atingir a rocha fresca em profundidade.

- **Zona de mineralização em nióbio:** ocupa a parte mais central do corpo intrusivo. Furos de sonda executados nesta área mostram que a zona intemperizada é muito profunda, com cerca de 200 m em alguns pontos. Existe uma associação de nióbio e ETR com algum titânio e apatita.

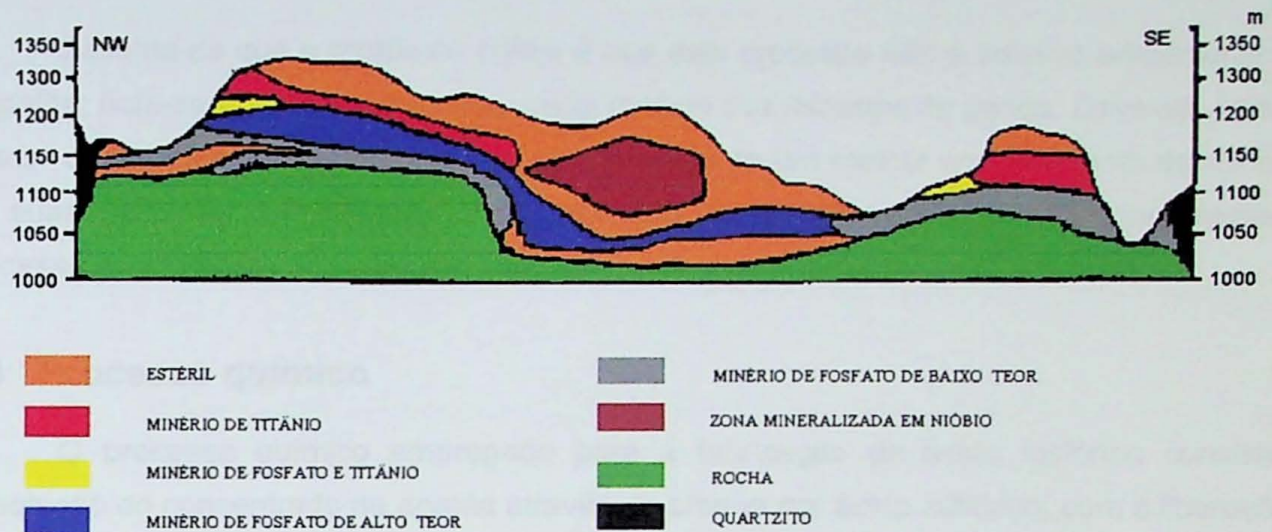


Figura 2 – Perfil esquemático do Complexo de Tapira, ilustrando as diversas zonas mineralizadas em fosfato, nióbio e titânio (adaptado de CVRD Revista, 7, 23, 1986, *apud* Soubiès et al., 1991).

6.3 Processo físico de concentração

Os processos físicos de concentração são empregados com o intuito de se obter o concentrado de apatita, também denominado de “rocha fosfática” por analogia aos concentrados derivados de depósitos sedimentares de fosfato. No beneficiamento físico a integridade química dos minerais é mantida, não ocorrendo processos químicos e sim apenas processos de fragmentação física seguido de separação do mineral útil, apatita, dos minerais de ganga.

Desconsiderando-se as etapas de lavra, com o eventual uso de explosivos, quando necessário, e a de adequação granulométrica (preparação do minério para a concentração: britagem, moagem e deslamagem), o processo físico empregado industrialmente para a obtenção do concentrado de apatita é a flotação, operação esta que considera as diferenças de propriedades físico-químicas de superfície da apatita em relação aos minerais de ganga.

O método de concentração mais amplamente utilizado refere-se à flotação aniônica direta com o emprego de ácidos graxos, ocorrendo em ampla faixa de pH e possibilitando atingir elevadas recuperações de apatita (Born e Kahn, 1990).

Segundo estes autores, a similaridade entre as composições químicas superficiais da apatita e certos minerais de ganga, como carbonatos, silicatos ferromagnesianos e barita, corresponde a um dos principais fatores de perda da seletividade do processo. Adicionalmente, variações nas características intrínsecas da apatita, como composição, impregnação superficial por oxi-hidróxidos de ferro e rugosidade superficial podem afetar substancialmente as características de flotabilidade da apatita.

Salienta-se que o problema crítico é que este processo não é seletivo unicamente para a apatita; flota-se tanto a apatita como certa parcela dos minerais de ganga. Deve-se, portanto, buscar uma melhor seletividade no processo mediante um melhor conhecimento do minério e de suas variáveis que interferem no processo de concentração e, secundariamente, no processo de produção de ácido fosfórico.

6.4 Processo químico

O processo químico empregado para a fabricação de ácido fosfórico consiste na dissolução do concentrado de apatita através de ataque por ácido sulfúrico, com a liberação do radical fosfato formando o ácido fosfórico e a precipitação do Ca na forma de sulfato - *fosfogesso*. Trata-se de uma reação química heterogênea sólido-líquido, que resulta em uma polpa reacional constituída basicamente de cristais de sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico (derivado do flúor contido na apatita):



onde $n = 2, \frac{1}{2}$ ou 0 (dihidrato, hemihidrato e anidrita, respectivamente).

O sulfato de cálcio precipitado no meio fosfórico pode apresentar vários graus de hidratação, dependendo da concentração de P_2O_5 e temperatura do meio reacional (Dhargren, 1960, *apud* Silva, 2000).

As condições físico-químicas, no ambiente em que a rocha fosfática é solubilizada, favorecem a precipitação predominante do cálcio na forma de uma das seguintes fases cristalinas:

- anidrita (AH) – CaSO_4 ,
- hemihidrato (HH) – $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,
- dihidrato (DH) – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fosfogesso)

O sulfato de cálcio assim formado, na forma de anidrita e/ou hemihidrato e/ou dihidrato, é então separado do ácido fosfórico resultante por intermédio de operação unitária convencional de separação sólido-líquido (filtragem ou centrifugação). Combinações de condições operacionais de ataque/cristalização e quantidade de operações de separação do sulfato de cálcio resultam em um grande número de possibilidades de alternativas de

processamento para produção de ácido fosfórico; estas podem ser classificadas quanto ao número de operações de separação sólido-líquido, número de formas cristalinas de sulfato de cálcio e características de ácidos resultantes (Silva, 2000).

De modo geral, os processos envolvendo mais de uma etapa de separação do sulfato de cálcio apresentam maiores índices de recuperação de P_2O_5 e ácido mais concentrado.

A solubilidade das apatitas em meio ácido também está relacionada à sua estabilidade química, que por sua vez reflete as distorções estruturais e níveis de tensões no interior da cela unitária. O aumento do grau de substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} altera as dimensões da cela unitária, afetando de modo mais efetivo as dimensões do eixo "a" do que do eixo "c" das apatitas. À medida que a relação molar CO_3/PO_4 aumenta, o comprimento do eixo "a" diminui, promovendo o aumento da solubilidade da apatita (redução da estabilidade química) (Silva *op. cit.*).

Em contraste com os processos puramente físicos, a conversão química se distingue pelo fato de envolver, de modo geral, grande consumo ou liberação de energia.

6.5 Características desejáveis para a "rocha fosfática"

Segundo Silva, 1994, as características químicas e físicas desejáveis para os concentrados de apatita destinados à fabricação de ácido fosfórico podem, em linhas gerais, ser resumida nos seguintes aspectos:

- a. baixa relação CaO/P_2O_5 (até cerca de 1,30), para minimizar o consumo de ácido sulfúrico. Um baixo teor de P_2O_5 no fosfato causa elevação na relação mássica sulfato de cálcio/ P_2O_5 produzido, reduzindo a produtividade do filtro e o rendimento de lavagem da torta;
- b. baixo teor de matéria orgânica, para minimizar a formação de espuma, evitar interferências na cristalização, filtração e recristalização do hemihidrato para dihidrato;
- c. baixo teor de carbono (CO_2), para minimizar a formação de espuma, o consumo de ácido sulfúrico e as perdas de P_2O_5 cocrystalizado, em face da alta cinética de dissolução do fosfato;
- d. baixo teor de cloro e flúor, para minimizar a corrosão das instalações. Nos concentrados com deficiência de sílica e alumínio reativos, o flúor se desprende como HF;
- e. relação SiO_2/F apropriada, a fim de reduzir a formação de fluoretos no ácido fosfórico e, portanto, minimizar a corrosão. A sílica reativa se combina com o flúor, formando H_2SiF_6 . Um excesso de quartzo pode aumentar as taxas de abrasão nos equipamentos;
- f. baixo teor de sulfatos (SO_3), que agem somente como carga;

- g. baixo teor de álcalis ($K_2O + Na_2O$), para minimizar incrustações por fluossilicatos e maximizar a recuperação de flúor;
- h. baixo teor de impurezas catiônicas (Fe, Al, Mg, etc.), para aumentar a qualidade do ácido e minimizar as perdas de fósforo solúvel;
- i. conteúdo suficiente de impurezas catiônicas, para induzir a cristalização do sulfato de cálcio dihidrato ao formato rômboico, de melhor filtrabilidade e lavabilidade;
- j. alta reatividade, a fim de minimizar as perdas de P_2O_5 inatacado (fosfato não reagido) e necessidade de moagens intensivas;
- k. baixo WI ("work index"), para minimizar o consumo de energia na moagem;
- l. em casos de manuseio a seco do concentrado, a umidade deve estar compreendida entre 0,5 e 1,2 %, para prevenir dificuldades na etapa de moagem.

6.6 Influência dos contaminantes na produção de ácido fosfórico

O efeito de contaminantes na produção de ácido fosfórico, originados da solubilização de outros minerais presentes nos concentrados de apatita, se estende por todas as etapas do processo: reação, filtração, maturação, evaporação e estocagem/expedição. Segundo Silva, 1994, uma vez dissolvidos os minerais constituintes da "rocha fosfática", os contaminantes liberados, notadamente Fe, Al, Mg, K, Na, Ba, Sr e terras raras, irão influenciar os parâmetros processuais da fabricação de ácido fosfórico de diversas formas:

- a) **Ferro** (proveniente principalmente da goethita, limonita, magnetita e ilmenita)

Efeitos benéficos:

A experiência industrial mostra efeitos positivos da presença de Fe^{3+} no sistema reacional, que apresenta efeito indutor positivo sobre a cristalização do dihidrato, favorecendo a formação de cristais com formato rômboico (Becker, 1983 *apud* Silva, 1994).

Através de testes de cristalização em escala de bancada, sob condições bem controladas, pôde-se também verificar o efeito indutor positivo da presença de ferro no sistema, onde o tamanho dos cristais de dihidrato aumentou com a elevação do seu teor no ácido (Rocha, 1991, *apud* Silva, 1994).

Efeitos deletérios:

O ferro em solução tem forte efeito sobre a viscosidade, o que traz dificuldades, principalmente, nas etapas de evaporação e estocagem do ácido, induz à formação de sais complexos, que se torna acentuada na presença de K e Al, resultando pós-precipitação e formação de sólidos, que causam incrustações, entupimentos, perdas de P_2O_5 , além de

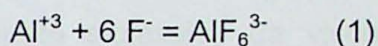
problemas de manuseio do produto (Slack, 1968; Silva, 1988; Lehr *et al.*, 1966; Cate *et al.*, 1970; Martinez, 1982, todos *apud* Silva, 1994).

A solubilidade do ferro no ácido fosfórico diminui com o aumento da concentração de P_2O_5 e com a redução da temperatura. Assim, durante as etapas de evaporação e estocagem, ao se passar de ácido fosfórico quente diluído (70°C e 30% em P_2O_5) para ácido fosfórico frio concentrado (25°C e 54% em P_2O_5), parte do ferro dissolvido irá se precipitar na forma de fosfatos e sais complexos de fósforo (Bearden Jr., 1966; Kealy, 1968, *apud* Silva *op. cit.*)

b) **Alumínio** (fosfatos secundários, vermiculita,)

Efeitos benéficos:

O alumínio em solução complexa o flúor livre, reduzindo a corrosividade do ácido fosfórico (Slack, *op. cit.*; Becker, *op. cit.*; Akiama, 1986; Schorr, 1993, todos *apud* Silva *op. cit.*):



Em soluções de ácido fosfórico com baixo teor de alumínio e alto teor de flúor os cristais de gesso tendem a se apresentar em formatos de agulhas ou rômnicos; em altos teores de flúor e alumínio, os cristais de gesso tendem a se aglomerar, formando maclas, que são formas de melhor filtrabilidade (Robinson, 1972, *apud* Silva *op. cit.*; Schorr, *op. cit.*; Gilbert Jr., 1966, *apud* Silva, *op. cit.*).

Efeitos deletérios:

Uma vez em solução, o alumínio também contribui para elevar a viscosidade do ácido fosfórico, o que pode acentuar as dificuldades durante as etapas de evaporação e estocagem (Kouloheris, 1977, *apud* Silva, 1994).

Participa, juntamente com o ferro, da formação de sais complexos de fósforo, que formam os sólidos pós-precipitados. (Cate *et al.*, *op. cit.*).

