

CAPÍTULO 7

Agrominerais - Fosfato

Francisco E. Lapidio Loureiro¹

Marisa Bezerra de Mello Monte²

Marisa Nascimento³

1. INTRODUÇÃO

O fósforo existe com certa abundância na natureza (é o décimo elemento mais comum): 1.050 ppm na crosta terrestre e teores médios de 8.690 ppm em carbonatitos, 650 ppm em granitos e 390 ppm em diabásios (Heinrich, 1966; Mason, 1971). Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Habitualmente, contém mais de um tipo de fosfato, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita. Quando em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico. Estes minérios podem então ser utilizados diretamente, ou após beneficiamento, na manufatura de produtos comerciais. Sua principal aplicação é na agricultura, como fertilizante.

Da mina (rochas fosfatadas) até aos produtos industriais (ácido fosfórico e seus derivados) e aos campos de cultivo (fertilizantes), o fósforo segue vários caminhos em função da tipologia do minério, da distribuição geográfica das jazidas e centros de consumo, das substâncias fabricadas, das características do parque industrial e da recuperação de subprodutos com valor comercial a que se associa e redução/eliminação de agentes causadores de impactos ambientais, nomeadamente metais pesados e elementos radioativos.

¹Geólogo/Universidade de Lisboa, Engº Geólogo-ENSG/Univ. de Nancy, D.Sc. Universidade de Lisboa, Pesquisador Emérito do CETEM/MCT.

²Engª Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

³Engª Química/UFF, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Professora da UFF.

O ciclo de suprimento do fósforo, elemento indispensável à vida porque entra na composição do núcleo das células de todos os seres vivos, inicia-se nos fosfatos naturais (a apatita é o principal), passa para o solo por solubilização, continua-se ao ser absorvido pelas plantas, entra na vida animal pela alimentação dos herbívoros e onívoros, havendo forte decaimento no seu retorno normal ao solo. Se a vegetação, natural ou de cultura, for constantemente removida (plantio - colheitas), é necessário compensar a perda de fósforo e outros oligo-elementos pela aplicação de fertilizantes. O ritmo de produção necessário para suprir de alimentos uma população que aumenta explosivamente passou a exigir o seu crescente emprego na agricultura. Carência de fertilizantes fosfatados nos terrenos de cultura traduz-se em atraso de crescimento e fraco desenvolvimento das plantas, isto é, rendimento e produção agrícolas reduzidos (Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003).

A prática de usar materiais fosfáticos como fertilizantes é tão antiga que não há registro de seu início. Excrementos de aves eram usados pelos cartagineses mais de 200 anos a.C. e os incas utilizavam guano muito antes da chegada dos espanhóis (Waggaman, 1969a).

O fósforo foi isolado pela primeira vez em 1669 pelo alquimista alemão Henning Brandt ao evaporar grandes quantidades de urina humana. Só cem anos mais tarde o químico sueco Gahn descobre sua presença nos ossos e dez anos depois no mineral piromorfita (fosfato de chumbo). Foi somente em 1840 que o químico alemão Justus von Liebig formulou a base científica de produção de ácido fosfórico. Em 1842, o fazendeiro inglês Bennet Lawes patenteou um processo de acidulação de nódulos fosfatados (coprólitos) e deu a este produto o nome de superfosfato, que se mantém até hoje (Waggaman, 1969a).

O fósforo, um dos três macronutrientes principais, juntamente com o nitrogênio e o potássio, é elemento fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo pelas plantas. “Desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética” (POTAFOS, 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de alimentos e o agro-negócio, um dos mais fortes segmentos da sua economia, representa um terço da riqueza do país, 42% da receita de exportações e é responsável por 17,7 milhões de trabalhadores no campo (ANDEF, 2004). Por outro lado, como a maioria dos seus solos é pobre nos macronutrientes P, K e N, não possui depósitos econômicos de enxofre e a produção de fertilizantes não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária, o País tornou-se o quarto maior importador mundial, segundo no caso dos fosfatados (Tabela 1).

Tabela 1 - Os cinco maiores produtores e importadores mundiais de fertilizantes fosfáticos em 2001-2002.

Produtores		Importadores	
Países	Mt	Países	Mt
EUA	7.600	China	1.786
China	7.400	Brasil	1.747
Índia	3.900	Austrália	600
Rússia	2.400	França	509
Brasil	1.400	Índia	495

Fonte: Industrial Minerals and Rocks, 2006).

O balanço de nutrientes no Brasil, em 2006, é apresentado, de forma sintética, na Tabela 2.

Tabela 2 - Balanço de nutrientes no Brasil em 2006 (10^3 t). Dados divulgados pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos - ANDA.

Itens	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Total
1-Estoque inicial	252	464	463	1.119
2-Produção	847	1.847	424	3.118

3-Importação	1.491	1.325	3.122	5.938
4-DISPONIBILIDADE (1+2+3)	2.590	3.636	3.949	10.175
5-Exportação	34	134	68	236
6-Entregas	2.297	3.149	3.460	8.906
7-Quebras/Ajustes	43	32	37	112
8-ESTOQUE FINAL (4-5-6-7)	216	321	384	921

Em 2006, a produção interna, de 3,1 Mt de N + P₂O₅ + K₂O contidos, representou apenas 34,8% das entregas, o que obrigou a comprar, no mercado externo 5,9 Mt daqueles nutrientes (ANDA, 2007).

Os fertilizantes promovem o aumento de produtividade agrícola, possibilitando proteger e preservar milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna e a flora (Puggina, citado por Isherwood, 2000; Lopes *et al.*, 2003).

No Brasil, considerando-se as 16 principais culturas de exportação e de consumo interno, verifica-se que, no período entre 1986/87 e 2006/07, enquanto a produção agro-vegetal cresceu 59% (a de grãos 76,4%) e o consumo de adubos 143,9%, a respectiva área colhida aumentou apenas 12,7%.

O mercado nacional de fertilizantes triplicou o seu volume entre 1991 e 2003 com uma taxa de crescimento anual de 8,6%, mas a produção interna satisfaz apenas uma parcela do consumo: fósforo, 52%; nitrogênio 32%; e potássio pouco mais de 10 %. Todos os indicadores mostram claramente que essa dependência continuará a aumentar fortemente se não forem implantados novos projetos, tanto mais que “em geral, o balanço de nutrientes na agricultura brasileira é insatisfatória. A quantidade de nutrientes removida é superior à aplicada” (FAO, 2004). O 1º Programa de Fertilizantes da FAO que decorreu num período de 25 anos, em milhares de propriedades agrícolas, em 40 países, mostrou que para o trigo, por exemplo, o aumento médio ponderado resultante de fertilização adequada foi de 60 % (FAO, 2002).

Em 2006, o total de entregas de produtos fertilizantes no Brasil foi de 20.982.000 t com um crescimento de 3,9 % em relação ao ano anterior (20.195 000 t), mas 10,8% inferior às entregas de 2004 (22.767.000 t) (ANDA, 2007).

Em escala mundial o País apresenta a segunda maior taxa de crescimento (YARA, 2004).

Em relação aos fosfatos, um dos bens minerais que movimenta maior volume de rochas/minério, apresenta-se na Tabela 3 uma síntese dos seus principais parâmetros. Verifica-se que o Brasil continua a depender fortemente de importações. Só para os fosfatos, as compras no exterior, em 2006, atingiram o valor de 912 milhões de dólares.

Verifica-se assim que o tímido desenvolvimento da indústria nacional de fertilizantes não acompanha o dinamismo da agropecuária.

Tabela 3 - Produção, importação e consumo de produtos fosfatados (10^3 t). Dados da indústria mínero-química, apresentados pelo DNPM.

Ano ⇒	2003	2004	2005	2006
Produção mundial ($t \times 10^3$):	137.000	138.000	146.761	143.991
Produção brasileira ($t \times 10^3$):				
Concentrados de rocha fosfática	5.790	5.689	5.631	5.801
Ácido fosfórico	2.079	2.168	2.054	2.394
Produtos intermediários ^(a)	7.024	7.664	6.283	6.369
Importações brasileiras ($t \times$				

10³):				
Concentrados de rocha fosfática	1.104	1.564	1.215	1.406
Ácido fosfórico	392	448	445	328
Produtos intermediários ^(a)	3.633	5.053	3.117	3.160
Total de importações (US\$ x 10³)	630.652	1.170.199	887.794	911.715
Consumo aparente (t x 10³):				
Concentrados de rocha fosfática	6.894	7.252	6.846	7.206
Ácido fosfórico	2.462	2.610	2.490	2.710
Produtos intermediários ^(a)	10.067	12.024	8.688	8.821

Produtos intermediários: MAP, DAP, SSP, TSP.

A indústria dos fertilizantes fosfatados, que absorve mais de 90% da produção de fósforo, “evoluiu consideravelmente nos anos 90 com a chegada dos programas de ajuste estrutural a longo termo” (FAO / IFA, 2000). A produção de fertilizantes de base passou a deslocar-se progressivamente para as regiões com matéria-prima abundante e preços competitivos (IFA, 2002 e 2004).

Deve acentuar-se que “... uma usina de fertilizantes moderna é altamente eficiente e o seu impacto negativo no ambiente é insignificante. É após a saída dos fertilizantes da usina que começam as más práticas” (FAO / IFA, 2000). No Brasil, segundo estimativas do IBGE, só em grãos, o País perde cerca de 13 % do que é produzido, devido à “lamentável condição da nossa infra-estrutura, em especial das rodovias e ferrovias /.../. Os indicadores agropecuários registrados pelo IBGE, no período de 1996 a 2003, mostram que o Brasil perdeu 81,7 Mt de grãos, o que dá uma média de 13,6 Mt por ano” (Moraes, 2005).

