



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PAULO VICTOR CAMPOS SOUSA

**DIFERENCIAÇÃO DE MATERIAIS FOSFÁTICOS FERTILIZANTES
AGRÍCOLAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Ananindeua, PA
2018

PAULO VICTOR CAMPOS SOUSA

**DIFERENCIAÇÃO DE MATERIAIS FOSFÁTICOS FERTILIZANTES
AGRÍCOLAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, pela Faculdade de Engenharia de Materiais, do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará.

Orientadora: Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz

Ananindeua, PA
2018

Paulo Victor Campos Sousa

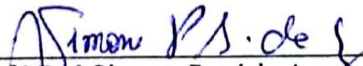
**DIFERENCIAÇÃO DE MATERIAIS FOSFÁTICOS FERTILIZANTES
AGRÍCOLAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia de Materiais, do *Campus* Universitário de Ananindeua, da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do Bacharelado em Engenharia de Materiais.

Data da Aprovação: 07/12/2018

Conceito: EXCELENTE


BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranda da Paz
Orientadora – UFPA



Prof.^a Dr.^a Patrícia Soares Bilhalva dos Santos
Examinadora Externa – UFPA



Prof. MSc. Alacid do Socorro Siqueira Neves
Examinador Interno – UFPA

**Ananindeua, PA
2018**

Dedico este trabalho às minhas amadas mães,
Maria das Graças Campos e Valdeni Marinho, por
serem minha base e por todo apoio, amor e
ensinamentos de vida a mim oferecidos.

Pedro Sérgio Sousa (*In memoriam*)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o poder divino que me permite viver, por me agradecer todos os dias com sua infinita bondade, por ser meu guia em todos os caminhos que escolhi e que ainda buscarei, por ser meu amparo em todos os momentos de angústia e aflição, por me exemplar com sua sabedoria, e por me proporcionar sonhar e alcançar meus sonhos.

À minha família, por ser meu alicerce fundamental, repleta de pessoas que me forneceram apoio inigualável e continuam sonhando junto a mim. Ressalto a minha amada tia Valdirene Marinho que compreendeu minha impaciência e ausência, porém sempre se fez presente, contribuindo carinhosamente nesta jornada inicial de minha vida.

À Prof.^a Dr.^a Simone Paz, por quem possuo inefável admiração, que me orientou neste trabalho e me possibilitou mergulhar no mundo da pesquisa, dando-me oportunidades únicas de aprendizado e crescimento, sendo um sinônimo exemplar de profissionalismo, atitude, dedicação e idoneidade.

Ao MSc. Alan Albuquerque, pessoa de essencial importância na construção deste trabalho, o qual me forneceu exímia co-orientação, guiando-me nas diversas tomadas de decisões e me auxiliando, pacientemente, nas soluções de meus questionamentos.

Ao Prof. Dr. Edinaldo Cunha, por me inserir e orientar no caminho científico, por compreender minhas decisões, por todo apoio, auxílio e grande amizade.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral, pela infraestrutura de qualidade disponibilizada.

Aos meus amigos do Laboratório de Caracterização Mineral, por todo apoio e colaboração nas inúmeras atividades necessárias para a elaboração deste trabalho, por todas as conversas de mútuo aprendizado, por me impulsionarem em minhas escolhas, por serem meus ombros e também pelas diversas histórias e companheirismo diários.

Aos meus grandes companheiros de curso, que durante a graduação se fizeram mais do que amigos, tornaram-se minha segunda família, muitas vezes seguraram em minhas mãos para que eu não caísse, ajudaram-me a amadurecer e me tornar uma pessoa melhor. Gratidão por serem peças únicas e especiais em minha jornada, os levarei por onde for em minhas memórias e em meu coração.

Aos meus grandes amigos da academia Sprint, horário das 6 horas, que me ajudaram a superar diversas barreiras, compartilhando histórias, dramas cotidianos e muitas risadas, fazendo daquelas poucas horas diárias momentos únicos de descontração, terapia diferenciada e muito exercício para o corpo e para a alma.

Enfim, agradeço a todos, que de maneira direta ou indireta, foram degraus para que se tornasse possível o advento deste trabalho.