Altas concentrações de alumínio em solução podem deslocar o equilíbrio da espécie SiF_6^{2-} para a espécie AlF_6^{3-} , com precipitação de sílica coloidal.

Em soluções com baixos teores de álcalis (Na^{+} e K^{+}), ao invés da precipitação de fluossilicatos, ocorre a precipitação de sais complexos contendo alumínio. Estes compostos se apresentam com hábito cristalino octaédrico e são chamados de “chucrovita”. Constituem as principais fases cristalinas que compõem as incrustações das telas de polipropileno e bandejas do filtro de ácido fosfórico. São responsáveis por sérios problemas de entupimentos, afetando a continuidade operacional e causando a redução da capacidade de filtração e, portanto, da produtividade das unidades de fabricação de ácido fosfórico (Slack, *op. cit.*; Becker, *op. cit.*; Robinson, 1980; Kouloheris, *op. cit.*; Robinson, 1978; Frazier *et al.*, 1988 todos *apud* Silva, *op. cit.*).

A precipitação de “chucrovita” também é favorecida pelo aumento do pH e redução da temperatura, que promovem o decréscimo da solubilidade do sal complexo. Assim, sua precipitação tende a ocorrer nos estágios finais da filtração do ácido fosfórico (Becker, *op. cit.*).

c) Magnésio (dolomita, diopsídio, vermiculita)

Efeitos benéficos:

Em baixas concentrações, o magnésio apresenta efeito indutor positivo, favorecendo o crescimento dos cristais de sulfato de cálcio dihidratado (Rocha, *op. cit.*; McClellan *et al.*, 1976, *apud* Silva, 1994).

Efeitos deletérios:

Em concentrações elevadas, a presença de magnésio prejudica o crescimento dos cristais, provavelmente devido ao aumento excessivo da viscosidade da fase líquida, o que promove elevação nas taxas de nucleação. Ainda no estágio de reação, o magnésio pode se precipitar na presença de flúor, formando partículas coloidais, que entopem o filtro do gesso (Rocha, *op. cit.*; McClellan *et al.*, 1976, *apud* Silva, 1994).

Em face disto, os efeitos do magnésio introduzido no sistema se traduzem também em redução da capacidade de filtragem de ácido fosfórico, aumento das perdas de P_2O_5 solúvel e cocrystalizado e redução da recuperação de P_2O_5 e produtividade da fábrica (Kouloheris, *op. cit.*; Silva, 1992, *apud* Silva, 1994; Hanninen, 1982, *apud* Silva, 1994).

Quando o teor de magnésio no ácido fosfórico filtrado (30% em P_2O_5) é elevado, em relação aos teores de álcalis e alumínio, com o resfriamento na etapa de estocagem pode ocorrer a precipitação de fluossilicato de magnésio – $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (Silva, 1994).

Nos ácidos com altos teores de F, Mg, Na e Al, o magnésio pode se precipitar na forma de um sal complexo – $Na_x Mg_x Al_{2-x} (F,OH)_6 \cdot H_2O$.

Estes precipitados irão compor as lamas que aparecem no ácido fosfórico como resultado tanto da dessupersaturação, como da pós-precipitação. Em ácidos concentrados (45 a 54% em P_2O_5), o magnésio pode se precipitar na forma de $(Mg,Ca) Al_2 F_8 \cdot 2H_2O$, sendo que esta precipitação sofre influência do teor de ferro em solução, que atua como catalisador (Slack, *op. cit.*; Frazier *et al.*, 1988, *apud* Silva, *op. cit.*)

d) Álcalis (sódio e potássio, presentes na vermiculita e, secundariamente, na apatita)

Efeitos deletérios:

São responsáveis pela precipitação de fluossilicatos, que fazem parte das principais fases cristalinas que compõem as incrustações no filtro, tubulações e outros equipamentos.

Contribuem para as paradas industriais destinadas à limpeza da unidade, reduzindo o fator de disponibilidade operacional (Slack, *op. cit.*; Becker, *op. cit.*).

O potássio é considerado um forte promotor de precipitação de sais complexos de ferro, alumínio e fósforo, formadores de lamas no ácido fosfórico concentrado (Lehr *et al.*, 1966, *apud* Silva, 1994).

e) **Bário e estrôncio** (barita, apatita, fosfatos secundários)

Efeitos benéficos:

Nos processos de fabricação de ácido fosfórico pelo processo hemihidrato, o estrôncio acelera a formação do sulfato de cálcio hemihidratado, formando fases cristalinas de menor solubilidade e mais estáveis, onde o Ca^{2+} é substituído parcial e isomorficamente pelo Sr^{2+} (Miyamoto *et al.*, 1978, *apud* Silva, 1994).

Efeitos deletérios:

O bário em solução é descartado, praticamente na sua totalidade, juntamente com o gesso, na forma de sulfato de bário, atuando somente como carga (Silva, 1994).

Apesar de ser benéfico para a formação do hemihidrato, o estrôncio causa uma cinética de recristalização muito lenta, dificultando a etapa de conversão a fosfogesso (Miyamoto *op. cit.*).

A presença de Sr acelera as taxas de formação de incrustações nos trocadores de calor das unidades de evaporação e aumenta a dificuldade de remoção dessas incrustações por meio de lavagens, pois são essencialmente constituídas por sulfato de cálcio hemihidratado estabilizado ao estrôncio.

f) **Terras-raras (cério e lantânio presentes nas apatitas)**

Efeitos deletérios:

O Ce^{4+} e La^{4+} agem como inibidores fortes da recristalização do sulfato de cálcio, de hemihidrato para dihidrato. Dependendo da concentração de ETR em solução, a recristalização pode ser completamente paralisada (Uusitalo *et al.*, 1978, *apud* Silva, 1994).

Os ETR participam também de fases cristalinas complexas, que aparecem nas lamas e que se precipitam no filtro, como a "chucrovita" (Silva, 1994).

g) **Flúor** (presente na apatita)

Efeitos benéficos:

A presença de flúor no meio reacional pode ser benéfica em razão da sua capacidade de formação de íons complexos com silício, alumínio e ferro, além da inativação de contaminantes como o cério e o lantânio (Silva, 1994).

O íon alumínio solvatado – $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ é considerado um inibidor de crescimento do gesso por adsorver-se nos sítios de crescimento da superfície do cristal. A presença de flúor, formando AlF_6^{3-} , neutraliza esta ação deletéria do alumínio (Sarig, 1982, *apud* Silva, 1994).

Efeitos deletérios:

Os íons flúor (F^-) reduzem a taxa de crescimento em todos os planos do sulfato de cálcio (Monaldi *et al.*, 1982 *apud* Silva, 1994).

h) **Sílica** (quartzo, vermiculita, diopsídio, etc)

Efeitos benéficos:

Quando a sílica reativa está presente em quantidades suficientes no concentrado de rocha fosfática para complexar o flúor liberado durante a acidulação (relação molar $F/SiO_2 = 4:1$) formam-se fluossilicatos de maior filtrabilidade (Silva, 1994).

Efeitos deletérios:

Na produção de ácido fosfórico podem ocorrer problemas na filtragem em decorrência da presença de sílica na forma de quartzo de granulometria fina ($< 0,1$ mm) ou na forma de sílica gel (Silva, *op. cit.*).

A sílica, quando presente em granulometrias grosseiras, como grãos de quartzo, por exemplo, age como carga e aumenta as características de abrasividade da polpa reacional. Quando presente em granulometrias finas e em formas reativas, promove a formação do gás tetrafluoreto de silício, SiF_4 , que ao hidrolisar forma sílica gel, incrustando nas coifas e dutos de gases da fábrica de ácido fosfórico.

7 Materiais e método

7.1 Difração de raios X

Cristais são estruturas ordenadas tridimensionalmente, com periodicidades características. Quando os raios penetram nesses arranjos, os elétrons atingidos começam a vibrar com sua mesma frequência. Esses elétrons espalham elasticamente os raios X e, agindo como novas fontes, emitem (espalham) essa energia como raios X de mesma frequência e comprimento de onda dos raios incididos. Em geral, os comprimentos de onda espalhados interferem de forma destrutiva, mas em algumas direções específicas esses comprimentos de onda trabalham de forma construtiva, produzindo um efeito de espalhamento cooperativo conhecido como difração (Klein e Hurlbut, 1993).

Para que haja difração, deve-se satisfazer a Lei de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

onde n é o nº de ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X incididos, d é a distância interplanar dos planos dos cristais e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos dos cristais (Klein e Hurlbut, *op. cit.*).

7.1.1 Método do pó

Neste tipo de aplicação da difração de raios X, a amostra é cominuída de forma apropriada (amostras com grãos grossos demais possuem estatística pobre, ficando vários cristalitos sem serem analisados; grãos cominuídos em demasia podem apresentar tensões estruturais), < 50 μm , e montada em suportes apropriados. Esses suportes devem possuir idealmente partículas cristalinas em completa orientação aleatória. Para assegurar essa orientação heterogênea e melhorar a estatística de partículas, geralmente a amostra é rotacionada durante a exposição aos raios X (Klein e Hurlbut, *op. cit.*).

Quando os raios monocromáticos (comprimento de onda único e fixo) incidem na amostra, todas as difrações possíveis ocorrem simultaneamente. Se a orientação das partículas cristalinas for realmente randômica, para cada família de planos atômicos com uma distância interplanar característica (d) haverá muitas partículas cujas orientações são tais que irão fazer o ângulo propício com os raios X incidentes de acordo com a lei de Bragg (Klein e Hurlbut, *op. cit.*).

O método do pó é usado principalmente em estudos mineralógicos como uma ferramenta determinativa. Todo mineral produz seu padrão único de difração (picos nas

distâncias interplanares específicas), sendo o difratograma conhecido como a “impressão digital” do mineral (Klein e Hurlbut, *op. cit.*).

Para a identificação dos minerais, existe uma instituição que monta um banco de dados dos difratogramas dos compostos cristalinos conhecidos, o International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Para Sant’Agostino e Kahn, 1997, o método do pó é adequado para determinação dos maiores constituintes da assembléia mineral da amostra, sendo tanto mais conclusivo na identificação quanto menor o número de espécies presentes. Misturas complexas, com muitos minerais e/ou séries isomorfas e/ou grupos com estrutura cristalina similar, são de difícil identificação.

Pode-se utilizar o método do pó também para a obtenção de análises quantitativas (RIR, Rietveld e outros) e de refinamento de celas unitárias (Rietveld, método dos mínimos quadrados, etc.).

7.2 Separações minerais em laboratório

Consiste no emprego de diferenças entre as propriedades físicas dos diversos minerais presentes em uma amostra (peso específico, susceptibilidade magnética, condutibilidade elétrica, hidrofobicidade/hidrofiliçidade, cor e solubilidade), permitindo a individualização de assembléias ou espécies minerais. Têm como propósito facilitar a identificação e quantificação dos minerais, permitindo ainda o estudo de suas características intrínsecas (definição de forma, granulação), permitem avaliar as características de associação entre as espécies presentes (liberação), bem como o balanço metalúrgico, etc.

Nestes ensaios atinge-se maior eficiência operacional, ou maior pureza de produtos, quanto mais estreita a faixa de dimensões de partículas nas frações; entretanto o fracionamento granulométrico excessivo nem sempre acrescenta informações relevantes e, por multiplicar o tempo e custo dos estudos, deve ser aplicado com critério, apoiado por observações em microscópio estereoscópico (Sant’Agostino e Kahn, 1997).

Segundo os autores citados, a escolha do método, ou conjugação deles, é baseada nas propriedades das espécies minerais componentes do material em estudo e a seleção do tipo de recursos/equipamentos depende de disponibilidade e facilidade operacional.

Os tipos de métodos de separação empregados são:

- métodos densitários - líquidos densos, mesa Mozley, bateia (manual ou mecanizada);
- métodos magnéticos - ímãs permanentes, separadores magnéticos Frantz, tubo Davis;

- métodos elétricos - separadores eletrostáticos, de placas;
- flotação;
- catação manual ("sorting");
- dissolução seletiva.

7.2.1 Separação em meio denso

Consiste na utilização de um meio de imersão com densidade intermediária entre as espécies que se deseja separar. Os minerais com densidade inferior à do meio flutuam (flutuado, leve, "float", $d <$) e os minerais de densidade maior afundam (afundado, pesado, "sink", $d >$).

Segundo Sant'Agostino e Kahn, 1997, separações utilizando líquidos orgânicos densos constituem-se em técnica tradicional de mineralogia e sedimentologia, sendo que os líquidos conhecidos cobrem faixa de densidade desde 1,6 até 4,3 g/cm³. Densidades maiores podem ser alcançadas com suspensões densas, compostas de materiais densos micronizados, as quais, entretanto, apresentam problemas de estabilidade e têm uso menos difundido.

A operação de separação é feita em baldes para partículas grossas com dimensões superiores a 10 mm, em béqueres para partículas de dimensões até 0,8 mm, funis de separação para partículas de até 0,1 mm, ou em centrífuga, para partículas de até 0,01 mm, sendo que para granulações de menores dimensões a eficiência da operação é muito baixa. Os limites granulométricos mencionados acima têm caráter indicativo (Sant'Agostino e Kahn, *op. cit.*).