“O aporte de fertilizantes de alta solubilidade garante a quantidade necessária de nutrientes nos solos, mas não é garantia de que as plantas sejam nutridas com quantidades suficientes para o seu

bom desenvolvimento; /.../ o modelo de fertilização implantado no Brasil é baseado em produtos de alta solubilidade, como aqueles adotados em países de clima temperado; /.../ este modelo importado não atende às peculiaridades de nossos solos” (Chaves e Oba, 2004).

Em minucioso e extenso trabalho elaborado pela *Land and Water Development Division* da FAO e pela Agência Internacional de Energia Atômica (ZAPATA e ROY, 2004), chama-se a atenção para o fato de numerosos depósitos de rochas fosfáticas, localizadas nos trópicos e sub-trópicos, não terem sido aproveitadas até hoje. Uma das razões seria a de não apresentarem qualidade necessária para produção de fertilizantes solúveis em água, seguindo o processamento convencional. Estes minérios fosfatados de baixa qualidade poderão ser, contudo, aplicados diretamente, principalmente os de origem sedimentar.

As rochas mais acessíveis e de melhor qualidade tendem a ser explotadas inicialmente. De acordo com as estatísticas da IFA, a média do conteúdo de P_2O_5 das 125 Mt de rocha fosfática explotadas em 1980 era de 32,7 %, enquanto as 141 Mt em 1996 foi de 29,5% (Isherwood, 2000).

A aplicação direta de rocha fosfática como fertilizante está sendo estudada em várias instituições de diversos países (Zapata e Roy, 2004; Van STRAATEN, P., 2007). Foram conseguidos progressos consideráveis nos anos 90 e os resultados estão disponíveis em várias publicações. As rochas fosfáticas de origem sedimentar são as mais adequadas para aplicação direta, porque são formadas por agregados microcristalinos de carbonatoapatitas, com uma área específica razoavelmente bem desenvolvida.

A opção pelo caminho dos organo-fosfatados poderá ser mais uma das soluções para o aproveitamento racional de minérios pobres e de rejeitos fosfatados (Oba e Pinto Chaves, 2000 e Oba, 2004).

Outro caminho que tem vindo a desenvolver-se é o da “agricultura de conservação”⁴ ou “agricultura sustentável” que já é

⁴Agricultura de Conservação - Surgiu como alternativa às práticas da agricultura convencional. Inclui, em geral, todo o processo que reduz, modifica ou elimina o trabalho de revolver o solo e

praticada no mundo inteiro em mais de 57 milhões de hectares, 3 % das terras aráveis (FAO, 2003). Esta nova prática agrícola irá modificar também o perfil da atual indústria de fertilizantes.

É neste contexto que a indústria dos fertilizantes no Brasil, nomeadamente a dos fosfatados, deve sinalizar objetivos e definir uma estratégia que lhe permita reduzir a forte e progressiva dependência externa.

Apesar do Brasil ser grande importador de produtos fosfatados, também os exporta, embora em pequena escala, para países do Mercosul, principalmente para o Paraguai (469.000 t de formulações NPK). Em 2003, as exportações totalizaram, em milhares de toneladas, os seguintes valores: superfosfato simples (27,3), superfosfato triplo (2,3), DAP (1,8), formulações NPK (488,2).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

O Webmineral [<http://webmineral.com>], lista 370 minerais com teores de fósforo acima de 10 %. Destes minerais, 96 apresentam valores superiores aos da apatita (18,43 % de P_2O_5). Porém deve ser acentuado que a grande maioria tem apenas significado científico-mineralógico e que só os da série da apatita constituem minerais de minério.

Para se ter uma idéia da complexidade dos minérios fosfatados, lembremos que: i) o radical PO_4 combina-se com mais de 30 elementos para formar minerais fosfatados; ii) nestes minerais pode haver um grande número e variedade de substituições entre íons similares; iii) praticamente todos os elementos, por vezes apenas em traços, são encontrados nos minerais fosfatados; iv) são muito comuns substituições P-As-P, com formação de soluções sólidas completas, entre alguns fosfatos e arsenatos; v) a temperaturas elevadas são também possíveis substituições entre fosfatos e silicatos. Assim, é quase impossível estabelecer uma única fórmula satisfatória para muitos dos minerais fosfatados.

evita a queima/remoção dos resíduos afim de manter a superfície do solo coberta durante todo o ano.

São as características mineralógicas, químicas e texturais dos minérios/concentrados fosfáticos que determinam: i) a melhor opção para seu beneficiamento e remoção de impurezas; ii) o melhor processo químico; iii) a vantagem de sua utilização como Rocha Fosfática de Aplicação Direta (DAPR - *Direct Application Phosphate Rock*) (Zapata e Roy, 2004).

Mineralogia

Embora o fósforo esteja presente em numerosos minerais, apenas os da série da apatita constituem minerais de minério, como já foi referido. As variedades fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})]$, a hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e, mais raramente, a cloroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})]$ ocorrem nas rochas de origem ígnea, principalmente em carbonatitos. Já na maioria dos depósitos sedimentares predominam as variedades de carbonatoapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e carbonato-fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})]$ - francolita (McClellan e Kauvenbergh, 1990; Zapata e Roy, 2004).

A apatita, de fórmula geral $\text{M}_{10}(\text{YO}_4)_6(\text{X}_2)^5$, juntamente com as suas variedades, forma, como vimos, importante grupo de minerais. O Ca^{2+} pode ser substituído, em parte, por íons positivos tais como: ETR (elementos de terras-raras), principalmente céricas nas apatitas ígneas, e cérico-ítricas nas de origem sedimentar marinha e, além dos elementos citados em ², por urânio e chumbo. O radical PO_4^{3-} pode também ser substituído, em parte, além dos ânions já referidos em ², por pequenas quantidades de UO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , ou SiO_4^{4-} .

A apatita é um mineral quase sempre presente nas rochas carbonatíticas. Em alguns carbonatitos, os minerais da série da apatita contêm a maior parte das TR, do F e do Sr. No carbonatito de Oka, no Québec, Canadá, a britholita $[(\text{Ca}, \text{Ce})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$, por exemplo, isomorfa da apatita, chega a conter 26,2%, em peso, de OTR (óxidos de TR). A belovita - $(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ - um fosfato com TR, é apenas referida em rochas alcalinas silicatadas, não em carbonatitos.

⁵**M** = Ca^{2+} , com substituições possíveis por Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sc^{2+} , ETR^{3+} (0,85 a 1,2 Å); **Y** = P, que pode ser substituído por CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} ; **X** = F^- , OH^- , Cl^- (Dutra & Formoso, 1995)

A apatita, embora cristalize nas fases precoces dos carbonatitos, pode persistir como mineralização tardia sob a forma de fluorapatitas ou carbonato-fluorapatitas, ricas de TR e Sr. As apatitas dos carbonatitos mostram-se, com frequência, zonadas, habitualmente com enriquecimento de ETR e Na no anel periférico e de Sr e F no núcleo.

O intemperismo dos complexos carbonatíticos, além de concentrar a apatita, pode originar alumino-fosfatos, ricos de TR, sendo os mais comuns os do grupo da crandalita $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; goyazita $[\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; gorceixita $[\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; florencita $[\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6]$; plumbogumita $[\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5]$.

Devido ao componente fósforo, a principal aplicação da apatita é na fabricação de ácido fosfórico para fertilizantes que, tanto em escala mundial quanto nacional, consome cerca de 90% da sua produção; portanto apenas 10% se destinam a outras aplicações. Dos fertilizantes fosfatados, 90% são obtidos por via química, 2% por via térmica e 6% são aplicados sob a forma natural. Os restantes 2% são obtidos de forma específica para outras aplicações.

Geologia

Os materiais fosfáticos no Brasil ocorrem em seis ambientes geológicos distintos (CPRM, 1997; Souza, 2001, Araújo, 2003; Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003).

- (i) Magmáticos - Complexos alcalino-carbonatíticos mesozóicos em que os minérios de mais elevados teores se formaram por enriquecimento supergênico de carbonatitos apatíticos e/ou piroxenitos apatíticos: Catalão-GO; Tapira-MG; Araxá.-MG; Jacupiranga-SP; Anitápolis-SC; Iperó-SP; Patrocínio-MG, Ouvidor-GO.
- (ii) Ortomagmáticos - Complexos alcalino-carbonatíticos, proterozóicos, metamorfizados, nos quais ocorreram também concentrações residuais: Angico dos Dias-BA e Maecuru-PA.
- (iii) Metassedimentares - Nas bacias intracratônicas de idade proterozóica: Patos de Minas-MG; Irecê-BA; Lagamar-MG e Itataia-CE.

- (iv) Sedimentogênicos - Nas bacias marginais mesozóicas: Paulista/Igarassu-PE, Goiana-PE.
- (v) Lateríticos - Materiais fosfatados aluminosos resultantes da lateritização de rochas sedimentares e metassedimentares, com teores elevados de fósforo: Tauira e Pirocáua-MA. Seus minerais apresentam baixa solubilidade para o fósforo contido.
- (vi) Orgânicos - Constituídos por excrementos de aves (guano): Ilha Rasa - PE. Sem interesse econômico pelas suas baixas reservas e localização.

