

Microanalysis and analytical microscopy of materials - Brazilian Symposium on Materials Microscopy - SBPMat Brazil MRS - 3rd Brazil MRS Meeting, October 10-13, 2004, Foz do Iguaçu.

Morphological evaluation and mineral phase identification in calcined phosphate samples

Francisco, E.A.B.¹, Jesus, S.L.², Prochnow, L.I.¹, Toledo, M.C.M.³

1 - Soil and Plant Nutrition Department, ESALQ/USP, Piracicaba, SP

2 - Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera, ESALQ/USP, Piracicaba, SP

3 - Environmental and Sediment Geology Department, IGc/USP, São Paulo, SP

O fósforo tem sido um dos fatores mais limitantes na produção agrícola em solos de exploração recente, bem como nos solos há tempo utilizados e cuja fertilidade não é mantida. Tradicionalmente, o uso de fontes de fósforo de elevada solubilidade em água tem auxiliado no aumento da fertilidade desses solos proporcionando acréscimos na produtividade das culturas. No entanto, o processo de fabricação desses fertilizantes requer o uso de rochas fosfáticas com baixa quantidade de impurezas metálicas (2-4%) como ferro e alumínio (Hoare, 1980). Essa exigência tem levado as indústrias a descartarem quantidades elevadas de material fosfático que não é aproveitado no processo de acidulação para fabricação de fertilizantes de elevada solubilidade em água. Nas jazidas fosfáticas, o material apatítico primário, mediante o processo de alteração intempérica, solubiliza-se liberando íons ortofosfato que reagem com demais íons formando minerais secundários como, por exemplo, a crandallita, um fosfato de alumínio (Toledo, 1999). Esse mineral, considerado impróprio para o processo de acidulação, foi comercializado no mundo como fertilizante fosfatado para aplicação direta no solo mediante seu processamento térmico (Doak, 1965; Mason & Cox, 1969). No Brasil, alguns estudos agrônômicos foram realizados com a crandallita existente nas reservas de fosfato de Pirocaua e Trauíra, no estado do Maranhão e apresentaram resultados satisfatórios (Câmara et al., 1984; Guardani, 1987). Apesar da baixa solubilidade em água da crandallita sua solubilidade em solução de citrato neutro de amônio após o processo de calcinação é aumentada em decorrência do processo de amorfização da estrutura cristalina (Buchan, 1970; Gilkes & Palmer, 1979). O aumento da solubilidade desse mineral é bastante vantajoso do ponto de vista agrônômico por se tornar assim, uma fonte de fósforo potencialmente utilizável em condições agrícolas. A fim de verificar o efeito do processo de calcinação sobre a solubilidade, o comportamento da estrutura cristalina e a morfologia da crandallita, coletaram-se amostras da porção laterítica das jazidas fosfáticas de Catalão-GO, Juquiá-SP e Tapira-MG, submetendo-as ao aquecimento em forno tipo mufla a 300, 500, 700 e 900 °C por 2 horas. Inicialmente, as amostras foram analisadas por difratometria de raios x (DRX) para determinação das fases minerais presentes utilizando um difratômetro de raios-X Philips, anodo de cobre (CuK α 1,54Å), velocidade de varredura de 1,2° 2 θ min⁻¹, varredura de 3° a 90° 2 θ , tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40 mA. Posteriormente, as amostras foram analisadas quimicamente quanto aos teores de fósforo total e fósforo solúvel em solução de citrato neutro de amônio (CNA). Finalmente, as amostras foram observadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para definição das diferentes formas, aglutinamento e presença de poros, grau qualitativo de compactação e distribuição com identificação qualitativa de elementos químicos por Espectrometria de Energia Dispersiva (EED) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Jeol 5600 LV EDS/NORAM.. A presença da crandallita foi detectada pela difratometria de raios-x em todas as amostras coletadas associada, em função da origem geológica das jazidas estudadas, com fases ferruginosas e silicáticas. O processo de aquecimento promoveu total transformação na

estrutura cristalina dos minerais presentes nas amostras, ficando evidente a amorfização da crandallita exposta a temperaturas superiores a 500 °C (figura 1). De acordo com Gilkes & Palmer (1979), a crandallita quando submetida a temperaturas acima de 700 °C, após sua amorfização, assume nova estrutura cristalina tornando-se Whitlockita e Phosphocrystalita, o que não se constatou nas amostras avaliadas. A análise química dos teores de fósforo total e solúvel em CNA das amostras demonstrou haver incremento no teor de fósforo total após seu aquecimento, em função da perda de água do material, bem como houve incremento significativo na solubilidade do fósforo avaliada com extrator CNA. A figura 2 demonstra o aumento da solubilidade de P em relação ao teor total presente. Percebe-se que para a amostra de Tapira-MG, a solubilidade de fósforo chegou a 87 % quando aquecida a 700 °C, enquanto Juquiá-SP atingiu o máximo de solubilidade (60 %) ao redor de 500 °C de aquecimento. A amostra de Catalão-GO foi a menos favorecida, quanto a solubilidade de P, com o aquecimento, atingindo apenas 20 %. A figura 3 mostra a morfologia presente na amostra natural de Juquiá-SP, notando-se a presença da crandallita como cristais romboédricos sobre um manto ferruginoso, enquanto em Catalão-GO pode-se detectar a crandallita depositada sobre material ferruginoso e silicático (quartzo) como visualizado pelo EDS da região apontada. O tratamento térmico das amostras promoveu alterações na estrutura causando o “fendilhamento” ou ruptura de regiões antes conectadas, podendo acarretar aumento da superfície específica e conseqüente aumento da liberação de fósforo, como visto na figura 4. Na amostra de Juquiá-SP tratada termicamente é possível visualizar (figura 5) o arredondamento das formas, principalmente, nas regiões com elevada concentração de ferro (hematita), ocasionado pela fusão deste material, enclausurando a crandallita e, desta forma, concorrendo para a queda na solubilidade de P.