Os principais líquidos densos empregados são:

- | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|--|
| • bromofórmio | CHBr ₃ | 2,86 g/cm ³ |
| • tetra-bromo-etano | CHBr ₂ CHBr ₂ | 2,96 g/cm ³ |
| • di-iodeto de metileno | CH ₂ I ₂ | 3,32 g/cm ³ |
| • solução de Clérici | fornato-malonato de tálio | 4,40 (35°C) a 5,10 (100°C) g/cm ³ |

Como recurso alternativo de separações por densidade citam-se separadores magneto-densitários, os quais conjugando-se forças geradas em fluido paramagnético sob a ação de um campo magnético, com forças gravitacionais ou centrífugas, logra estabelecer gradiente de densidades que habilita a separações em densidades de 1,5 a 20 g/cm³. Porém, sua eficiência de separação é bem inferior à obtida com os líquidos orgânicos, sendo sua aplicação indicada em complementação a estes para densidades mais elevadas (Sant'Agostino e Kahn, *op. cit.*).

Os líquidos orgânicos densos e seus solventes (exceto a água) são tóxicos. Todas as operações de separação devem ser feitas em capela ventilada. Deve-se fazer uso de luvas e máscaras protetoras, evitando-se o contato com a pele e a inalação dos vapores tóxicos.

Recentemente foi desenvolvido um líquido denso de baixa toxicidade, chamado LST. É um líquido denso com baixa viscosidade (equivalente à do tetra-bromo-etano) e estabilidade termal excelente. Pode ser usado no intervalo de densidade de 2,9 g/cm³ (temperatura ambiente) até 3,6 g/cm³ (temperaturas elevadas). O LST consiste em heteropolitungstanatos na forma de cristais hidratados extremamente solúveis e incolores. Soluções aquosas concentradas de LST formam líquidos densos incolores ou de cor amarela pálida.

Testes indicam que o LST causa irritação significativa na pele. Entretanto, o uso de luvas a prova d'água resolvem este problema. Também causam irritação nos olhos, sendo necessária a utilização de óculos de proteção. A grande vantagem do LST em relação aos líquidos orgânicos tóxicos é a ausência de vapores voláteis tóxicos, não sendo necessários sistemas onerosos de capela ventilada e estufa em aço inox (Central Chemical Consulting, 2002).

7.3 Catodoluminescência (CL)

A irradiação de uma superfície sólida com um feixe de elétrons causa vários tipos de processos, incluindo a catodoluminescência. A profundidade de penetração dos elétrons e, por sua vez, a profundidade de excitação depende da energia dos elétrons (10 – 20 keV) e da extensão do feixe (1 – 8 µm). A intensidade da CL é proporcional à aceleração da voltagem e intensidade da corrente do feixe de elétrons; estes são usualmente limitados em face da destruição parcial da amostra sob o bombardeamento dos elétrons (Götze, 2000).

O processo básico da CL envolve a excitação de um elétron (de íons de elementos ativadores, como de metais de transição, ETR e metais pesados) para um estado de maior energia, seguida pela emissão de fótons quando o elétron retorna ao estado de menor energia nas faixas ultravioleta, visível ou infravermelho. A CL pode revelar microestruturas e variações na composição química dos sólidos que não podem ser detectadas por outros métodos analíticos (Götze, *op cit.*).

O arranjo de detector de CL associado com microscópio eletrônico de varredura permite comparar informações de CL com elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), além de microanálises químicas. O equipamento de CL acoplado ao microscópio óptico permite a detecção das cores de CL reais emitidas, além da comparação com observações de luz transmitida (Götze, *op cit.*).

Em apatitas primárias de carbonatitos, as cores de luminescência mais freqüentemente encontradas são azul e violeta, dependendo da distribuição dos ETR ativadores (Portnov & Gorobts, 1969, ambos *apud* Lenharo, 1994). Nestas apatitas, a distribuição dos lantanídeos ativadores é caracterizada por Sm³⁺ maior que Dy³⁺ e pelo Eu²⁺. Em apatitas sintéticas, o comprimento de onda do pico do Eu²⁺ é de 460 nm, enquanto que em algumas apatitas de

carbonatitos é de 410 nm; a diferença no comprimento de onda deste pico é atribuída à substituição do cálcio pelo estrôncio, que pode causar desvios de mais de 50 nm (Nazarova, 1961, *apud* Lenharo, 1994).

Apatitas cristalizadas em condições supergênicas, em lateritas derivadas de carbonatitos, geralmente mostram somente ativação de Sm^{3+} e Dy^{3+} ; estas bandas são facilmente discriminadas quando da ausência da ativação do manganês. Neste caso, as cores de luminescência da apatita podem ser branca, amarela, salmão a violeta pálida. A luminescência do Sm^{3+} é virtualmente mais forte que a do Dy^{3+} e a do Eu^{2+} pode estar ausente ou ter menor intensidade (Marshall, 1988, *apud* Lenharo, 1994).

7.4 Amostras estudadas

As amostras estudadas referem-se aos concentrados de apatita mais representativos de composições de rocha fosfática com diferentes repostas no processo de fabricação de ácido fosfórico durante o mês de outubro de 2001.

Estas amostras foram selecionadas pela própria equipe técnica da Fosfertil, sendo que os estudos restringiram-se apenas aos concentrados referentes ao complexo de Tapira (lama/batch CMT), material este que perfaz mais de 90% da alimentação nos dias considerados; o restante da composição (10%) refere-se ao concentrado proveniente do complexo de Catalão, não estudado no presente projeto.

8 Desenvolvimento do Trabalho

8.1 Viagem ao Complexo Industrial de Uberaba

No dia 05/03/02 foi efetuada pelo formando e seu orientador uma visita à usina de produção de ácido fosfórico da FOSFERTIL, em Uberaba, MG, com o propósito de conhecer as instalações desta e suas diversas etapas do processo, discutir estudos preliminares (análises químicas por fluorescência de raios X e difratogramas de cinco amostras de concentrados) e obter dados referentes à produção industrial.

Os dados referentes à produção industrial foram encaminhados no decorrer do mês de agosto.

8.1.1 Complexo Industrial de Uberaba

8.1.1.1 Produção

O complexo Industrial de Uberaba processa os concentrados de apatita oriundos dos Complexos de Mineração de Tapira (capacidade produtiva de 1.600.000 t/ano de conc. de apatita) e Catalão (capacidade produtiva de 905.000 t/ano de conc. de apatita). Produz anualmente 496.000 t de ácido fosfórico P_2O_5 ; 610.000 t de fosfato de monoamônio (MAP); 435.000t de superfosfato triplo (TSP); 280.000 t de superfosfato simples (SSP); além de produzir também ácidos sulfúrico (1.762.800 t/ano) e fluossilícico (29.760 t/ano) (FOSFERTIL, 2002).

8.1.1.2 Usina de recebimento de concentrados de apatita

O concentrado de apatita utilizado no processo químico vem principalmente da Mina de Tapira, fonte de aproximadamente 85 a 90% do concentrado alimentado no processo

O transporte do concentrado de apatita é feito principalmente via mineroduto Tapira - Uberaba. O material chega na usina como uma "lama" com 60% de sólidos. O restante dos concentrados é transportado via caminhão (concentrado de Catalão e fração ultrafina do concentrado de Tapira).

Os concentrados de Catalão e a fração ultrafina de Tapira são armazenados em pilhas prismáticas. O processamento do concentrado recebido via mineroduto de Tapira é ilustrado na figura 3; este pode tanto passar por uma filtragem como por espessamento. Da filtragem (foto 2), o material retido é estocado em pilhas prismáticas como filtrado CMT (pilha pulmão) e o passante (finos) é armazenado na bacia de decantação; do espessador, tem-se o material espessado (under do espessador CMT) e o sobrenadante ("overflow"), o qual também é armazenado como finos na bacia de decantação.

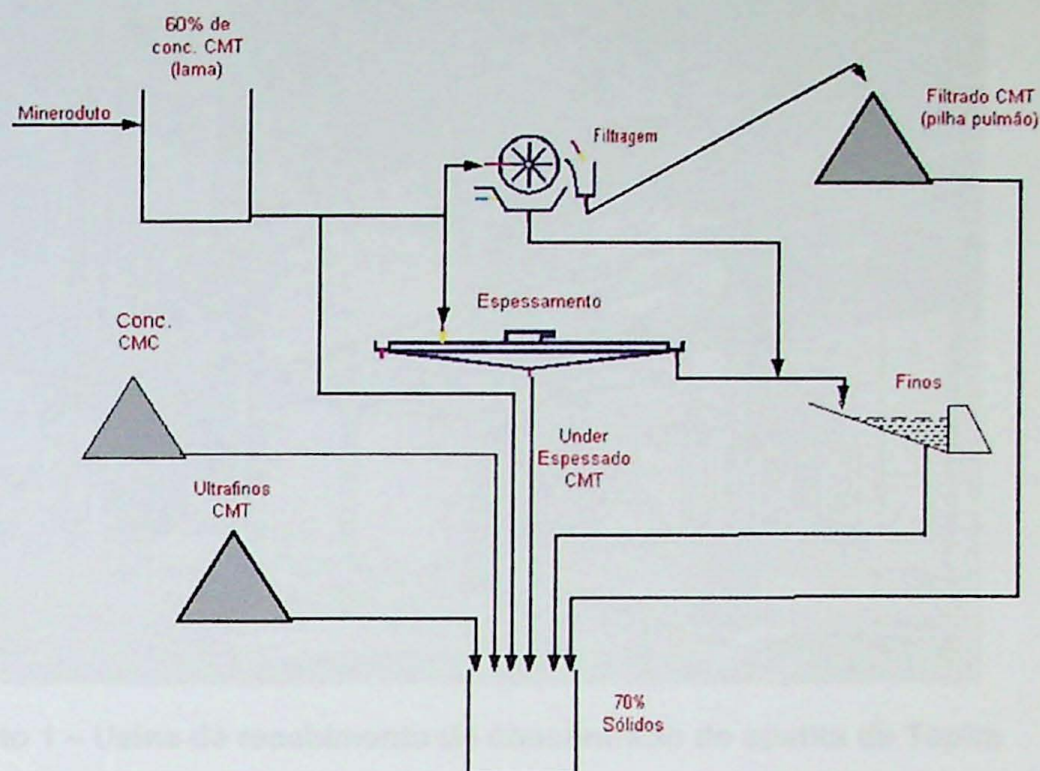


Figura 3 – Recebimento e preparação dos concentrados de apatita no complexo industrial de Uberaba

Desse modo, tem-se tipos de materiais para serem blendados na composição do concentrado que será alimentado na unidade de processamento químico:

- lama CMT
- filtrado CMT (pilha pulmão)
- underflow do espessador CMT
- pilha de ultrafinos de Tapira
- finos da bacia de decantação
- pilha com concentrado de Catalão

A mistura final, com 70% de sólidos, é armazenada em tanques e bombeada para o processamento químico.



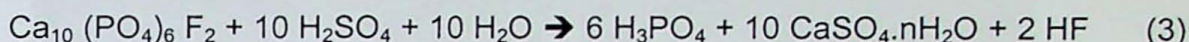
Foto 1 – Usina de recebimento do concentrado de apatita de Tapira



Foto 2 – Filtragem da polpa (concentrado + água) vinda do mineroduto

8.1.1.3 Reator de ácido fosfórico

O processo de produção de ácido fosfórico utiliza o ácido sulfúrico como agente de ataque do concentrado de apatita. Este mineral é solubilizado e o radical fosfato é colocado em solução na forma de ácido fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea sólido-líquido, que resulta numa polpa reacional constituída basicamente de cristais de sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico:



onde $n = 2, \frac{1}{2}$ ou 0 (dihidrato, hemihidrato e anidrita).

O sulfato de cálcio precipitado no meio fosfórico, o qual pode apresentar vários graus de hidratação, é então separado do ácido fosfórico resultante por intermédio de uma operação unitária convencional de separação sólido-líquido (filtração).

O processo químico empregado na unidade de Uberaba segue o processo dihidrato (separação em estágio único / cristal único), com reator monocuba, tanque único (foto 3) ou reatores duplos (diplo).

O processo monocuba é o mais difundido por causa de sua simplicidade e versatilidade para processar os mais variados tipos de concentrados de apatita. Utiliza evaporadores, para concentração de ácido fosfórico e tanques de estocagem dotados de maiores recursos e flexibilidade operacional, devido a incrustações mais acentuadas no trocador de calor e ao maior teor de sólidos em suspensão no produto final. Do ponto de vista operacional, o processo dihidrato é o mais versátil para a produção de ácido fosfórico, uma vez que:

- a) proporciona a obtenção de ácido com menor teor de impurezas;
- b) é menos sensível às impurezas presentes no concentrado de apatita;
- c) campanha produtiva com elevados fatores operacionais;
- d) menor custo de manutenção devido às temperaturas mais baixas;
- e) maior simplicidade de operação e controle;
- f) menor custo de produção;
- g) fosfogesso com maior teor de impurezas, porém adequado para aplicações industriais (cimento, etc) e agrícola (corretivo).