As reservas e produção de fosfato no Brasil são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Jazimentos de rochas fosfáticas do Brasil.

Localização/Empresa	Reservas (10 ³ t) e teores de P ₂ O ₅			Concentrado	
	Minério	Teor (%)	Inferidas	C.P. ^(a) 10 ³ /ano	P ₂ O ₅ (%)
Tapira (MG) - Mina Ativa / FOSFÉRTIL	920.000	8,36	380.000	1.600	35,5
Tapira (MG) - Mina Ativa / FOSFÉRTIL				88	33,5
Patos de Minas (MG) - Mina Ativa /FOSFÉRTIL	232.111	12,79	106.085	150	24,0
Catalão (GO) - Mina Ativa / ULTRAFÉRTIL	170.000	9,00	360.000	905	36,5
Catalão (GO) - Mina Ativa / ULTRAFÉRTIL				140	34,0
Araxá (MG) - Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES	103.055	14,88	186.726	530	35,0
Araxá (MG) - Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES				300	33,0
Cajati (SP)- Mina Ativa / BUNGE FERTILIZANTES	88.979	5,50	-	560	36,0
Ouvidor (GO) - Mina Ativa / COPEBRÁS	29.700	14,16	-	1.208	38,0
Irecê (BA) - Mina Ativa / GALVANI	6.200	17,73	-	150	34,0
	3.963	14,72	-	-	-
Lagamar (MG) / Mina Ativa / TREVO-YARA	3.463	22,91	6.751	250	-
Angico dos Dias (BA) / Depósito	12.500	15,40	-	-	-
Anitápolis (SC) - Mina Desativada	256.460	6,20	-	-	-
Paulista / Igarassú (PE) / Mina Desativada	21.105	20,31	5.573	-	-
Patrocínio (MG) / Mina Desativada	133.860	11,30	-	-	-
Iperó (SP) / Mina Desativada	74.863	6,83	-	-	-
Trauíra / Pirocáua (MA) / Depósito	16.700	18,62	-	-	-
Alhandra / Conde (PB) / Depósito	9.693	12,81	-	-	-
Itataia (CE) / Depósito	9.478	5,25	-	-	-
Bonito (MS) / Depósito	3.834	5,95	-	-	-
Ilha Rasa (PE) / Depósito	607	10,21	-	-	-

Goiana (PE) / Depósito	424	9,14	-	-	-
Maecuru (PA) / Depósito	-	15,0	-	-	-

Fontes: Anuário Estatístico do Setor dos Fertilizantes, (ANDSA, 2004) e Texto Explicativo do “Mapa síntese do setor de fertilizantes minerais (NPK) no Brasil”, CPRM, 1997. A Capacidade de Produção (10^3 t/ano).

Os concentrados de minérios de apatita de origem ígnea, como os do Brasil, atingem teores de P_2O_5 superiores aos das rochas sedimentares. Por exemplo: Flórida/EUA (31,3%), Khouribga/Marrocos (32,9%), El Hassa/Jordânia (32,8%), Abu Tartur/Egito (30,0) e, no caso das rochas ígneas, de Phalaborwa/República da África do Sul, Palfos 80M (36,5%), Palfos 88S (40,2%), Palfos 88I (39,9%) (Schorr e Lin, 1997 e “Phosphorus & Potassium” nº 169, 1990). No Brasil oscilam entre 33,5 % (Tapira) e 38,0 % (Catalão).

No Brasil, cerca de 95% da capacidade nominal de produção de concentrados apatíticos resulta de minérios associados a complexos alcalino-carbonatíticos cuja composição mineralógica é muito variável, até dentro da própria jazida.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

No Brasil, a lavra das jazidas de fosfatos, totalmente mecanizada, é realizada a céu aberto. Os equipamentos utilizados variam de empresa para empresa e de mina para mina.

Em Tapira (MG), a maior mina produtora de concentrados fosfáticos do Brasil, as bancadas têm 13 metros de altura. Já em Catalão I (GO), na área da Ultrafertil, com lavra executada em duas cavas, os bancos têm 5 a 10 metros de altura e as bermas são de 15 metros. Nas minas de Araxá (MG) e de Cajati/Jacupiranga (SP), ambas da empresa Bunge Fertilizantes, a altura das bancadas é de 10 metros na primeira e de 10-20 metros na segunda.

O desmonte é também variável. Com explosivos, em malha de detonação de 3x5 m na mina de Cajati (SP)/Bunge Fertilizantes, passa

a ser executado predominantemente com retroescavadeiras, na mina da Ultrafertil em Catalão I, devido ao minério ser friável: apenas cerca de 4% do material lavrado exige desmonte por explosivos.

A relação estéril/minério e o teor de corte varia de mina para mina e até entre frentes de lavra. Na mina de Cajati, por exemplo, é de 1,4 e o teor de corte de 3% de P_2O_5 . Em Catalão I (Ultrafertil) a relação estéril/minério é de 0,8 a 1,0.

Processamento

Os processos de beneficiamento de minérios fosfáticos, no Brasil, compreendem, normalmente:

- (i) Britagem (primária, secundária e até terciária, por vezes);
- (ii) Estocagem e homogeneização;
- (iii) Moagem primária e separação magnética de baixo campo;
- (iv) Moagem secundária e classificação;
- (v) Deslamagem;
- (vi) Concentração por flotação e espessamento.

A produção de fertilizantes a partir de minérios fosfatados naturais é realizada em complexos industriais constituídos por unidades que podem agrupar-se numa mesma área ou atuarem separadamente (Figura 1).

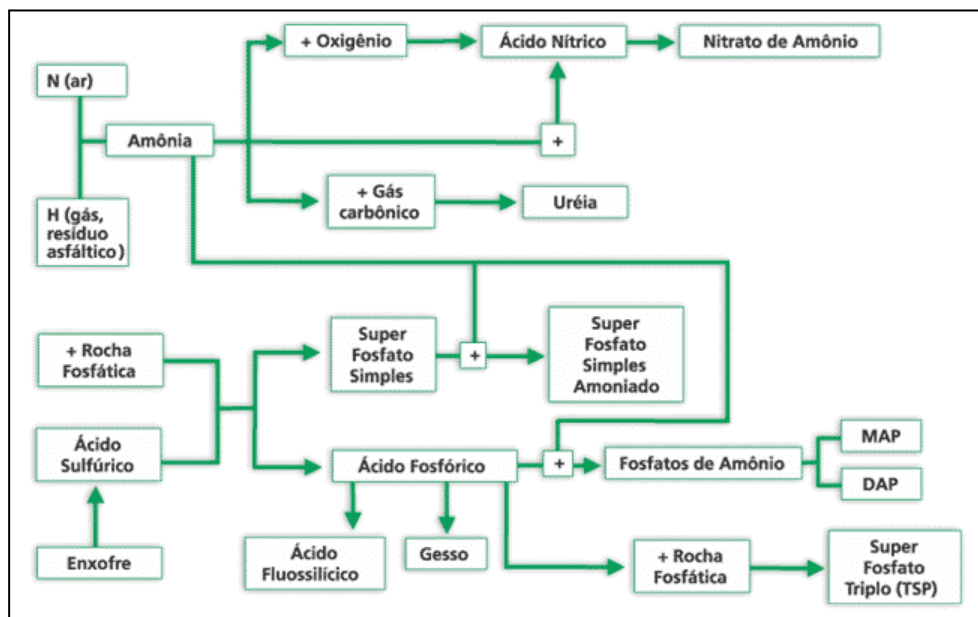


Figura 1 - Esquema simplificado da produção de fertilizantes

Fonte: Fosfertil

Na produção de ácido fosfórico a partir de concentrados apatíticos, são seguidos dois caminhos: i) hidrometalúrgico, utilizando-se predominantemente o ataque sulfúrico, e ii) térmico, no qual o concentrado é reduzido a fósforo elementar e em seguida oxidado e hidratado para dar origem ao ácido fosfórico.

O processo hidrometalúrgico (*WPA - Wet Process Phosphoric Acid*) consiste em três estágios principais (Schorr e Lin, 1997), conforme a seguir.

- (i) Ataque (*acidulation*) pelo ácido sulfúrico;
- (ii) Filtração para separar os sólidos, principalmente gesso, do licor (30% P_2O_5);
- (iii) Concentração, por evaporação, até obtenção do teor comercial (52-54% P_2O_5).

No complexo minero-químico Tapira-Uberaba da FOSFERTIL, cujo esquema simplificado se apresenta na Figura 1, podem distinguir-se as seguintes unidades produtoras: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosfato monoamônio (MAP), superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP), nitrato de amônio e uréia.

O processo para obtenção de ácido fosfórico, a partir de concentrados apatíticos, pela rota sulfúrica, a única seguida no Brasil, pode ser dividido em três etapas - sub-unidades (Santos e Araújo, em edição): produção de ácido fosfórico diluído (27-30%), filtração/clarificação e concentração do ácido produzido (52%) (Figura 2).