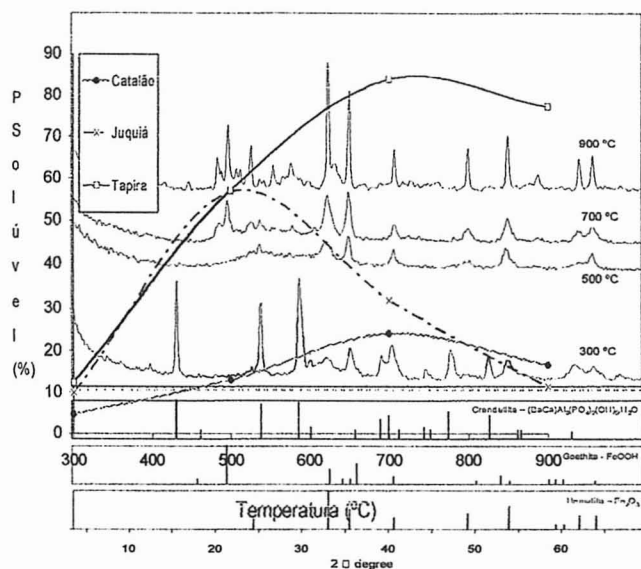


Figura 1 – Difratomogramas de raios-x da amostra de Juquiá-SP submetida ao processamento térmico.

Figura 2 – Solubilidade do fósforo em solução CNA das amostras coletadas, em função da temperatura de aquecimento.

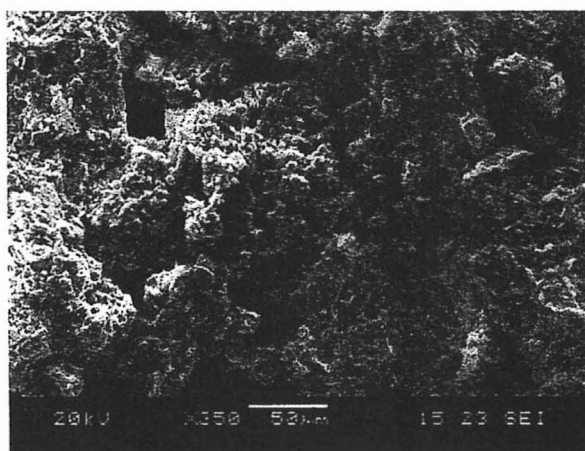


Figura 3 – Aspecto morfológico da amostra de Juquiá-SP com a presença de crandallita (cristais romboédricos) depositados sobre fase ferruginosa.

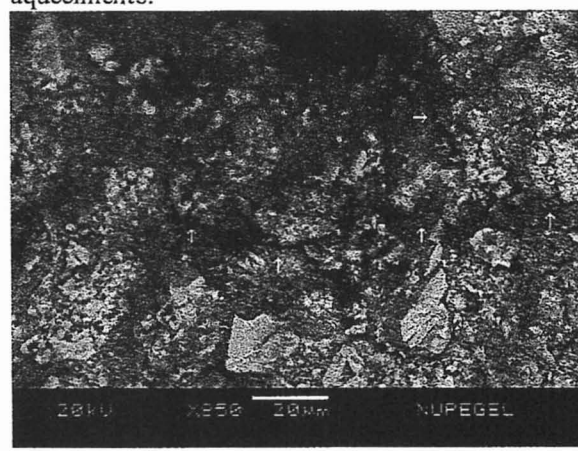


Figura 4 – Alteração estrutural (fendilhamento) ocasionada pelo tratamento térmico da amostra de Juquiá-SP.

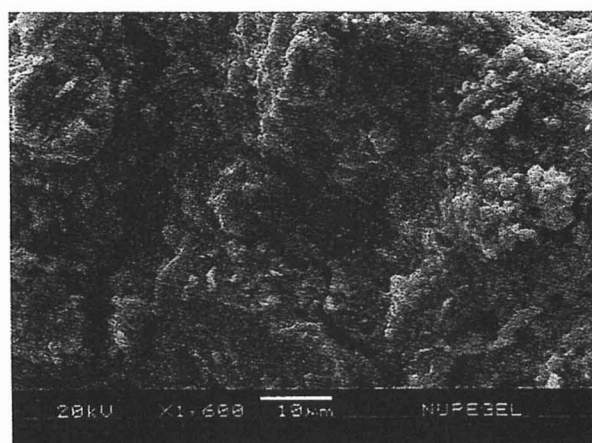


Figura 5 – Aspecto morfológico (arredondamento) alterado pelo tratamento térmico da amostra de Juquiá-SP.