Após a filtragem, o ácido fosfórico é armazenado em tanques de estocagem (foto 4), com capacidade de 2500 m^3 à temperatura de 80°C e nível normal de $10,3\text{ m}$. O ácido é então concentrado (resfriamento e evaporação) e transformado em produtos (superfosfato simples, triplo e fosfato de monoamônio). Tanto a água utilizada na usina de recebimento como no reator são mantidas em circuito fechado.

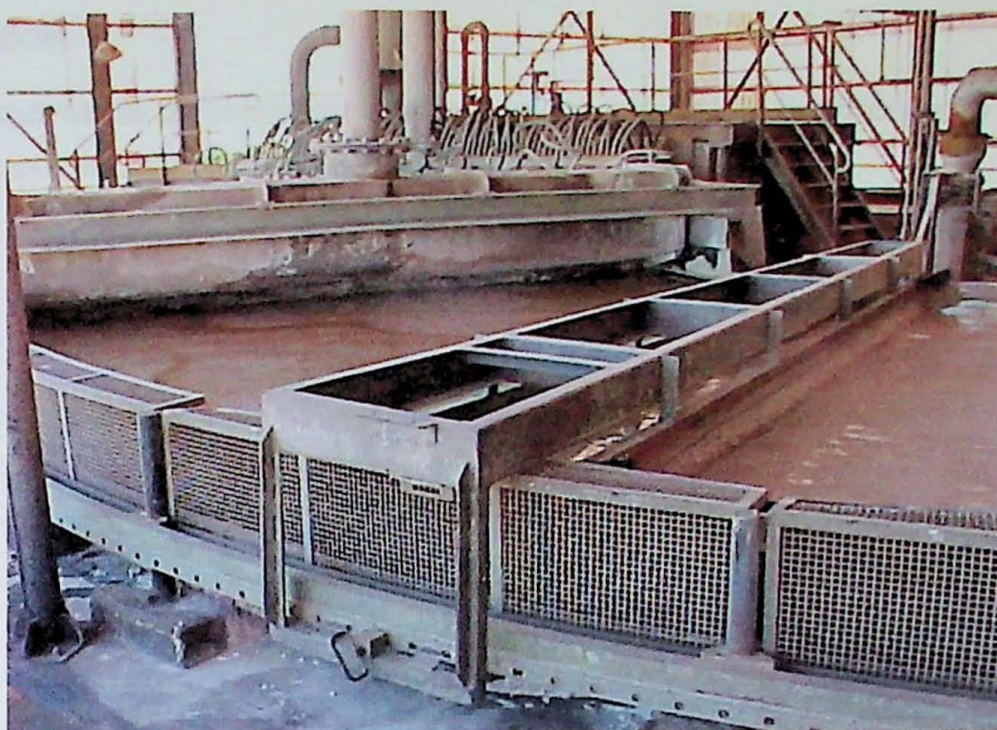


Foto 3 – Filtragem do ácido fosfórico → fosfogesso



Foto 4 – Tanques de estocagem de ácido fosfórico

8.2 Métodos

O esquema de procedimento empregado nos estudos de caracterização das amostras recebidas é apresentado a seguir na Figura 4.

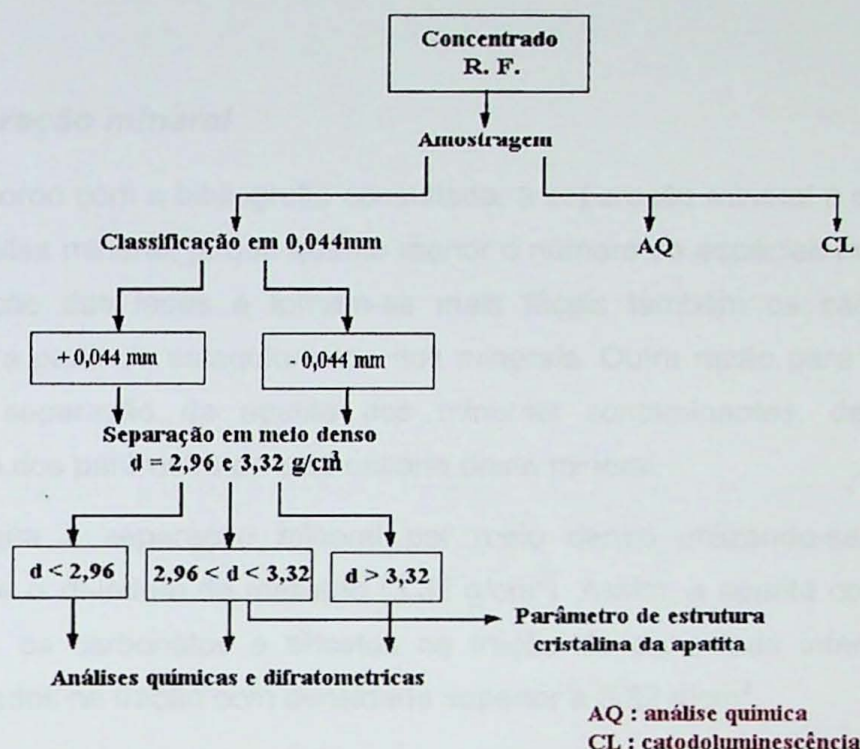


Figura 4 – Procedimento experimental empregado

8.2.1 Análises químicas

Foram analisadas nas alíquotas recebidas (realizadas na última semana de fevereiro) e nos produtos originados da separação mineral (realizadas no mês de maio) pelo método da fluorescência de raios X, através de pastilhas fundidas (diminui o efeito matriz). As análises compreenderam determinações sistemáticas de P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, TiO_2 , BaO e SrO. Análises das amostras tal qual também foram efetuadas pela Fosfertil de Uberaba mediante métodos tradicionais (via úmida - titulação/colorimetria/gravimetria e absorção atômica)

8.2.2 Classificação granulométrica

Foi efetuada a classificação granulométrica por peneiramento a úmido em 0,044 mm (325 malhas Tyler) com o intuito não só de tornar a separação mineral por líquido denso mais eficiente (grãos finos pesados poderiam ficar aprisionados nos flutuados de granulação grossa), como também caracterizar individualmente as frações grossa e fina (esta última com maior conteúdo de impurezas). As frações retidas foram armazenadas em bacias de alumínio e colocadas em estufa para secagem, enquanto as frações passantes foram armazenadas em

baldes sem a adição de floculante, por quatro dias, para que houvesse a sedimentação do material. Após este período, as frações passantes também foram secas em estufa.

Depois de secas e pesadas todas as frações resultantes da classificação efetuaram-se os balanços de massa dos ensaios realizados. Esta atividade foi realizada na última semana de março.

8.2.3 Separação mineral

De acordo com a bibliografia consultada, a separação mineral é extremamente útil para facilitar a análise mineral, já que quanto menor o número de espécies presentes fica mais fácil a determinação das fases e tornam-se mais fáceis também os cálculos de composição mineralógica a partir da estequiometria dos minerais. Outra razão para utilizá-la neste projeto refere-se à separação da apatita dos minerais contaminantes, de forma a facilitar a determinação dos parâmetro de cela unitária deste mineral.

Foi feita a separação mineral por meio denso utilizando-se o tetra-bromo-etano ($2,96 \text{ g/cm}^3$) e o di-iodeto de metileno ($3,32 \text{ g/cm}^3$). Assim, a apatita concentrou-se na fração intermediária, os carbonatos e silicatos na fração de densidade inferior a $2,96 \text{ g/cm}^3$ e os minerais pesados na fração com densidade superior a $3,32 \text{ g/cm}^3$.

Como procedimento, colocou-se no máximo 8 g de amostra por tubo de ensaio (100 ml) para as frações retidas ($+0,044 \text{ mm}$) e no máximo 4 g de amostra para as frações passantes ($-0,044 \text{ mm}$). Depois de acrescido o líquido denso, os tubos foram postos em duplas com a mesma massa por suporte, para que não houvesse desbalanceamento da centrífuga. Com no máximo três pares (pesos iguais entre os pares), usou-se a centrífuga por dois períodos consecutivos de 5 minutos cada (maior eficiência de separação). A separação do líquido denso das partículas afundadas e flutuadas se deu por filtragem em filtro de papel, seguido de lavagem por um solvente do líquido denso (acetona).

As oito alíquotas oriundas do peneiramento foram separadas em tetra-bromo-etano, originando 16 alíquotas (8 flutuados, $d < 2,96 \text{ g/cm}^3$, e 8 afundados, $d > 2,96 \text{ g/cm}^3$). Esses 8 afundados foram então submetidos a separações por di-iodeto, originando 16 alíquotas (8 intermediários, $2,96 < d < 3,32 \text{ g/cm}^3$, e 8 afundados, $d > 3,32 \text{ g/cm}^3$). Assim, foram gerados 24 produtos (8 flutuados, 8 intermediários e 8 afundados) os quais foram secos em estufa, pesados, tendo-se efetuado os balanços de massa das separações minerais. Esta etapa foi realizada no mês de abril. Para cada produto foram, na seqüência, realizadas análises químicas e difratométricas.

8.2.4 Difração de raios X

Os produtos finais das separações minerais foram analisados por difração de raios X. As coletas dos difratogramas foram feitas em difratômetro da marca Philips, modelo MPD 1880, com tubo de Cu, 40 kV e 40 mA, varredura contínua, ângulo inicial de 2,5° e final de 70°, tamanho do passo de 0,02° e tempo de 1s por passo.

Para as análises mineralógicas qualitativas foi utilizado o software HighScore, Philips®, com o banco de dados PDF-2 (Powder Diffraction File) do ICDD. As interpretações foram realizadas no mês de maio.

8.2.5 Composição mineralógica

Através da estequiometria (cálculos entre os teores químicos e as proporções dos óxidos nos minerais) e das análises por difração de raios X (assembléias mineralógicas para cada produto gerado) e dos balanços de massa dos ensaios efetuados pôde-se determinar a composição mineralógica dos quatro concentrados estudados por fração granulométrica. Esta etapa foi realizada entre os meses de maio e junho.

8.2.6 Refinamento de parâmetros de cela unitária

Se comparada com uma análise mineral qualitativa por difração de raios X, este tipo de determinação exige maiores cuidados; deve-se utilizar padrões de distância interplanar conhecida misturados nas amostras para poderem ser corrigidos possíveis deslocamentos de 2θ (essencialmente relacionados ao posicionamento da amostra).

Para se contornar a falta da disponibilidade de padrões foram efetuados vários testes com cinco amostras de concentrados purificados de apatita de outro projeto com padrão de silício metálico (National Institute of Standards & Technology). Primeiramente, seus difratogramas tiveram seus deslocamentos angulares (2θ) corrigidos e foram refinados os parâmetros de cela unitária da apatita utilizando-se três softwares, para correlacionar suas respostas; dois utilizavam o método de Rietveld (X'Pert Plus e Quasar) e outro utilizava o método dos mínimos quadrados (LCLSQ).

Nesta análise, pôde-se verificar que os resultados obtidos através do X'Pert Plus e LCLSQ foram bem semelhantes, com diferenças na quarta casa decimal para a relação c/a .

Numa segunda etapa, foram gerados deslocamentos controlados do difratograma (2θ) e observadas as influências destes na obtenção do parâmetro c/a . Foram efetuados deslocamentos em 2θ de +0,02; +0,05; +0,10; +0,20; -0,02; -0,05; -0,10; -0,20 em termos de 2θ nos difratogramas. Pôde-se verificar que utilizando o método de mínimos quadrados (LCLSQ) houve significativas variações nos parâmetros " a " e " c ", porém sem mudanças significativas na relação c/a (quarta casa decimal). Já através do método de Rietveld (software X'Pert Plus)

não houve qualquer mudança, seja nos parâmetros “*a*” e “*c*” ou na relação *c/a*, mostrando que os deslocamentos de 2 θ foram devidamente corrigidos no refinamento de cela unitária por este software.

Em face dos resultados acima citados, os parâmetros de cela unitária da apatita, apresentado adiante, foram determinados utilizando-se o refinamento segundo o método de Rietveld, mediante o software X’Pert Plus. Esta etapa foi realizada entre os meses de junho e julho.

8.2.7 Dados referentes à produção industrial

Com o propósito de serem feitas correlações entre os dados de produção e os resultados de caracterização dos concentrados, foram fornecidos pela Fosfertil os dados da produção de ácido fosfórico do ano de 2001. Estas informações foram correlacionadas de forma a avaliar eventuais diferenças de comportamento no processo em função de características físicas e/ou químicas do concentrado alimentado. Esta etapa foi efetuada entre os meses de agosto e setembro sendo que parcela dos gráficos e tabelas efetuados são apresentados em anexo.