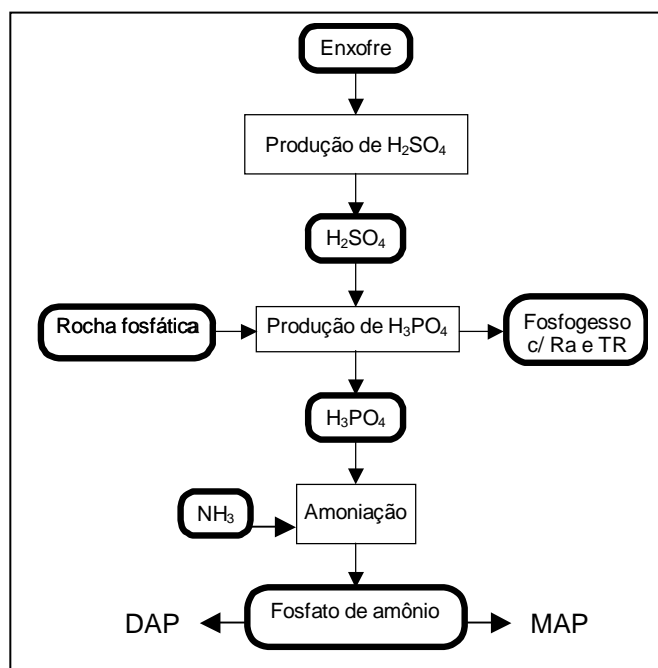
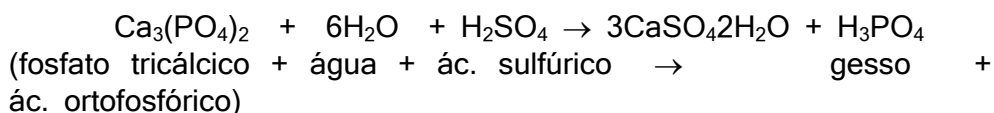


Figura 2 - Esquema simplificado de produção de ácido fosfórico e fosfato de amônio.

Segundo Santos e Araújo (ob. cit.), o ataque do concentrado fosfático com ácido sulfúrico ocorre em reator agitado (para homogeneização do meio reacional e aumento da velocidade de reação), onde é produzido ácido fosfórico 27 a 30% P_2O_5 e sulfato de cálcio dihidratado (fosfogesso), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, como resíduo (cada

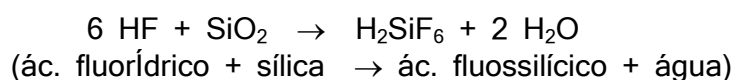
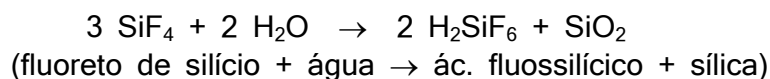
tonelada de P_2O_5 contido no ácido fosfórico gera cerca de 5 t de fosfogesso).

O produto principal da reação entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico é o ácido ortofosfórico, reação essa que pode ser representada pela seguinte equação:



Devido às impurezas existentes no concentrado fosfático, podem ocorrer outras reações secundárias no reator.

Na lavagem dos efluentes gasosos do reator e do evaporador que contêm fluoretos, ocorrem as seguintes reações :



Como as reações que ocorrem no reator são exotérmicas e liberam gases nocivos, como os fluoretos, um sistema de exaustão e lavagem é utilizado, de modo a controlar a temperatura do reator e evitar o lançamento de gases poluentes na atmosfera.

A suspensão (35 a 40% sólidos) proveniente do reator, composta de gesso e ácido fosfórico diluído, é bombeada para a etapa de filtração (filtro rotativo), onde é separado o ácido do gesso, que passa por um sistema de lavagem de dois estágios. Do ácido fosfórico filtrado nesta etapa, parte é utilizada como reciclo no reator e o restante segue para etapa de clarificação, sendo posteriormente concentrado. O gesso é raspado por um parafuso de rosca sem fim e em seguida bombeado para uma bacia de rejeito.

A clarificação consiste em promover a decantação de sólidos, que não foram separados na etapa de filtração ou que ainda estejam

dissolvidos, possibilitando sua remoção. O ácido fosfórico clarificado (teor de 27 a 30% em P_2O_5) é então enviado para estocagem e em seguida para a etapa de concentração.

O ácido fosfórico diluído é aquecido em um trocador de calor de blocos de grafite, a 80 °C, antes de entrar no evaporador a vácuo, onde é separado o ácido concentrado, da água contendo resíduos de flúor. O vapor d'água passa por uma torre de absorção, onde compostos de flúor e sílica são transformados em ácido fluossilícico e retirados juntamente com outras impurezas, antes de serem condensados em um condensador barométrico.

O ácido fosfórico, depois de passar no evaporador, já então com concentração de 52% em P_2O_5 , e isento de impurezas, é enviado para estocagem, para em seguida ser utilizado na fabricação de fertilizantes MAP (fosfato monoamônio) e DAP (fosfato diamônio), bem como, após reação com a rocha fosfática, de TSP (superfosfato triplo).

Rotas Alternativas e Potenciais

A única rota hidrometalúrgica de produção de ácido fosfórico seguida no Brasil, é a sulfúrica. Nos últimos anos, porém, vêm sendo desenvolvidas pesquisas, em laboratório, para avaliação da viabilidade técnico-econômica dos processos que utilizam os ácidos clorídrico e nítrico, alternativas que apresentam a vantagem de melhor aproveitamento do minério e de rejeitos, recuperação de subprodutos e redução de impactos ambientais (Lapido-Loureiro, 1996; Lapido-Loureiro *et al.*, 1997; Pereira, 2003; Araújo *et al.*, 2004; Lapido-Loureiro, 2005).

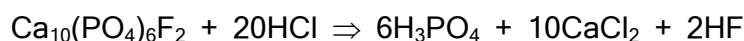
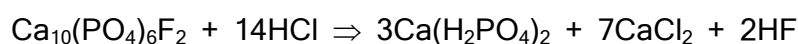
Utilização direta de pó de rocha ("Remineralização" ou "Rochagem" - *Remineralisation / Rocks for Crops*), produção de fertilizantes organo-fosfatado e de termofosfatos potássicos também são caminhos que estão a ser pesquisados, de forma abrangente no primeiro caso.

A "Agricultura Orgânica", em pleno desenvolvimento, e com grande peso em países como a China, não é abordada neste capítulo por não recorrer, diretamente, a fertilizantes minerais, embora seja complemento indispensável numa agricultura intensiva que busque altas taxas de produtividade.

Rota Clorídrica

A idéia da utilização de ácido clorídrico na decomposição de minérios fosfatados data de meados do século XIX. Com efeito, já em 1865, Liebig, e posteriormente outros químicos, como Horsford, Koefoed, Newberry e Barrett, Glaser, Pike, Seyfried, Fox e Wittaker e Fox e Clark, sugeriram a aplicação do ácido clorídrico na decomposição de rochas fosfatadas (Waggamann, 1969a). Fathi Habashi também mostrou, em laboratório, a viabilidade técnico-econômica da utilização dos ácidos clorídrico e nítrico na produção de ácido fosfórico, o que permitiria a recuperação de subprodutos, a produção de rejeitos de valor econômico e a redução de impactos ambientais (Habashi, 1994).

A rota clorídrica para produção industrial de ácido fosfórico pode ser esquematizada pelas reações:



No Brasil, com capacidade instalada sub-aproveitada e até com excedentes de produção de HCl, deveria ser estudado atentamente a possibilidade de seu aproveitamento na produção de ácido fosfórico.

Rota Nítrica

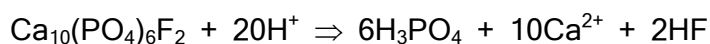
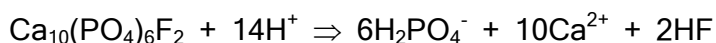
Um uso “potencialmente muito importante” do ácido nítrico seria, segundo Shreve e Brink (1977), a substituição do ácido sulfúrico pelo nítrico, na acidulação da rocha fosfática. O ataque nítrico é um processo complexo, executado em várias etapas, requerendo baixas temperaturas, da ordem de -5° C, para separação de sais. A empresa Norsk Hydro (YARA) utiliza-o para produzir fertilizantes fosfatados, na Noruega. Na indústria de fertilizantes na península de Kola, Rússia, também era utilizado. No Brasil nunca foi encarada a rota nítrica como alternativa na produção industrial de fertilizantes fosfatados.

Lixiviação em pilhas ou tanques de minérios fosfatados

F. Habashi e T. Awadalla, da Universidade Laval no Québec - Canadá, na década de 80, estudaram a lixiviação de rochas fosfáticas (minério, não o concentrado) utilizando os ácidos clorídrico e nítrico diluídos. Seria uma metodologia aplicável à lixiviação em pilhas ou tanques (cubas), como eles próprios afirmam, o que pode revestir-se de grande interesse para minérios sem carbonatos, como, por exemplo, o de Angico dos Dias (BA).

Os estudos daqueles autores incidiram sobre amostras de minérios fosfáticos da Flórida (EUA), com 18,2% de P_2O_5 , compostas por 40% de apatita e 60% de ganga insolúvel, formada principalmente por argila e quartzo.

Constataram haver uma concentração ácida ideal para se obter a recuperação máxima de P_2O_5 : 10% para HCl e 20% para HNO_3 . Os autores explicam-na, respectivamente, pela formação de: i) fosfato monocalcico no ataque com ácido pouco concentrado e ii) ácido fosfórico quando se utiliza ácido fortemente concentrado:



Quando o fosfato monocalcico é o principal produto em solução, o ataque ácido inicial dissolve grande parte do P_2O_5 do minério, o que requer um certo tempo para digestão (8 - 12 horas). Depois a lixiviação passa a desenvolver-se de forma relativamente rápida (2 - 5 horas) porque o material se torna poroso. Com ácido concentrado, condição favorável à formação de fosfato dicalcico, o material fica compacto e a percolação demora alguns dias.

Em condições de baixa concentração dos ácidos, favoráveis à formação de fosfato monocalcico, a recuperação de P_2O_5 é superior 90%, e de apenas 50% quando se forma fosfato dicalcico.

Aqueles autores enumeram as seguintes vantagens para a lixiviação direta com ácidos clorídrico e nítrico diluídos : i) possibilidade de lixiviação direta do concentrado ou do minério moído na boca da mina; ii) controle/eliminação da radioatividade em rejeitos; iii) possibilidade de recuperação, como subprodutos, de elementos raros

(ETR, por exemplo), de bom valor comercial; e iv) formação de fosfato monocalcico, de elevado grau de pureza, isento de elementos pesados tóxicos, que pode ser comercializado como aditivo para rações, na indústria pecuária.

Minérios fosfatados marginais: produção de fertilizantes organo-fosfatados

Utilizando como matéria-prima minérios fosfatados, pobres (minérios marginais) ou não, e matérias primas tais como turfa, bagaço e palha, poderão ser produzidos fertilizantes organo fosfatados (Oba , 2004). Segundo referem Oba e Chaves (2000), trata-se de um processo desenvolvido em laboratório, na França, pelos pesquisadores F. Sternicha e A. Bernard (patente nº 87-13177). O princípio deste novo processo baseia-se no tratamento de uma mistura de fosfato e matéria orgânica por óxidos de nitrogênio que se transformam em ácido nítrico em contato com a umidade da mistura. O ácido nítrico formado ataca a apatita e a matéria orgânica, formando ácidos húmicos que também atuam na dissolução da apatita “O produto final aporta para as culturas um fosfato parcialmente solúvel, matérias orgânicas pré-humidificadas e nitratos” (ob. cit.).

As etapas químicas determinantes do processo são: i) combustão da amônia com formação de óxidos nitrosos; ii) sua transformação em óxidos nítricos por oxidação; e iii) ataque dos fosfatos (ob. cit.). Partindo de minérios marginais e/ou de rejeitos fosfatados é possível, como afirmam aqueles autores, produzir-se um produto fosfatado de solubilização lenta, contendo, além do fósforo, nitrogênio sob a forma de nitratos e matérias orgânicas pré-humidificadas.

Pó de Rocha

A EMBRAPA, em colaboração com várias instituições, nomeadamente com o Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, desenvolve amplo programa de estudo para aplicação direta de rochas e/ou minerais como fontes dos macronutrientes K e P e, simultaneamente, associando-a à redução da acidez dos solos através do cálcio. O principal enfoque e os melhores resultados estão sendo obtidos em relação ao potássio.

Outro caminho de grande interesse é o da remineralização direta ('rochagem') de solos com rochas fosfáticas, principalmente as de origem sedimentar como as de Alhandra/Conde e Goiana, situadas na faixa costeira dos estados da Paraíba e de Pernambuco. Pela sua proximidade de áreas turísticas apresentam, contudo, fortes limitações ambientais. A aplicação direta de rochas fosfáticas, minérios pobres e ou rejeitos de mineração está a sendo estudada em vários países como refere Peter van Straaten (2007) no seu livro *Agrogeology - The Use of Rocks for Crops*.

Há necessidade de se desenvolverem trabalhos de pesquisa para aplicação direta, de materiais fosfáticos marginais, como é o caso de rejeitos, minérios pobres e minérios de difícil concentração, recorrendo-se, inclusive, à biotecnologia para melhor liberação do fósforo.

Termofosfatos potássicos

No Brasil apenas se produzem termofosfatos, não termofosfatos potássicos. A utilização de rochas feldspáticas, enriquecidas em potássio, e calcários, muito abundantes na natureza, é um caminho, potencialmente promissor, para a produção de termofosfatos potássicos, como já foi demonstrado, em trabalhos realizados pelo IPT - IG/USP (Valarelli e Guardani, 1981; Valarelli *et al.*, 1993).

Uma empresa da área de fertilizantes realizou testes em escala piloto com a «Rocha Potássica» do Planalto de Poços de Caldas. Os resultados foram encorajantes pelos parâmetros de qualidade atingidos pelo termofosfato potássico gerado. Seria um caminho aberto para a produção de um fertilizante de solubilização lenta, adaptado às condições climáticas dominantes no Brasil, contendo os macronutrientes fósforo e potássio de que o Brasil é grande importador.

4. USOS E FUNÇÕES

A apatita, principal mineral de fósforo, é utilizada predominantemente na indústria dos fertilizantes. Como se trata de um mineral insolúvel, há necessidade de transformá-lo em produtos que possam liberar fósforo para as plantas. A principal aplicação da apatita

é na fabricação do ácido fosfórico para fertilizantes, campo que absorve cerca de 90% do total produzido.

Ácido fosfórico, ou mais corretamente, **ácido ortofosfórico** (H_3PO_4), é um importante composto químico na indústria dos fertilizantes, intermediário entre os minérios fosfatados e os principais produtos utilizados na agricultura, tais como: fosfato de amônio, superfosfato triplo, nutrientes líquidos mistos, nutrientes sólidos mistos de alta pureza e vários tipos de fosfatos nítricos. As principais matérias-primas na produção de ácido fosfórico são o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico.

Ácido fosfórico é uma designação imprecisa, dado que são conhecidos 8 ácidos de fósforo dos quais 4 são fosfóricos: hipofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$), pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), metafosfórico (HPO_3) e ortofosfórico (H_3PO_4). Os outros 4, fosforosos, são: o hipofosforoso (H_3PO_2), o metafosforoso (HPO_2), o pirofosforoso ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$) e o fosforoso (H_3PO_3) (Waggaman, 1969b).

Produtores e distribuidores de fertilizantes sempre designam o ácido ortofosfórico, por fosfórico e é desta forma que também será designado neste capítulo. Ainda para maior confusão, o termo ácido fosfórico é apresentado como sinônimo de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Nestas designações imprecisas há, porém, um consenso universal: a “unidade” P_2O_5 é o denominador comum para exprimir o teor/conteúdo de fósforo, tanto no ácido fosfórico, quanto nas rochas fosfáticas. O ácido ortofosfórico contém, habitualmente, 52-54% de P_2O_5 .

Para comercialização, o ácido fosfórico é produzido com várias concentrações, dependendo do processo de fabricação, impurezas e fim a que se destina (Harben, 2002):

Ácido fosfórico industrial ou ácido fosfórico técnico - Designação geral para o ácido fosfórico utilizado no fabrico de fosfato de sódio e outros fosfatos não utilizados na alimentação.

Ácido fosfórico de grau alimentar ("Feed grade acid") - Ácido fosfórico de baixo teor de F, As e metais pesados. Utilizado na alimentação do gado e na avicultura.

Ácido fosfórico para alimentação ("Food grade acid") - Ácido de alta pureza, obtido por via térmica, apenas com traços de As, Fe e metais pesados. Utilizado em produtos alimentares e farmacêuticos.

Ácido polifosfórico ou superfosfórico - Em sistemas purificados, a desidratação molecular dá origem à formação de cadeias de moléculas de polímeros. É utilizado em aplicações que exijam alta pureza e elevados teores de fósforo.

Ácido fosfórico, via húmida, purificado - As impurezas são removidas por extração por solventes. Aplicações análogas às do anterior.

No campo da química, o ácido ortofosfórico é utilizado: i) na produção de fosfatos de sódio usados em detergentes, cerâmicas, tingimentos etc; ii) tratamento de águas pesadas (fosfato monocálcico); iii) como suplemento alimentar na pecuária (fosfato dicálcico sem flúor); iv) indústrias farmacêutica; v) acidificação de bebidas não alcoólicas; vi) refino de açúcar; vii) fermentos; viii) indústria bélica, no fabrico de bombas incendiárias e na produção de cortinas de fumaça; e ix) ésteres fosfóricos para plastificantes

Verifica-se assim que, além da indústria de fertilizantes, de longe a principal, o ácido fosfórico, quando de elevado grau de pureza, tem várias outras aplicações.

5. ESPECIFICAÇÕES

A Lei 86.955 de 18.02.82, que dispõe sobre a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes, define-os como "substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas" (Decreto 86.955 publicado no DOU em 24.02.82).

Os **fertilizantes minerais** são constituídos por compostos inorgânicos e orgânicos sintéticos obtidos por processos industriais (ex.: uréia). Podem ser **simples** (com um único composto químico, mas com um ou mais nutrientes, macro e/ ou micro) ou **mistos** (resultam da mistura de dois ou mais fertilizantes simples). Os fertilizantes mistos subdividem-se em vários tipos, sendo os mais conhecidos as **misturas** (mistura física de dois ou mais fertilizantes simples que podem estar individualmente na forma granulada ou em pó) e os fertilizantes **complexos** ou granulados complexos (são preparados por processo químico contendo dois ou mais compostos químicos em cada unidade de grânulo) (Kulaif, 1997).

O fósforo é um dos 16 nutrientes considerados essenciais e/ ou necessários ao crescimento e à reprodução das plantas. Em função das quantidades necessárias e importância no processo de desenvolvimento das plantas, os nutrientes classificam-se em (Ferreira e Cruz eds., 1991; FAO/IFA, 2002; POTAFOS/NUTRI-FATOS, 2005; Resende, 2005):

- (i) macronutrientes primários - N, P, K;
- (ii) macronutrientes secundários - Ca, Mg, S;
- (iii) micronutrientes ou oligoelementos - B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, Na, Si.