Foram considerados apenas os resultados referentes ao reator monocuba, tendo em vista que os resultados do processamento neste reator são mais correlacionáveis com as características da amostra que no sistema “diplo” (dois reatores em série, com o objetivo de minimizar a interferência de características da “rocha fosfática” no processo de fabricação de ácido fosfórico).

8.2.8 Catodoluminescência

Com o auxílio do Prof. Dr. Ian McReath, do Laboratório de Óptica do Instituto de Geociências da USP, foram coletadas cerca de 50 imagens de catodoluminescência de cada um dos quatro concentrados estudados.

As imagens foram obtidas mediante sistema de CL marca Rellion, acoplado a microscópio petrográfico Olympus BX-40 com câmara digital, possibilitando a obtenção de imagens coloridas de CL. As imagens foram coletadas entre os meses de março e abril. Verificou-se posteriormente que estas imagens apresentavam distintas condições de brilho e contraste, por vezes com saturação de cor, características estas que dificultariam sobremaneira uma avaliação adequada das distintas fases de apatita.

Optou-se, portanto, pela realização de uma nova coleta de imagens de CL, desta vez acoplada a um microscópio eletrônico de varredura e com melhores condições na aquisição das imagens para posterior individualização das fases de apatita.

Esta atividade, bem como a quantificação das fases de apatita, foi efetuada no período entre os meses de setembro e outubro.

8.2.8.1 Análise de imagens

A contagem de grãos é uma metodologia morosa e tediosa e, por causa da subjetividade da técnica e quantidade de informações geradas, seus dados são comumente de estatística pobre (Lastra; Petruk; Wilson, 1998).

Com o advento do computador, sistemas automáticos de obtenção de imagens e de tratamento de dados (análise de imagens) permitem a análise de milhares de partículas, obtendo-se melhor estatística em dados quantitativos; as imagens obtidas precisam, no entanto, produzir diferenças suficientes entre os minerais da amostra (contraste, brilho, cor, etc) para permitir a discriminação destes em distintas imagens binárias (Lastra et al, op. cit.).

Medidas por análise de imagens em imagens de catodoluminescência (CL) foram efetuadas com o intuito de estimar a porcentagem de apatitas secundárias nos concentrados de apatitas estudados.

Inicialmente foram avaliadas tanto as técnicas de CL por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em face da maior estabilidade das condições de coleta no MEV, menor dano a amostra pelo feixe de elétrons e melhores condições de discriminação, optou-se por utilizar unicamente imagens de CL ao MEV.

O procedimento adotado consistiu na coleta de pares de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e CL; inicialmente na imagem de BSE foi discriminada a apatita e, posteriormente, na imagem de CL as distintas fases deste mineral.

Foram coletados vinte pares de imagens BSE e CL de cada amostra. Os campos de amostragem foram obtidos através de deslocamentos uniformes seguindo trajetórias lineares, procurando representar uniformemente a amostra. Todas as imagens foram coletadas sob as mesmas condições de brilho, contraste e intensidade do feixe de elétrons.

A análise de imagens propriamente dita consistiu em determinar feições de interesse através dos níveis de tons de cinza das imagens. Cada par de imagens foi analisado seguindo o procedimento detalhado na sequência.

A primeira etapa foi a de separar a apatita dos demais minerais através de imagens de BSE (discriminação através do nível de cinza, o qual, por sua vez está relacionado ao nº atômico médio de cada fase presente na amostra). Gerou-se, então, uma imagem binária, na qual as porções correspondentes à apatita mostram valor igual a 1 e o restante da imagem valor nulo. A segunda etapa foi a de discriminar a apatita primária com resposta positiva por catodoluminescência, também através de tons de cinza. Da mesma forma foi gerada uma imagem binária referente às áreas com resposta positiva por CL (Foto 5).

Os níveis de cinza para a discriminação das imagens binárias (BSE e CL) foram definidos visualmente, imagem por imagem, pelo orientando e pela doutoranda Maria de Lourdes Blanc Lorenzi, que utilizou o mesmo método em seu projeto. Desta forma, empregando-se operações booleanas entre as imagens binárias 1 e 2 pode-se definir novas imagens binárias referentes à apatita primária e secundária (Tabela 2 e Foto 6):

Tabela 2 - Operações booleanas para diferenciação entre apatitas primária e secundária

Fase	Operação booleana	Imagem binária 1 (BSE)	Imagem binária 2 (CL)
Apatita primária	1 e 1	1	1
Apatita secundária	1 e 0	1	0
Outras fases	..	0	0



Foto 5 – Par de imagens de CMT 13/10/01. A imagem da esquerda foi detectada por elétrons retroespalhados (BSE) enquanto a da direita foi detectada por catodoluminescência.



Foto 6 – Imagens binárias de apatita primária e secundária após processamento do par de imagens de BSE e CL (foto 5).

9 Resultados obtidos

Os resultados obtidos são apresentados, a seguir, as tabelas e figuras relativas a:

- Análise das informações do processo químico no decorrer de 2001;
- composição química das amostras estudadas;
- resultados de classificação granulométrica com análise química dos produtos obtidos, passante e retido em 0,044 mm (325 malhas);
- composição mineralógica e partição dos principais óxidos contaminantes dos concentrados de apatita;
- difratogramas comparativos entre os concentrados estudados;
- parâmetros de estrutura cristalina da apatita;
- porcentagem de apatita secundária por catodoluminescência e análise de imagens.

9.1 Amostras estudadas

O concentrado de apatita utilizado no processo químico conta com importante participação da mina de Tapira, fonte de aproximadamente 85 a 90% do concentrado alimentado da usina (tabela 3). A lama CMT refere-se ao concentrado de Tapira transportado via mineroduto e concentrado CMT ao produto de Tapira estocado em pilha pulmão; os finos correspondem à fração passante da lama CMT no espessador. Apenas o concentrado CMC é proveniente da mina de Catalão. A localização destes produtos na unidade de recepção dos concentrados e preparação da lama a ser alimentada no processo químico são apresentadas na figura 3; já as proporções destes produtos para os dias de amostragem considerados estão expostas na tabela 3.

Tabela 3 – Composições das rochas processadas (concentrados estudados em negrito)

DATA	COMPOSIÇÃO DA ROCHA PROCESSADA				
	LAMA CMT	BATCH	CMT	CMC	FINOS
13/out	78,5%	3708	12,7%	7,0%	1,8%
21/out	80,4%	3711	11,6%	5,0%	3,0%
22/out	80,2%	3711	12,7%	3,7%	3,4%
23/out	77,5%	3712	16,5%	3,0%	3,0%

As informações relativas ao processamento químico para estes dias referentes são apresentadas nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Processamento químico das amostras estudadas

DATA	P ₂ O ₅		Eficiências do processo (%)				Eficiências de processo X taxa de alimentação (m ³ /h)				P ₂ O ₅ Inatac.	Lama	Filtração
	inatac.	insol.	ataque	filtrag.	quím.	indus.	ataque	quím.	indus.	filtrag.	X taxa alim.	(m ³ /h)	(t/h.m ²)
13/10/01	0,50	0,86	96,12	96,89	93,14	91,56	46,86	45,40	44,64	47,24	0,17	48,75	4,50
21/10/01	0,48	0,81	96,37	96,96	93,44	92,59	48,96	47,47	47,04	49,26	0,17	50,80	4,63
22/10/01	0,47	1,03	95,43	96,99	92,56	90,93	47,72	46,28	45,47	48,49	0,28	50,00	4,63
23/10/01	0,51	0,90	95,97	96,87	92,96	91,38	46,35	44,90	44,14	46,79	0,19	48,30	3,91

Tabela 5 – Características químicas das lamas dos dias estudados

	Teores (%)					Relação CaO/P ₂ O ₅
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
Lama da alimentação						
13/10/01	35,25	50,88	0,48	1,34	0,25	1,44
21/10/01	35,20	50,54	-	1,27	-	1,44
22/10/01	35,47	50,57	-	1,39	-	1,43
23/10/01	35,39	50,63	-	1,13	-	1,43
Lama CMT						
13/10/01	35,27	50,58	0,46	1,25	0,14	1,43
21/10/01	35,42	51,24	0,48	1,23	0,11	1,45
22/10/01	35,42	51,24	0,48	1,23	0,11	1,45
23/10/01	35,29	51,18	0,41	1,04	0,10	1,45
Lama CMC						
13/10/01	37,40	49,89	0,37	2,47	0,45	1,33
21/10/01	-	-	-	-	-	-
22/10/01	-	-	-	-	-	-
23/10/01	38,92	49,12	0,34	2,43	0,55	1,26

9.2 Análise das informações do processo químico no decorrer de 2001

Uma análise inicial das informações do processamento químico no que se refere aos resultados obtidos e sua variabilidade possibilitou uma subdivisão da operação relativa ao ano de 2001 em 4 períodos (tabela 6):

- período 1: de 1º de janeiro a 21 de abril. Em média este período mostra os piores resultados e as maiores variações de processo (ver tabela 6).
- período 2: de 22 de abril a 16 de agosto. Segundo pior período em termos de resultados médios e variabilidade do processo.
- período 3: de 17 de agosto a 11 de outubro. Segundo melhor período em termos de resultados médios e variabilidade do processo.
- período 4: de 12 de outubro a 31 de dezembro. Período com melhores resultados e menor variabilidade do processo.

Tabela 6 – Sumário dos principais parâmetros operacionais do processo químico

	P ₂ O ₅		Eficiências do processo (%)				Eficiências de processo X taxa de alimentação (m ³ /h)				P ₂ O ₅ Inatac. X taxa alim.	Lama (m ³ /h)	Filtração (t/h.m ²)
	inatac.	insol.	ataque	filtrag.	quím.	indus.	ataque	quím.	indus.	filtrag.			
Período 1													
média	0,63	1,07	95,23	96,18	91,60	89,80	55,38	53,26	52,22	55,94	0,37	58,17	4,27
desvio padrão	0,37	0,37	1,61	1,10	2,08	1,94	2,73	2,67	2,59	2,87	0,23	3,01	0,50
Período 2													
média	0,58	1,03	95,44	96,95	92,53	90,76	50,48	48,01	48,01	51,28	0,31	52,90	4,50
desvio padrão	0,23	0,24	1,08	0,95	1,66	1,79	1,66	1,73	1,77	1,77	0,12	1,77	0,35
Período 3													
média	0,38	0,84	96,28	97,14	93,52	91,94	50,70	49,26	48,42	51,17	0,20	52,67	4,47
desvio padrão	0,16	0,15	0,71	0,87	1,02	1,10	2,78	2,82	2,77	2,98	0,09	2,94	0,31
Período 4													
média	0,35	0,80	96,44	97,19	93,73	92,18	48,72	47,35	46,57	49,10	0,18	50,52	4,27
desvio padrão	0,08	0,08	0,36	0,41	0,54	0,59	1,86	1,85	1,84	1,94	0,04	1,96	0,29

Nota: Dados fornecidos pela Fosfertil de Uberaba

Período 1: de 1º de janeiro a 21 de abril

Período 2: de 22 de abril a 16 de agosto

Período 3: de 17 de agosto a 11 de outubro

Período 4: de 12 de outubro a 31 de dezembro

Um fator a se destacar é que paralelamente a uma melhora dos índices de eficiência e diminuição da variabilidade do processo ao longo do ano de 2001, houve uma significativa redução da taxa de alimentação, a qual foi de 58,2 m³/h no período 1 e de 50,5 m³/h no período 4.

Os gráficos apresentados nas figuras 5 e 6 ilustram a variabilidade das eficiências químicas (eficiência de ataque X eficiência de filtragem; eficiência = rendimento ou recuperação), bem como as taxas de alimentação do processo. Pode-se claramente verificar que todas as quedas em termos de eficiência foram acompanhadas por reduções das taxas de alimentação em tentativas de se contornar os problemas de processo vivenciados.