A necessidade de fertilizantes nos solos exprime-se em kg/ha para os macronutrientes e em g/ha para os micronutrientes. Os fertilizantes fosfatados mais comuns podem ser classificados com base no número de nutrientes e na sua composição química:

- a) Com um macronutriente primário (P)
 - superfosfato simples (SSP)
 - superfosfato triplo (TSP)
 - termofosfato magnesiano
- b) Com dois macronutrientes primários (P, N)
 - fosfato monoamônico (MAP)
 - fosfato diamônico (DAP)

c) Formulações NPK

- binária
- baixa concentração
- alta concentração fosfatada
- alta concentração nitrogenada

Há dois tipos de empresas na indústria de fertilizantes: mineradoras/produzoras de matérias-primas e de produtos intermediários e misturadoras/vendedoras de fertilizantes. No Brasil são exemplos do primeiro tipo as empresas FOSFERTIL, BÜNGE/SERRANA, COPEBRAS (Anglo American) e GALVANI S.A. As empresas misturadoras/revendedoras são numerosas e têm a sua Associação, a AMA - Associação dos Misturadores de Adubos do Brasil. Essas empresas preparam e vendem grande número de produtos/misturas, muito diversificados.

As empresas produtoras atuam também como misturadoras e ainda no campo da química. Estruturam-se em complexos industriais principalmente nas regiões Centro-Sul, Sudeste e Sul do Brasil.

A indústria dos fertilizantes fosfatados recorre a matérias primas básicas (*rocha fosfática, enxofre e amônia anidra*) e produtos intermediários (*ácidos fosfórico, sulfúrico e nítrico*).

Matérias-Primas Básicas

Rocha fosfática - Rochas ricas de minerais do grupo da apatita (não confundir, como acontece frequentemente, com o termo *concentrado fosfático*, produto que resulta do beneficiamento da rocha fosfática). No Brasil, as rochas fosfáticas apresentam teores de P_2O_5 oscilando entre 5% (Jacupiranga - SP) e 22% (Paulista - PE). Depois de beneficiamento o concentrado fosfático atinge teores de P_2O_5 que variam entre 32% e 38%. O teor de fósforo é medido sob a forma de P_2O_5 (pentóxido de difósforo) contido, ou em BPL ("Bone Phosphate Lime") que exprime o P em termos de fosfato tricálcico - $Ca_3(PO_4)_2$, isto é, 1% de P_2O_5 = 2,185% de BPL. Na Tabela 5 resumem-se as

especificações para os concentrados de rocha fosfática (*phosphate rock*).

O produto comercial típico de fósforo é um *concentrado cálcio-fosfatado* com $\approx 36\%$ de P_2O_5 e 3 a 4 % de flúor, tendo como principais impurezas óxi- hidróxidos de ferro, argila, fosfatos de alumínio e sílica, geralmente sob a forma de grãos de quartzo. Elementos-traço comuns são os ETR (por vezes com teores significativos), Th-U, Sr, Ba, Mg, Zn e outros elementos raros, ainda mal definidos.

Enxofre - Não são conhecidos depósitos econômicos de enxofre natural (elementar) no Brasil, onde toda a produção provém de gás de refinarias de petróleo, de sulfetos de cobre (Caraíba Metais - BA) e de sulfetos de zinco (Paraíbuna Metais - MG), e de outros. Para complementar a demanda interna o País foi obrigado a importar US\$ 124 milhões em 2003.

Amônia anidra (NH_3) - Obtem-se por reação entre o nitrogênio e o hidrogênio, a pressão e temperatura elevadas, na presença de catalisador. O nitrogênio provém do ar e o hidrogênio pode ter várias fontes, sendo as mais comuns o gás natural e os derivados do petróleo. A amônia, matéria-prima básica para fabricação de fertilizantes nitrogenados, é utilizada na produção de uréia, nitrato de amônio, fosfato monoamônio (MAP), fosfato de diamônio (DAP) e sulfato de amônio.

Tabela 5 - Especificações para o concentrado de rocha fosfática.

Ítems	Valores	Considerações
P_2O_5	Até 42%	
CaO :	1,32 - 1,61	Deve ser o mais baixo possível

P ₂ O ₅		para diminuir o consumo de H ₂ SO ₄ .
Fe e Al	Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃ < 3-4%. P ₂ O ₅ /R ₂ O ₃ ≈ 20 Desejável: 0,1-2% Fe ₂ O ₃ ou 0,2-3% Al ₂ O ₃ com 60-90% passando para o ácido.	Formam fosfatos complexos; influenciam a viscosidade do ácido; originam resíduos de pós-precipitação.
Mg	05-1,5% na apatita. Desejável P ₂ O ₅ /MgO ≈ 78% com 0,2-0,6% MgO.	Forma fosfatos coloidais complexos com Al e F que entopem os filtros.
F	F: 2-4%; P ₂ O ₅ /F: 6-11 nas apatitas; Si/F pode ser maior. F passando 25-75% para o ácido	Corrosivo. Pode modificar a formação de cristais. Possível co-produto.
SiO ₂	1-10%, 5-40% passando para o ácido	Em quantidades elevadas causa abrasão. Transforma o HF em ácido Fluossilícico, menos corrosivo. Forma complexos com Al, Na, Mg e Fé.
Si:F	Baixa razão dá origem a ácido com teor de F elevado	
Sr	0-3% SrO	Inibe a recristalização de gesso hemihidratado.
Cl	0-0,055% passa totalmente para o ácido	Acima de 0,03% provoca forte corrosão.
Carbonato	0,7-8%	Aumenta o consumo de H ₂ SO ₄ .
Matéria orgânica	0,1-1,5%. 15-705 passa para o ácido	Dificulta a filtração. Estabiliza a espuma durante o ataque ácido.
Elementos menores	Mn, Fe, Zn, Ti e Cu	Podem contribuir para a pós-precipitação de fosfatos insolúveis.
Elementos tóxicos	Cd, Hg, Cr, As, Pb, Se, U-Th, V Impõem teores baixos (< 0,8-255 ppm de Cd, por exemplo)	Podem ser micronutrientes potenciais. Passam para o ácido proporções significativas.

U	35-400 ppm U_3O_8 . 75-80% passando para o ácido	Recuperável podendo constituir um subproduto.
---	--	---

Fonte: The Industrial Minerals HandyBook (Harben, 2002).

Produtos Intermediários

Ácido fosfórico - É a matéria-prima utilizada na produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração. Aplica-se também em nutrição animal. Obtém-se por dois processos: via úmida e via térmica. Na via úmida faz-se reagir a rocha (ou o concentrado) fosfática com um ácido (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), separando-se e concentrando-se posteriormente o ácido fosfórico. Utiliza-se a via térmica quando o objetivo é a obtenção de ácido fosfórico de grau alimentar. No ácido fosfórico obtém-se uma concentração de P_2O_5 da ordem de 52-54%. Exemplo: FOSFÉRTIL/Complexo Industrial de Uberaba: P_2O_5 total (52% mín.).

Especificações padrão para o ácido fosfórico:

concentração em P_2O_5 => 52,00%
sólidos => \leq 2,00%
 SO_4^{-2} (sulfato livre) => \leq 1,85%
densidade => 1,7 (35°C)

Ácido sulfúrico - É obtido, principalmente, pelo processo de absorção dupla, a partir da oxidação do enxofre, e por ustulação de pirita, obtendo-se um produto a 98,5%. Fator de consumo médio: 0,35t de S por tonelada de H_2SO_4 produzido.

Especificações para o ácido sulfúrico:

Concentração: 98 a 99 % (em peso)
Densidade: $> 1,84 \text{ g/cm}^3$ (30 °C)
MgO: $\leq 1,10 \%$

Ácido nítrico - É produzido comercialmente pelo processo de oxidação da amônia e absorção na água a pressão variável. No Brasil o *ácido clorídrico* não é utilizado na produção de ácido fosfórico embora sua indústria apresente forte capacidade ociosa e até produção de excedentes. É obtido, principalmente, como produto da fabricação da soda. Segundo o Anuário da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM, de 2003, as capacidades instalada de produção e de vendas em 2002

foram, respectivamente, 283.100 t, 131.632 t e 131.342 t, o que traduz forte capacidade ociosa (53,5%).

Principais produtos comerciais de fertilizantes fosfatados

Concentrado fosfático - Depois do beneficiamento a rocha fosfática atinge concentrações de P_2O_5 que variam entre 32% e 38%. Os valores de BPL oscilam, normalmente, entre 55 e 77% e a umidade, limitada a 3%, raramente excede 1,5% nos produtos comerciais. Na Tabela 6 apresentam-se as especificações gerais, e na Tabela 7 as especificações e a composição do *concentrado* produzido em Tapira, a maior mina do Brasil.

Tabela 6 - Especificações para o concentrado de rocha fosfática.

Ítems	Valores	Considerações
P_2O_5	Até 42%	
CaO : P_2O_5	1,32 - 1,61	Deve ser o mais baixo possível para diminuir o consumo de H_2SO_4 .
Fe e Al	Fe_2O_3 ou Al_2O_3 < 3-4%. $P_2O_5/R_2O_3 \approx 20$ Desejável: 0,1-2% Fe_2O_3 ou 0,2-3% Al_2O_3 com 60-90% passando para o ácido.	Formam fosfatos complexos; influenciam a viscosidade do ácido; originam resíduos de pós-precipitação.
Mg	05-1,5% na apatita. Desejável $P_2O_5/MgO \approx 78\%$ com 0,2-0,6% MgO.	Forma fosfatos coloidais complexos com Al e F que entopem os filtros.
F	F: 2-4%; P_2O_5/F : 6-11 nas apatitas; Si/F pode ser maior. F passando 25-75% para o ácido	Corrosivo. Pode modificar a formação de cristais. Possível co-produto.
SiO_2	1-10%, 5-40% passando para o ácido	Em quantidades elevadas causa abrasão. Transforma o HF em

Si:F	Baixa razão dá origem a ácido com teor de F elevado	ácido Fluossilícico, menos corrosivo. Forma complexos com Al, Na, Mg e Fé.
Sr	0-3% SrO	Inibe a recristalização de gesso hemihidratado.
Cl	0-0,055% passa totalmente para o ácido	Acima de 0,03% provoca forte corrosão.
Carbonato	0,7-8%	Aumenta o consumo de H ₂ SO ₄ .
Matéria orgânica	0,1-1,5%. 15-705 passa para o ácido	Dificulta a filtração. Estabiliza a espuma durante o ataque ácido.
Elementos menores	Mn, Fe, Zn, Ti e Cu	Podem contribuir para a pós-precipitação de fosfatos insolúveis.
Elementos tóxicos	Cd, Hg, Cr, As, Pb, Se, U-Th, V Impõem teores baixos (< 0,8-255 ppm de Cd, por exemplo)	Podem ser micronutrientes potenciais. Passam para o ácido em proporções significativas.
U	35-400 ppm U ₃ O ₈ . 75-80% passando para o ácido	Recuperável podendo constituir um subproduto.

Fonte: The Industrial Minerals HandyBook (Harben, 2002).

Tabela 7 - Especificações e composição do concentrado fosfático de Tapira, a principal mina do Brasil.

Composição (%) =>	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F
Especificações =>	≥ 34,7	≤ 52,5	≤ 1,60	≤ 0,4	≤ 1,1	
Tapira =>	35,0	50,8	1,2	0,2	0,8	1,3

Concentrado Fosfático Seco Microgranulado ("Rocha Fosfática Seca") - 90 a 95% <200#, é comercializado, para aplicação direta, com base nos teores de P₂O₅. Exemplo: FOSFERTIL => P₂O₅ (36,0% máx.); Fe₂O₃ (3,0% máx.); SiO₂ (2,8% máx.); umidade (0,5% máx.).

Rocha Fosfática sem Umidade - É comercializada tendo como base o teor de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - fosfato tricálcico (BPL - “Bone Phosphate Lime”), sendo fatores de penalização teores de óxidos de Fe e Al (*I&A* - *Iron and Aluminium* - sigla internacional) que ultrapassem os limites estabelecidos. Os valores de BPL oscilam, normalmente, entre 55 e 77% e a umidade, limitada a 3%, raramente excede 1,5% nos produtos comerciais.

Rocha Fosfática com Umidade - É aplicada na produção de fertilizantes de aplicação direta. Exemplo: ULTRAFÉRTIL/Catalão => P_2O_5 (36,0 ± 0,5%); Fe_2O_3 (2,5 ± 0,5%); SiO_2 (1,8 ± 1,0%); +325 # (78 ± 12%); umidade (10 ± 5%).

Superfosfato Simples (SSP) - É o principal ingrediente de fertilizantes mistos. Resulta da acidulação da rocha fosfática. A presença de Fe e Al na produção de superfosfato aumenta o consumo de ácido sulfúrico na acidulação, dando origem, além disso, a um produto de menor qualidade. Por outro lado, teores elevados de Fe são indesejáveis em fornos elétricos porque o ferro, combinando-se com o fósforo, origina o ferrofósforo, produto de difícil venda. Exemplos: Superfosfato Simples Farelado produzido no complexo industrial da FOSFÉRTIL/ Uberaba => P_2O_5 CNA + água (18,0%), P_2O_5 sol. água (16,0%); Superfosfato Simples da SERRANA => P_2O_5 solúvel em CNA + água (18%), P_2O_5 sol. água (16,0%); Ca (18 a 20%), S (12%).

Superfosfato Simples Amoniado (SSPA) - Aplicações: Fertilizante. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba e Mínero-Químico de Catalão => Nitrogênio Amoniacal (3,0%), P_2O_5 CNA + água (17,0%).

Superfosfato Simples (SSP) Farelado - Aplicações: Fertilizante. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba e Mínero-Químico de Catalão => P_2O_5 CNA + água (18,0%), P_2O_5 sol. água (16%).

Superfosfato Triplo (TSP) Granulado - Aplicações: Fertilizantes. Exemplo: FOSFÉRTIL/Uberaba => P_2O_5 CNA + água (46,0%), P_2O_5 sol. água (39,0%).

Superfosfato Triplo (TSP) Farelado Grosso - Aplicações: Fertilizantes. Exemplo: FOSFERTIL/Complexos Industrial de Uberaba => P_2O_5 CNA + água (44,5%), P_2O_5 sol. água (38,0%).

Fosfato Diamônico (DAP) - É aplicado em fertilizantes, no tratamento de efluentes e em fermentação alcoólica. Exemplo: FOSFÉRTIL/Piaçaguera => N total (18,0%), P_2O_5 Scan + água (46,0%), P_2O_5 sol. água (38,0%).

Fosfato Monoamônico (MAP) - Aplicações em fertilizantes, no tratamento de efluentes e em fermentação alcoólica. Exemplos: FOSFÉRTIL/Piaçaguera => N total (11,0%); P_2O_5 Scan + água (52,5%), P_2O_5 sol. água (43,0%). FOSFÉRTIL/Uberaba => N total (10,5%), P_2O_5 Scan + água (54,0%), P_2O_5 sol. água (49,0%), Granulometria - retida 4,0mm (0%), passante < 0,5mm (< 5,0%).

Na Tabela 8 indica-se capacidade de produção de produtos intermediários fosfatados, em t/ano. Na Tabela 9, apresentam-se, de forma sintética, as características mais comuns dos principais fertilizantes fosfatados.

Tabela 8 - Capacidade de produção de produtos comerciais fosfatados das principais empresas (t/ano).

Produto/Empresa	Localização	P_2O_5 (%)	Cap.de Produção
Superfosfato triplo (Pó)			
Copebrás	Catalão (GO)	41,0	40.000
Copebrás	Cubatão (SP)	41,0	28.000
Fosfertil	Uberaba (MG)	44,5	435.000
Roulier	Rio Grande (RS)	42,0	50.000
Trevo	Rio Grande (RS)	42,0	78.000
Fosfato Monoamônio (MAP)			
Copebrás (Pó)	Catalão (GO)	48,0	113.000
Fosfertil (Pó)	Uberaba (MG)	54,0	150.000
Fosfertil (Granulado)	Uberaba (MG)	54,0	460.000
Ultrafertil (Granulado)	Piaçaguera (SP)	52,5	253.000
Fosfato Diamônio (DAP)			
Ultrafertil	Piaçaguera (SP)	46,0	8.000

Termofosfato			
Mitsui do Brasil	Poços de Caldas (MG)	18,0	160.000

Fonte: ANDA (2004), COPEBRAS (2005), FOSFÉRTIL (2005).

Tabela 9 - Síntese com a descrição e especificações dos principais fertilizantes fosfatados (valores médios).

Produto	Descrição	Concentr. Comum	Fatores Técnicos	Principais Usos
Superfosfato Simples - SSP (a) $\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	Fertilizante de baixa concentração. Contém dois importantes macronutrientes secundários, Ca e S	20% P_2O_5 total 18% CNA + Água 16% Solúvel em água	0,374t H_2SO_4 0,575t de rocha com 36% de P_2O_5	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Superfosfato triplo - TSP (b) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Produto solúvel na água. Resulta da reação entre o ác. fosfórico e o concentrado fosfático	46% P_2O_5 total 42% P_2O_5 solúvel CNA + Água	0,346t H_3PO_4 (100%) 0,393t rocha 36% P_2O_5	Empregado para aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Mono-amônico - MAP $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Produto solúvel em água. Resulta da reação entre ác. fosfórico e amônia. Pode ser obtido em pó e granulado, quando a razão molar é igual a 1	10-11% N e 54% P_2O_5 total 10-11% N e 52% P_2O_5 Solúvel CNA + água 10-11% N e 48% P_2O_5 solúvel água	0,136 t amônia 0,540t H_3PO_4 (100%)	Fertilizante de aplicação direta no solo ou em formulações NPK
Fosfato Diamônico - DAP $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Solúvel em água. Resulta da reação entre ác. fosfórico e amônia. Forma-	18% N e 46% P_2O_5 total e Solúvel CNA + Água.	0,232 t amônia 0,468 t H_3PO_4 (100%)	Aplicação direta no solo ou em formulações NPK

	se uma lama com razão molar 1,5 que com uma quantidade adicional de amônia, passa a 2M	18% N e 40% P_2O_5 solúvel em Água	040 t H_2SO_4	
Fosfato Natural, Parcialmente Acidulado	É obtido por ataque da rocha fosfática, com baixa concentração de P_2O_5 , pelo H_2SO_4	20% P_2O_5 Total 9% P_2O_5 e Solúvel CNA + Água 5% P_2O_5 Solúvel na Água	0,220t H_2SO_4 0,780t Fosfato Natural	Fertilizante de aplicação direta no solo

(a) *Superfosfato Simples* - Foi o primeiro fertilizante obtido industrialmente (século XIX)

(b) *Superfosfato triplo* - Resulta do ataque do concentrado por ácido fosfórico. A produção de superfosfato triplo vem aumentando desde o início do século, principalmente em usinas implantadas na boca das minas. A sua composição, com 41 a 48% de P_2O_5 disponível, quase todo solúvel na água, tem sido fator decisivo e a principal razão desta grande procura e valorização.