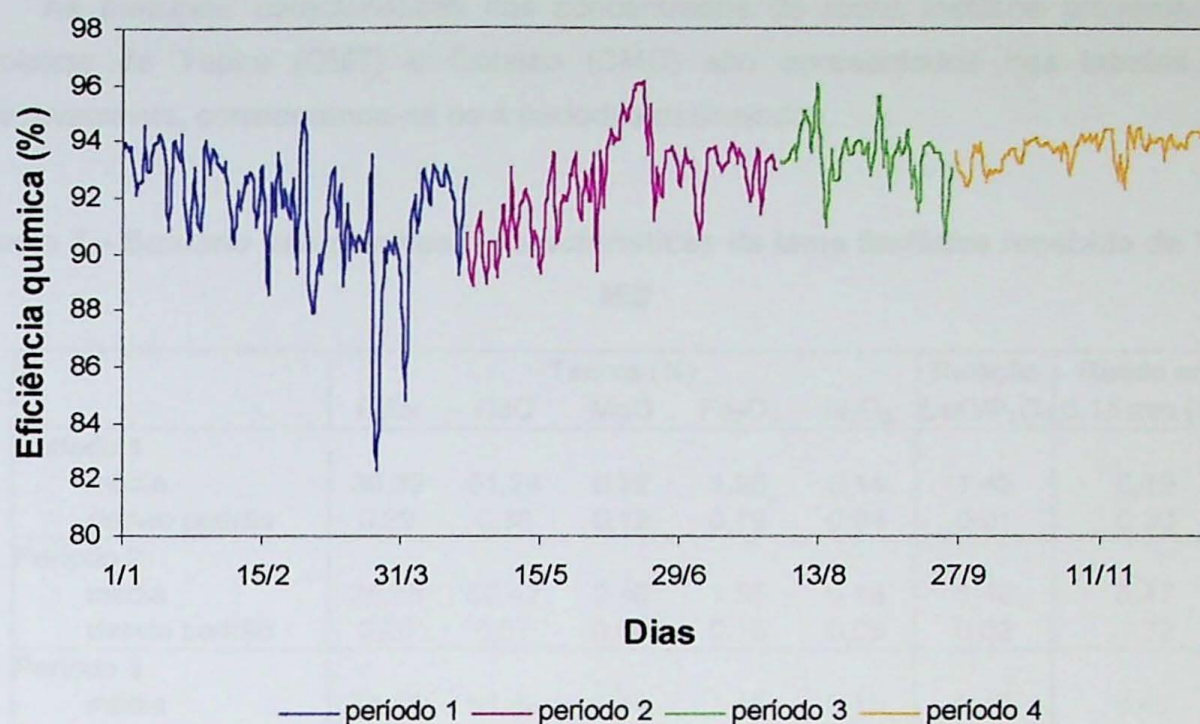


Figura 5 – Eficiência química do processo no decorrer de 2001

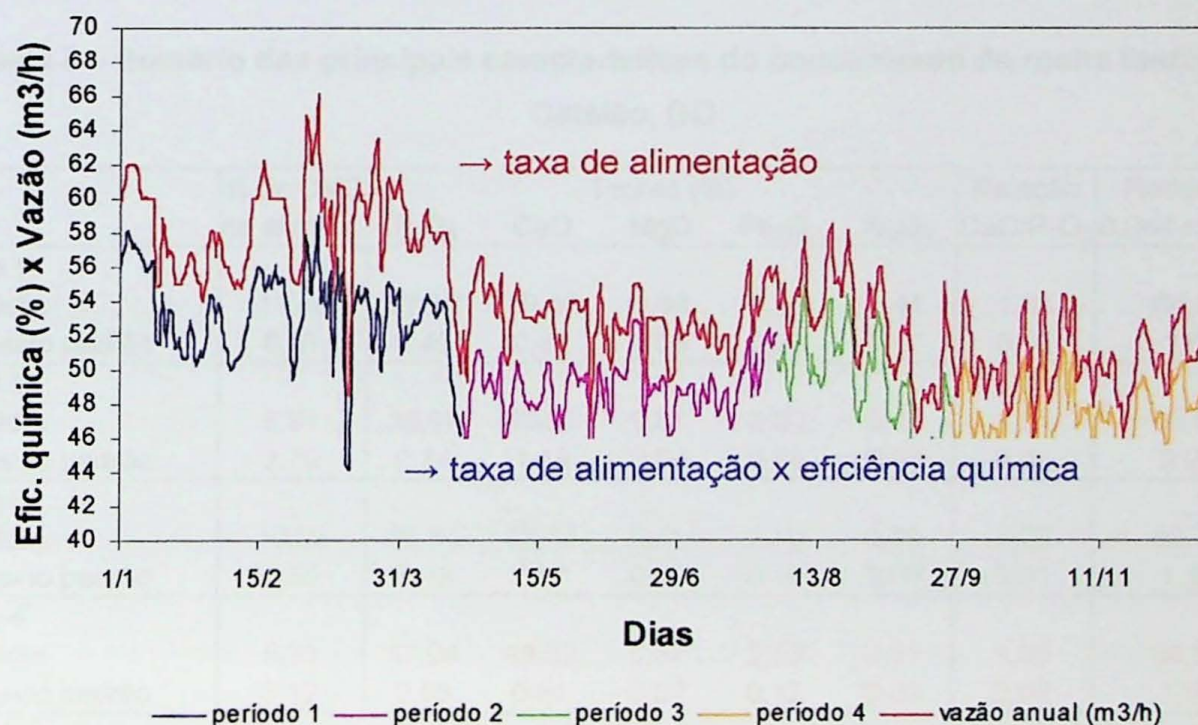


Figura 6 – Taxa de alimentação X eficiência química do processo no decorrer de 2001

As principais características dos concentrados de rocha fosfática provenientes dos complexos de Tapira (CMT) e Catalão (CMC) são apresentados nas tabelas 7 e 8, respectivamente, considerando-se os 4 períodos assinalados.

Tabela 7 – Sumário das principais características da lama fosfática recebida de Tapira, MG

	Teores (%)					Relação CaO/P ₂ O ₅	Retido em 0,15 mm (%)
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Período 1							
média	35,39	51,24	0,52	1,25	0,14	1,45	6,19
desvio padrão	0,29	0,38	0,12	0,19	0,04	0,01	0,30
Período 2							
média	35,56	50,42	0,46	1,55	0,18	1,42	5,47
desvio padrão	0,28	0,57	0,08	0,18	0,06	0,02	1,72
Período 3							
média	35,47	50,82	0,44	1,45	0,16	1,43	4,87
desvio padrão	0,31	0,29	0,05	0,21	0,04	0,02	2,10
Período 4							
média	35,36	50,58	0,50	1,30	0,14	1,43	5,97
desvio padrão	0,21	0,40	0,05	0,22	0,05	0,02	0,48

Tabela 8 – Sumário das principais características do concentrado de rocha fosfática de Catalão, GO

	% de CMC na aliment.	Teores (%)					Relação CaO/P ₂ O ₅	Retido em 0,044 mm (%)
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Período 1								
média	11,35	37,10	49,40	0,38	2,25	0,41	1,33	84,90
desvio padrão	6,51	0,45	0,82	0,06	0,20	0,07	0,02	1,83
Período 2								
média	6,81	36,99	49,51	0,37	2,50	0,46	1,34	85,90
desvio padrão	3,79	0,74	1,48	0,04	0,25	0,09	0,02	2,20
Período 3								
média	10,03	36,84	48,77	0,41	2,52	0,49	1,32	85,77
desvio padrão	3,65	0,49	0,87	0,09	0,18	0,08	0,01	1,35
Período 4								
média	5,26	37,24	49,52	0,37	2,53	0,51	1,33	86,30
desvio padrão	3,12	0,63	0,61	0,02	0,12	0,09	0,02	1,39

Uma comparação entre as características dos concentrados processados evidencia que as magnitudes de variações de teores para os 4 períodos citados são bem semelhantes entre si.

O único aspecto a se destacar é uma relação CaO/P₂O₅ e teor de MgO (valores médios) ligeiramente superiores para o concentrado CMT do período 1, aliado a um teor de Fe₂O₃ algo inferior aos demais períodos considerados.

Uma análise mais detalhada entre as características da lama alimentada no processo (concentrados CMT + CMC) e os resultados diários de eficiência de ataque do processo químico no ano de 2001 são apresentados nas figuras 7 a 10, considerando, respectivamente, a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e os teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO da lama processada.

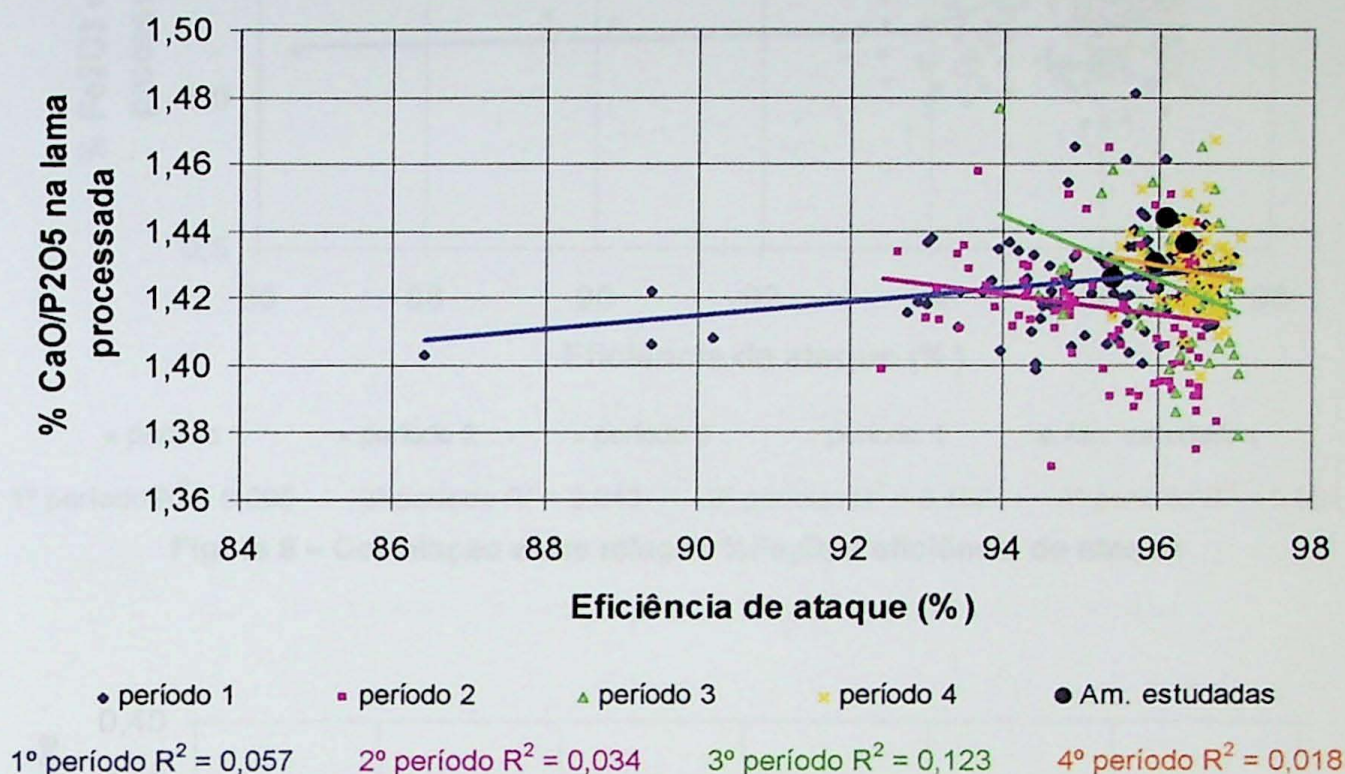
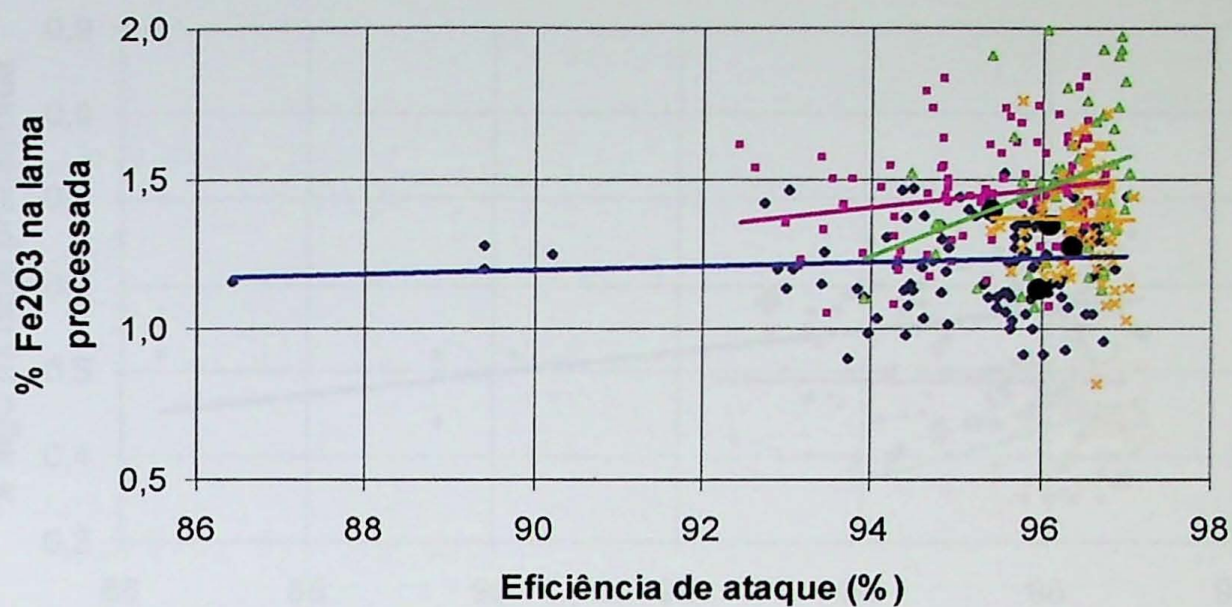


Figura 7 – Correlação entre relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e eficiência de ataque

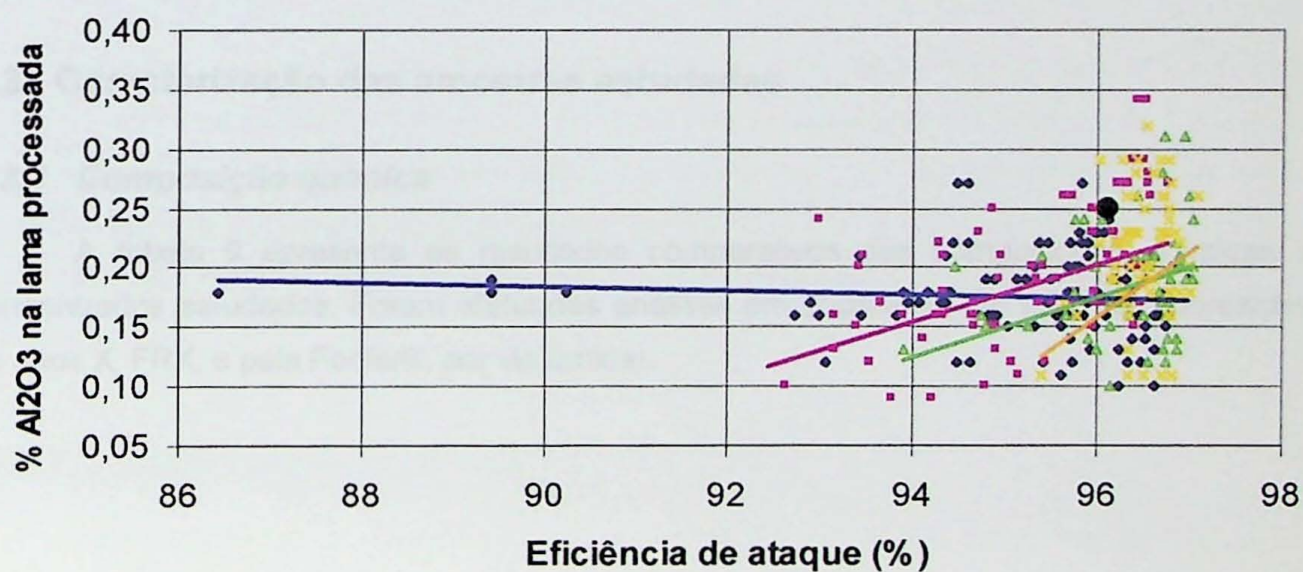
Para todos os gráficos elaborados, nota-se elevada dispersão de valores, com coeficientes de correlação (R^2) raramente ultrapassando valores de 0,1. Comportamentos idênticos são assinalados quando comparadas estas mesmas características com as eficiências químicas (ataque x filtragem) e industrial.

Independentemente dos baixos valores de correlação obtidos, observam-se tendências dos melhores resultados estarem associados ao decréscimo da relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (figura 7) e incremento nos teores de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO (figuras 8 a 10).



1º período $R^2 = 0,005$ 2º período $R^2 = 0,040$ 3º período $R^2 = 0,102$ 4º período $R^2 < 0,001$

Figura 8 – Correlação entre relação %Fe₂O₃ e eficiência de ataque



1º período $R^2 = 0,007$ 2º período $R^2 = 0,161$ 3º período $R^2 = 0,113$ 4º período $R^2 = 0,050$

Figura 9 – Correlação entre relação %Al₂O₃ e eficiência de ataque

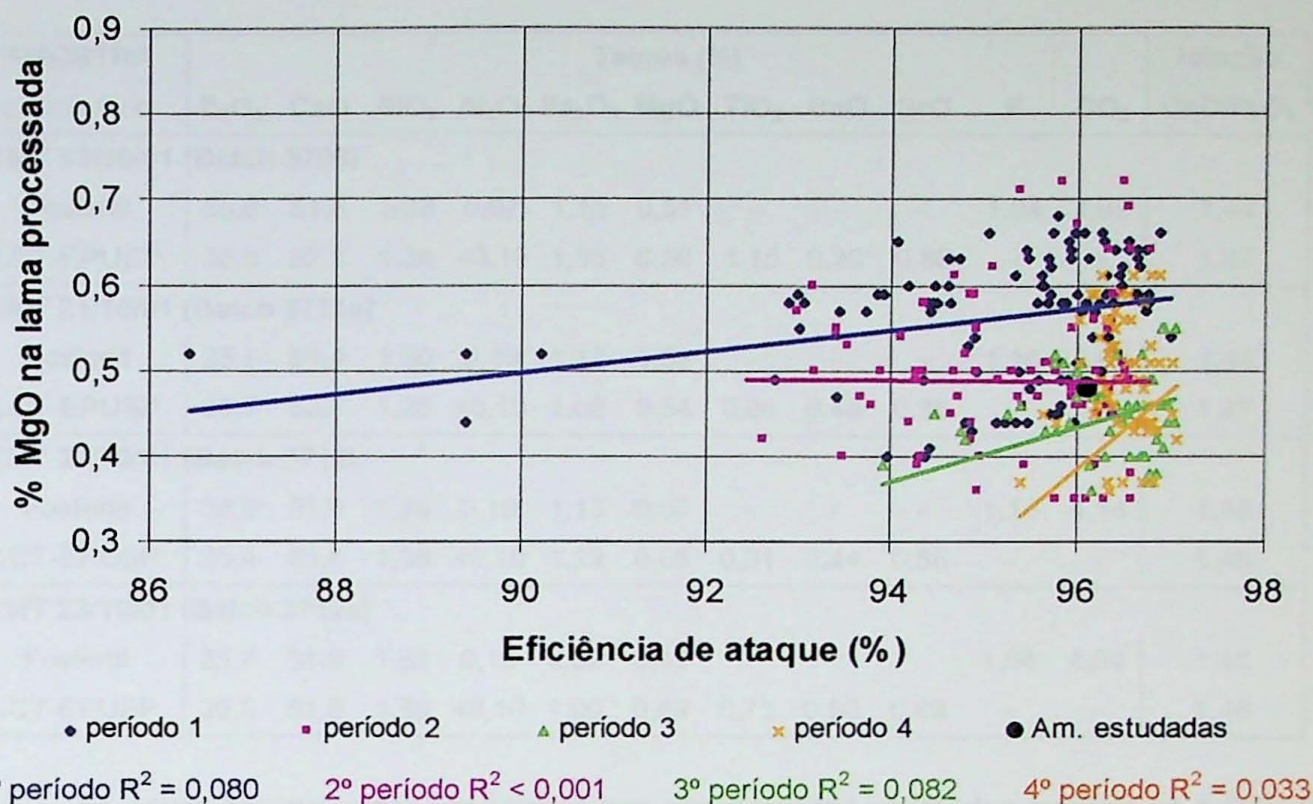


Figura 10 – Correlação entre relação %MgO e eficiência de ataque

9.3 Caracterização das amostras estudadas

9.3.1 Composição química

A tabela 9 apresenta os resultados comparativos das composições químicas dos concentrados estudados. Foram efetuadas análises em duplicatas (no LCT por fluorescência de raios X, FRX, e pela Fosfertil, por via úmida).

Tabela 9 – Composição química das amostras estudadas, análises Fosfertil e LCT

AMOSTRA	Teores (%)											relação
Laboratório	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO	SrO	F	CO ₂	CaO/P ₂ O ₅
CMT 13/10/01 (Batch 3708)												
Fosfertil	35,8	51,6	1,93	0,07	1,15	0,51	-	-	-	1,04	3,68	1,44
LCT-EPUSP	35,8	52,5	1,34	<0,10	1,36	0,50	1,15	0,30	0,86	-	-	1,47
CMT 21/10/01 (Batch 3711a)												
Fosfertil	35,7	51,4	1,30	0,10	1,12	0,58	-	-	-	1,16	3,84	1,44
LCT-EPUSP	35,7	52,4	1,28	<0,10	1,09	0,54	0,81	0,48	0,88	-	-	1,47
CMT 22/10/01 (Batch 3712)												
Fosfertil	35,8	51,3	1,24	0,10	1,13	0,57	-	-	-	1,15	4,14	1,43
LCT-EPUSP	35,4	51,6	1,36	<0,10	1,29	0,55	0,91	0,44	0,86	-	-	1,46
CMT 23/10/01 (Batch 3712a)												
Fosfertil	35,7	51,8	1,61	0,10	0,99	0,49	-	-		1,04	4,04	1,45
LCT-EPUSP	35,5	51,8	1,39	<0,10	1,00	0,49	0,73	0,50	0,89	-	-	1,46

As principais impurezas associadas aos concentrados estudados referem-se à SiO₂ (1,2 a 1,4% por FRX), Fe₂O₃ (1,0 a 1,4% por FRX), TiO₂ (0,7 a 1,2%), MgO (cerca de 0,5%) e BaO (de 0,3 a 0,5%).

Comparando-se os dois métodos, percebe-se uma tendência dos resultados dos teores de SiO₂ serem maiores e com maior variação nas análises por via úmida (de 1,93 a 1,24% contra de 1,39 a 1,28% na fluorescência. Os teores de CaO por FRX (CaO total) tendem a mostrar valores algo superiores aos da via úmida, fato que pode estar relacionado ao tipo de abertura empregado. Para os demais óxidos analisados, as variações foram pouco significativas.

9.3.2 Análises granulométricas

Os resultados de classificação granulométrica em 0,044 mm para os concentrados estudados são muito semelhantes, com porcentagens da fração retida em 0,044 mm variando entre 67,6 e 63,5% (tabelas 10 a 13). Tem-se um claro comportamento dos teores de P₂O₅ e CaO serem maiores nas frações retidas, enquanto a dos teores dos demais óxidos serem mais elevados nas frações passantes.

Tabela 10 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 13/10/01

Fração (mm)	% em massa	Teores (%)								relação CaO/P ₂ O ₅	Distribuição no ensaio (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO
+0,044	63,5	36,4	53,1	1,09	0,07	0,99	0,36	0,94	0,24	1,46	65,3	64,3	51,5	45,0	48,1	45,1	53,2
-0,044	36,5	33,6	51,1	1,79	0,15	1,86	0,76	1,44	0,49	1,52	34,7	35,7	48,5	55,0	51,9	54,9	46,8
total calcul.	100,0	35,4	52,3	1,34	0,10	1,31	0,51	1,13	0,33	1,48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
total dosado	100,0	35,8	52,5	1,34	<0,10	1,36	0,50	1,15	0,30	1,47							

Tabela 11 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 21/10/01

Fração (mm)	% em massa	Teores (%)								relação CaO/P ₂ O ₅	Distribuição no ensaio (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO
+0,044	65,5	36,5	52,8	1,00	0,02	0,81	0,39	0,63	0,36	1,45	67,2	66,6	46,8	43,4	44,8	45,1	52,4
-0,044	34,5	33,7	50,3	2,15	0,20	2,00	0,91	1,46	0,62	1,49	32,8	33,4	53,2	56,6	55,2	54,9	47,6
total calcul.	100,0	35,5	51,9	1,40	0,08	1,22	0,57	0,92	0,45	1,46	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
total dosado	100,0	35,7	52,4	1,28	<0,10	1,09	0,54	0,81	0,48	1,47							

Tabela 12 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 22/10/01

Fração (mm)	% em massa	Teores (%)								relação CaO/P ₂ O ₅	Distribuição no ensaio (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO
+0,044	64,2	36,7	52,9	0,93	0,02	0,79	0,37	0,66	0,34	1,44	67,1	66,0	44,5	41,6	43,7	45,9	54,5
-0,044	35,8	32,3	49,0	2,09	0,21	2,00	0,85	1,39	0,51	1,51	32,9	34,0	55,5	58,4	56,3	54,1	45,5
total calcul.	100,0	35,1	51,5	1,34	0,09	1,23	0,54	0,92	0,40	1,47	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
total dosado		35,4	51,6	1,36	<0,10	1,29	0,55	0,91	0,44	1,46							

Tabela 13 – Resultados de peneiramento em 0,044mm, amostra CMT 23/10/01

Fração (mm)	% em massa	Teores (%)								relação CaO/P ₂ O ₅	Distribuição no ensaio (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO		P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO
+0,044	67,6	36,7	53,4	0,96	0,02	0,73	0,38	0,54	0,40	1,46	70,0	68,8	50,4	47,2	46,1	47,1	46,6
-0,044	32,4	32,7	50,5	1,97	0,05	1,77	0,89	1,28	0,67	1,55	30,0	31,2	49,6	52,8	53,9	52,9	53,4
total calculado	100,0	35,4	52,5	1,29	0,03	1,07	0,54	0,78	0,49	1,48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
total dosado		35,5	51,8	1,39	<0,10	1,00	0,49	0,73	0,50	1,46							

9.3.3 Composição mineralógica e partição dos principais óxidos contaminantes

Os resultados de análises mineralógicas das amostras estudadas são apresentados nas tabelas 14 a 17 e uma comparação entre os difratogramas destas na figura 11.