Formulações NPK

Formulações ou misturas NP e NPK resultam da reunião de 2 ou mais nutrientes, em proporções tais que atendam às necessidades nutricionais das culturas (Tabela 10). Dependem de variáveis como solo, tipo de cultivar, clima e morfologia.

Tabela 10 - Exemplos de formulações NPK.

Anda	Yara
2 - 20 - 20	15 - 15 - 15
4 - 14 - 8	20 - 10 - 10
4 - 20 - 20	13 - 13 - 21

5 - 25 - 15	12 - 12 - 17 - 2 (MgO)
5 - 25 - 25	22 - 14 - 00
12 - 6 - 12	20 - 20 - 00
14 - 7 - 28	
20 - 5 - 20	

Fontes: ANDA (2004); YARA (2004).

Na Tabela 10 apresentam-se alguns exemplos de teores de P em formulações NPK.

Tabela 11 - Teores de P em alguns fertilizantes.

Misturas/Fertilizantes	P ₂ O ₅ (%)
Fertilizantes NPK	5 - 24
Fertilizantes NP	6 - 34
Fertilizantes PK	5 - 30
DAP	42 - 48
MAP	52

Fonte: YARA (2004).

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Não existe substituto para o nutriente fósforo em seu uso como fertilizante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM (2003 - 2002): Anuário da Indústria Química Brasileira.

ANDA (2004 - 2003 - 2002- 2001): Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes, Associação Nacional para a Difusão de Adubos 2003, São Paulo, 1987-2004.

- ANDEF (2004): Associação Nacional de Defesa Vegetal, [www.andef.com.br].
- ARAÚJO, R. V. de *et al.*, (2004): Lixiviação clorídrica de concentrado fosfático: estudo de caso. XX ENTEMME, vol. I, p. 533-540.
- ARAÚJO, R. V. de (2003): Fosfatos: Uma abordagem sobre minérios e produção/consumo no Brasil - Projeto Rotas Alternativas p. 243-251. In: NIELSON H. e SARUDIANSKY, R., eds. (2003): Fertilizantes y Enmiendas de Origen Vegetal, Ed. Panorama Minero.
- BÜNGE (2005): [www.bungefertilizantes.com.br].
- CHAVES, A. P. e OBA, C. A. I. (2004): Críticas ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade [[www.cetem.gov.br /Publicações/Série Estudos e Documentos nº 63](http://www.cetem.gov.br/Publicações/Série%20Estudos%20e%20Documentos/nº%2063), 25 p.
- COPEBRAS (2005): www.copebras.com.br
- CPRM (1997): Nota Explicativa do Mapa Síntese do Setor de Fertilizantes Minerais (NPK) no Brasil, CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro.
- DNPM (2004 - 2003 - 2002 - 2001): Sumário Mineral, Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.
- HEINRICH, E. Wm. (1966): The Geology of Carbonatites, 607p., Rand M^c. Nally & Company.
- FAO (2003): Économie de l'agriculture de conservation, 67 p. [www.fao.org], acesso em 28/03/05.
- FAO (2004): Fertilizer use by crop in Brasil, 52 p. [www.fao.org], acesso em 21/03/05.
- FAO/IFA (2000): Stratégies em matière d'engrais, 110 p. [www.fao.org], acesso em 22/03/05.
- FAO/IFA (2002): Los fertilizantes y su uso, 4ª ed., 77 p. [www.fao.org], acesso em 22/03/05.

- FERNANDES, H. M., RIO, M. A. P. e FRANKLIN, M. R. (2004): Impactos radiológicos da indústria dos fosfatos [www.cetem.gov.br/Publicações/Série Estudos e Documentos nº 56, 46 p.
- FERREIRA, M. E. e CRUZ, M. C. P. eds. (1991): Micronutrientes na agricultura, POTAFOS/CNPq, 734 p.
- FOSFERTIL (2004): [www.fosfertil.com.br], acesso em 09/11/04.
- HABASHI, F. (1994): Phosphate fertilizer industry. Processing technology, *Industrial Minerals*, março 1994, p. 66-9.
- HABASHI, F. e AWADALLA, F.T. (1988): In situ and dump leaching of phosphate rock, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 27, 11, 1988, p. 2165-9.
- HARBEN, P. W. (2002). The Industrial Minerals Handbook, 4th Edition, 412p. Industrial Mineral Information, p. 252-262.
- IFA (2004): [www.fertilizer.org/ifa].
- IFA (2002): Sumary Report - Global Agricultural Situation and Fertilizer Demand in 200/01 and 2001/02, 11p.
- INDUSTRIAL MINERAL AND ROCKS (2006 e 2002).
- ISHERWOOD, K. E. (2000): O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente, IFA/UNEP/ANDA, 60p. [www.fertilizer.org], acesso em 08/03/05.
- KULAIF, Y (1997): A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil, CETEM, Série Estudos e Documentos.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (2005): Fertilizantes e sustentabilidade: o fósforo na agricultura brasileira, Série Estudos e Documentos, CETEM (em edição).
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. e NASCIMENTO (2003): M, Fertilizantes e Sustentabilidade na Agricultura: Uma Abordagem Mínero-Química-Metalúrgica, CETEM, [www.cetem.gov.br/Publicações/Série Estudos e Documentos nº 53.

- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. (1996): A indústria de fosfatos no Brasil: rumos alternativos para aproveitamento de subprodutos e redução de impactos ambientais. Tema, CETEM.
- LOPES, A. Scheid; GUILHERME, L. R. G.; SILVA, C. A. P. da (2003): Vocação da Terra, ANDA, 23 p.
- MASON, B. H (1971): Princípios de Geoquímica, Editora da USP/Ed. Polígono.
- Mc CLELLAN, G. H. e KAUWENBERG, S. J. (1990): Mineralogy of sedimentary apatites . *Phosphorite research and development*, Geol. Special Publ., 52, p. 23-31.
- MINERAL GALLERY (2004): [http://mineral.galleries.com/minerals/phosphat_apatite], acesso em 16/11/04.
- MORAES, A. Ermírio de (2005): Brasil futuro celeiro do mundo, Jornal do Brasil, 03/04/05.
- OBA, C. A. I. (2004): Fabricação de um fertilizante organo-fosfatado, [[www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br/Publicações/S rie_Estudos_e_Documentos_n _62)]/Publicações/Série Estudos e Documentos n  62, 2004.
- OBA, C. A. I. e CHAVES, A.P. (2000): Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para produção de fertilizantes organo-fosfatados, Bol. Técnico EP/USP/Depto. Eng. Minas, 21p.
- PEREIRA, F. (2003): Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphat s avec réduction des nuisances environnementales et r cup ration des terres rares. Tese de doutorado, Universidade Jean Monnet/Escola de Minas de Saint-Étienne - França, 228p.
- PHOSPHORUS e POTASSIUM (1990): n  169, p. 28-36.
- POTAFOS (2005): [www.ppi.ppic.org], Publicações POTAFOS, Arquivo do Agrônomo n  10 - Nutri-fatos, 24p. , acesso em 15/04/05.

- RESENDE, A. V. de (2005): Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas [www.cetem.gov.br]/Publicações/ Série Estudos e Documentos nº 64, 2005.
- SANTOS, R. L. C. e ARAÚJO, R. V. V. (2005): Fosfertil/Ultrafertil, In: 'Usinas Metalúrgicas de Metais Não-Ferrosos no Brasil', p 57-98, em edição.
- SCHORR, M. e LIN, I. J. (1997): Wet process phosphoric acid production, problems and solutions, Industrial Minerals, abril 1997, p. 61-71.
- SHREVE, R. N. e BRINK Jr. (1977): J. A Indústrias de Processos Químicos. Editora Guanabara, 710p.
- SOUZA, A. E. (2001): Fosfato, DNPM, Balanço Mineral Brasileiro, 37p.
- VALARELLI, J. V. e GUARDANI, R. (1981): Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como Fertilizantes "*Fertilizantes*" vol. 3, nº3.
- VALARELLI, J. V. *et al.*, (1993): Ardósias verdetes de Cedro do Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica, Anais da Ac. Bras. Ciências, vol. 65.
- VAN STRAATEN, P., (2007). Agrogeology - The use of Rocks for Crops. Universidade de Guelph/P. van Straaten., 440p.
- WAGGAMAN, Wm. H. ed. (1969a): Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers, Hafner Publishing Company, 680p.
- WAGGAMAN, Wm. H. (1969b): Other water-soluble phosphatic fertilizers, In: WAGMAN, Wm. H, ed.- *Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers*, p. 345-355
- YARA (2004): *Yara with strong growth in Brazil*, [www.yara.com], acesso em 11/11/04.
- ZAPATA, F. e ROY, R. N. eds.(2004): Use of phosphate rocks for sustainable agriculture, *Fertilizer and Plant Nutrition Bull.* 13, FAO, 165p. [www.fao.org], acesso em 28/03/05.