Na comparação das composições mineralógicas dos concentrados estudados, nota-se uma grande semelhança entre os resultados, com a apatita variando de 84 a 87% em peso, a dolomita com 0,5%, a calcita entre 7,6 e 9,6%, os óxidos de ferro entre 0,9 e 1,2%, e os demais minerais (barita, mica, diopsídio, quartzo, perovskita, schorlomita, anatásio e ilmenita, dentre outros) com conteúdos inferiores a 1%. As micas e o diopsídio correspondem às principais

fases portadoras de MgO, os óxidos de ferro como maiores responsáveis pela presença de Fe_2O_3 e o anatásio como maior fonte de TiO_2 .

Tabela 14 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 13/10/01

Mineral	Composição mineralógica (%)			Partição dos principais contaminantes (%)		
	+0,044 mm	-0,044 mm	Total	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
% em peso	63,5	36,5	100,0			
% apatita	87	82	85			
% calcita	8,2	11,4	9,4			
% dolomita	0,7	0,0	0,5	32		
% barita	tr	0,1	tr			
% mica	0,6	1,4	0,9	61	6	
% diopsídio	0,1	0,2	0,1	7		
% quartzo	0,8	1,1	0,9			
% óxidos de ferro		1,8	1,2		88	
% perovskita	0,3	0,5	0,4			20
% schorlomita	0,2	0,2	0,2		4	2
% anatásio	0,7	1,1	0,8			75
% ilmenita	tr	0,1	tr		2	3
% menores	Tr	Tr	Tr			
Total	100	100	100	100	100	100
% de P_2O_5 total sob forma apatita	99,9	99,8	99,9			

minerais menores = zirconita, zirconolita, titanita, gorceixita.

Tabela 15 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 21/10/01

Mineral	Composição mineralógica (%)			Partição dos principais contaminantes (%)		
	+0,044 mm	-0,044 mm	Total	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
% em peso	65,5	34,5	100,0			
% apatita	88	85	87			
% calcita	7,7	7,1	7,5			
% dolomita	0,8	0,0	0,5	37		
% barita	0,2	0,5	0,3			
% mica	0,1	2,0	0,8	56	6	
% diopsídio	0,1	0,2	0,1	7		
% quartzo	0,9	1,3	1,1			
% óxidos de ferro	0,8	1,9	1,2		92	
% perovskita	0,2	0,3	0,3			16
% schorlomita						
% anatásio	0,5	1,2	0,7			81
% ilmenita		0,1			2	3
% menores	Tr	Tr	Tr			
Total	100	100	100	100	100	100
% de P_2O_5 total sob forma apatita	99,8	99,6	99,7			

minerais menores = zirconita, zirconolita, titanita, gorceixita.

Tabela 16 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 22/10/01

Mineral	Composição mineralógica (%)			Partição dos principais contaminantes (%)		
	+0,044 mm	-0,044 mm	Total	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
% em peso	64,2	35,8	100,0			
% apatita	88	81	86			
% calcita	7,4	10,8	8,6			
% dolomita	0,7	0,0	0,5	28		
% barita	0,0	0,3	0,1			
% mica	0,1	2,0	0,8	50	6	
% diopsídio	0,3	0,6	0,4	22		
% quartzo	0,8	1,2	1,0			
% óxidos de ferro	0,8	2,0	1,2		94	
% perovskita	0,5	0,9	0,6			41
% schorlomita						
% anatásio	0,4	0,9	0,5			59
% ilmenita						
% menores	Tr	Tr	Tr			
Total	100	100	100	100	100	100
% de P ₂ O ₅ total sob forma apatita	99,5	99,3	99,5			

minerais menores = zirconita, zirconolita, titanita, gorceixita

Tabela 17 – Resultados de análise mineralógica e partição dos principais contaminantes, amostra CMT 23/10/01

Mineral	Composição mineralógica (%)			Partição dos principais contaminantes (%)		
	+0,044 mm	-0,044 mm	Total	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
% em peso	67,6	32,4	100,0			
% apatita	88	78	84			
% calcita	8,2	12,6	9,6			
% dolomita	0,8	0,0	0,5	21		
% barita	0,2	0,4	0,3			
% mica	0,2	0,5	0,3	15	2	
% diopsídio	0,3	2,9	1,1	54		
% quartzo	0,9	1,7	1,1			
% óxidos de ferro	0,6	1,7	0,9		83	
% perovskita	0,3	0,8	0,4			33
% schorlomita	0,0	0,0	0,0			
% anatásio	0,2	0,6	0,3			41
% ilmenita	0,3	0,3	0,3		15	26
% menores	Tr	Tr	Tr			
Total	100	100	100	100	100	100
% de P ₂ O ₅ total sob forma apatita	99,7	99,4	99,6			

minerais menores = zirconita, zirconolita, titanita, gorceixita



Figura 11 – Difrátogramas comparativos dos concentrados de apatita estudados

9.3.4 Parâmetros de cela unitária

A apatita (grupo espacial P 63/m) nos concentrados estudados apresenta parâmetros de cela praticamente idênticos, com variação de $\pm 0,001$, conforme exposto na tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros de cela unitária da apatita nas amostras estudadas

AMOSTRA	a [Å]	b [Å]	c [Å]	alpha[°]	beta[°]	gamma[°]	relação c/a
CMT 13/10/01	9,4010	9,4010	6,8861	90	90	120	0,7325
CMT 21/10/01	9,4050	9,4050	6,8867	90	90	120	0,7322
CMT 22/10/01	9,4031	9,4031	6,8956	90	90	120	0,7333
CMT 23/10/01	9,4036	9,4036	6,8902	90	90	120	0,7327

Nota: Refinamento de parâmetros através do software Rietveld Plus

9.3.5 Análise de imagens por catodoluminescência

Por esta metodologia, os concentrados estudados apresentam distintas proporções quanto ao conteúdo de apatitas primárias e secundárias, contradizendo os resultados de refinamento de parâmetros de cela unitária.

Tabela 19 – Resultados de quantificação de fases de apatita através de catodoluminescência e análise de imagens

Amostra	apatita primária (%)	apatita secundária (%)
CMT 13/10/01	57	43
CMT 21/10/01	75	25
CMT 22/10/01	62	38
CMT 23/10/01	68	32

A fase secundária representa de 25 a 43%, estando os menores valores associados à amostra do dia 21/10/01 e os maiores ao dia 13/10/01.

10 Interpretação e discussão dos resultados

Ao se analisar os resultados de caracterização dos concentrados de apatita estudados, percebe-se a grande semelhança entre estes.

Os resultados de refinamento de cela unitária mostram um valor médio da relação *c/a* da apatita de cada concentrado. Os resultados foram semelhantes entre as amostras estudadas (diferenças de $\pm 0,001$). Por este método seria de se esperar que diferenças nos conteúdos da apatita secundária entre as amostras seriam percebidas através da relação *c/a* (pequenas mudanças estruturais com as substituições iônicas), fato este não verificado.

Apenas os dados de análise de imagem por catodoluminescência mostraram uma certa diferença entre os concentrados (25 a 42% de apatita secundária). Segundo Murray e Oreskes (1997 *apud* Toledo, 1999), a eficácia da catodoluminescência como ferramenta de reconhecimento e caracterização pode ser prejudicada, pois a orientação cristalográfica dos cristais e o envelhecimento da luminescência podem causar variações nas cores, intensidades e espectros de CL. Outros eventuais motivos seriam as pequenas diferenças de concentração dos ETR ativadores na apatita primária, bem como a análise prévia destas amostras em catodoluminescência por microscopia óptica (envelhecimento?).

11 Conclusões

Os estudos de caracterização dos concentrados de apatita fornecidos pela Fosfertil com diferentes repostas no processo de fabricação de ácido fosfórico mostraram características semelhantes quanto à composição mineralógica, teor de contaminantes e parâmetros de cela unitária da apatita.

Ao se observar este conjunto de amostras estudadas com os dados de produção de 2001, percebe-se que este conjunto é muito pouco expressivo; para poderem ser feitas conclusões sobre as implicações das características dos concentrados frente à produção de ácido fosfórico, mostra-se necessário um número significativamente maior de amostras e que estas representem o todo do material alimentado no processo químico (concentrados CMT + CMC).

Contudo, analisando-se os dados de produção de 2001, pôde-se perceber que o acréscimo sutil de determinados elementos contaminantes (Fe, Al e Mg) implica em melhor eficiência industrial.

Apesar de não ter sido possível uma correlação entre as amostras e as respostas de produção, fica como resultado deste estudo a caracterização dos materiais analisados e a sistematização do procedimento para tentar entender as implicações das características dos concentrados de apatita frente ao processo de fabricação de ácido fosfórico, através de uma revisão detalhada sobre as implicações da presença de contaminantes, caracterização mineralógica detalhada com partição dos principais óxidos contaminantes e definição de propriedades da apatita (parâmetros de cela unitária e comportamento em relação à catodoluminescência), além da análise dos dados de produção do ano de 2001.

A aplicação desta metodologia em um número maior de amostras, aliada a um maior detalhamento dos elementos químicos traços associados aos concentrados (ETR, Mn e outros) deve fornecer respostas para uma melhor compreensão dos efeitos das características mineralógicas sobre o processo, auxiliando na otimização deste.

12 Referências bibliográficas

- BARROS, L. A. F. (1997) *Flotação da apatita da jazida de Tapira, MG*. São Paulo, 106 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BORN, H.; KAHN, H. (1990) Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimentos fosfáticos. *V encontro nacional de rocha fosfática. IBRAFOS*. São Paulo. p. 213 - 233.
- BORN, H.; LENHARO, S. L.; KAHN, H. (1996) Technological characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits. *Trans. Inst. Min. Metall.*, sect. B, IMM. V.B101-50, p. B117-126.
- BONEL, G.; MONTEL, G. (1964) Sur une nouvelle apatite carbonatée synthétique. *C. - R. Acad. Sci., Paris*, 258. 923-926.
- CENTRAL CHEMICAL CONSULTING (2002) <http://www.chem.com.au/products.htm>
- DEER, W. A.; ZUSSMAN, J. & HOWIE, R. A. (1962) *Rock-forming minerals*, vol. 5: non silicates. Longman, London.
- FERRARI, V. C. (2000) *Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços alcalino-carbonatíticos de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG)*. São Paulo, 208 p. Tese (doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- FOSFERTIL (2002) <http://www.fosfertil-ultrafertil.com.br/>
- GÖTZE, J. (2000) *Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy*. Freiberg Forschungshefte : C; 485 : Geowissenschaften. 128 p.
- KAHN, H. (1999) *Caracterização de matérias primas minerais associadas a complexos alcalino-carbonatíticos*. São Paulo, 216 p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- KLEIN, C.; HURLBUT, JR, C. S. (1993) *Manual of Mineralogy*. John Wiley & Sons, Inc. 21st edition/ after J. D. DANA. 681 p.
- LASTRA, R.; PETRUK, W.; WILSON, J. (1998) *Image-analysis techniques and applications to mineral processing*. In: *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, Ontario, 1998, p. 327-366 (Short Course Series, V. 27)
- LE GEROS R. Z.; LE GEROS J. P. (1984) Phosphate minerals in human tissues. In *Phosphate minerals* Nriagu J. O. and Moore P. B. eds (Berlin: Springer-Verlag,), 351-85.

- LENHARO, S. L. R. (1994) *Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato*. São Paulo, 196 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- McCLELLAN, G. & LEHR, J. R. (1969) *Crystal chemical investigation of natural apatites*. Am. Min., 54, p. 1374-1391.
- McCLELLAN, G. (1980) *Mineralogy of carbonate fluorapatites*. J. Geol. Soc., London, 137, p. 675-681.
- MCCONNELL, D. (1973) *Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences*. New York: Springer-Verlag. 111 p.
- MONTEL, G. (1968) *Conceptions nouvelles sur la physico – chimie des phosphates de structure apatitique*. In: Colloque Intern. Sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p. 1693-1700.
- NATHAN, Y. (1984) *The mineralogy and geochemistry of phosphorites*. Reference 6, 275-91.
- SANT'AGOSTINO, L. M., KAHN, H. (1997) *Metodologia para caracterização tecnológica de matérias primas minerais*. (Boletim Técnico da EPUSP, Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/069). 29 p.
- SANTOS, C. N. (1998) *Estudo mineralógico e micromorfológico das apatitas da jazida de Tapira (MG) – Correlação com o processo de beneficiamento*. São Paulo, 50 p. Dissertação (Monografia de Trabalho de Formatura) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SILVA, R. M. (1994) *Minerais associados as apatitas: análise de sua influência na produção de ácido fosforico e fertilizantes fosfatados*. São Paulo, 136 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SILVA, R. M. (2000) *Contribuição ao projeto de reatores de ácido fosfórico para processamento de concentrados apatíticos Brasileiros*. São Paulo, 252 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- SOUBIÈS, F.; MELFI, A. J.; AUTEFAGE, F. (1991) Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 21, n.º 1. p. 3-16.
- SOUZA, A. E. (2001) *Fosfato*. http://www.dnpm.gov.br/suma2001/FOSFATO_Revisado.doc.
- TOLEDO, M. C. M. (1999) *Mineralogia dos principais fosfatos do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico*. São Paulo, 198 p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