“A sabedoria é resplandecente e sempre viçosa. Ela é facilmente contemplada por aqueles que a amam, e é encontrada por aqueles que a procuram. Ela até se antecipa, dando-se a conhecer aos que a desejam. Quem por ela madruga não se cansará, pois a encontrará sentada à sua porta. Meditar sobre ela é a perfeição da prudência; e quem ficar acordado por causa dela em breve há de viver despreocupado. Pois ela mesma sai à procura dos que a merecem, cheia de bondade, aparece-lhes nas estradas e vai ao seu encontro em todos os seus projetos.”

Sb 6, 12-16

RESUMO

O Agronegócio é uma das atividades econômicas mais importantes do Brasil, se não a mais importante. No caso da Agricultura, pode se dizer que a alta produtividade brasileira se deve ao adequado preparo do solo, o qual precisa ser fértil e ter pH ligeiramente ácido. A reposição de nutrientes é quase sempre necessária, por isso os custos com fertilizantes são elevados. O fósforo é um elemento essencial para o crescimento de qualquer vegetal e por isso é classificado como um macronutriente, aquele consumido em grande quantidade. O Brasil apresenta uma carência desse nutriente e por isso importa cerca de 50% do que consome. Fontes alternativas estão sendo estudadas, assim como, as variedades agrominerais disponíveis no Brasil e seus produtos derivados após tratamentos químicos e/ou térmicos. De forma geral, o custo para caracterização e classificação dos materiais fosfáticos são elevados dada a complexidade das assembleias mineralógicas e/ou transformações termoquímicas. Assim, buscou-se neste trabalho estabelecer parâmetros de diferenciação fosfática usando a espectroscopia no infravermelho, uma técnica prática, rápida e relativamente de baixo custo, utilizando seis variedades fosfáticas distintas. Condições de preparação de amostra, de medida e de análise foram estudadas para as regiões espectrais Near e Middle. Os resultados revelaram que para ambas as regiões espectrais, a resolução mais adequada consistiu em 8 cm^{-1} ; quanto ao modo de preenchimento do porta-amostra para medida de reflectância difusa (DRIFT), a forma randômica deve ser a prevalecida, embora em casos como o observado neste trabalho, que para as medidas na região Near, a preparação orientada não causou prejuízo, não se observou qualquer mudança significativa nos espectros comparados entre randômico e orientado, e portanto pela praticidade pode ser escolhida. Observou-se ainda que as melhores resoluções das bandas na região Middle são sob amostra diluídas em KBr, seja no modo DRIFT ou TRANSMITÂNCIA, que apresentaram a qualidade dos espectros bem superiores àqueles obtidos pelo modo ATR. O desenvolvimento de um banco de dados conciso e mais detalhado para materiais fosfáticos foi estabelecido, e as informações na biblioteca construída vão além de apenas informar a posição da banda referente aos grupos funcionais fosfáticos; detalhe da microestrutura da fase fosfática e também da assembleia de fases presentes pode ser interpretada de posse do perfil espectrométrico cadastrado.

Palavras-chave: Fosfatos. Caracterização tecnológica. FTIR. Condições de análise.

ABSTRACT

Agribusiness is one of the most important economic activities of the Brazil. The high level of Brazilian productivity agriculture is due of the adequate preparation of the soil, which must be fertile and slightly acidic. The replacement of nutrients is necessary; therefore, the costs with fertilizers are high. Phosphorus is an important element to the growth of any vegetable, which is classified as a macronutrient, because is required in large quantity. The Brazil present deficit this nutrient and imports about 50% of what is consumed. Alternative sources are being studied, as well as their by-products after chemical and/or thermal treatments. In general, the cost for characterization and classification of phosphate materials is high, mainly due the complexity of mineralogical assemblages and/or thermochemical transformations. Thus, the aim of this research was determine parameters of phosphate differentiation using infrared spectroscopy, a practical, quick and relatively cheaply technique, using six different phosphate varieties. Sample preparation, measurement and analysis conditions were studied for Near and Middle spectral regions. The results revealed that for both spectral regions, the most adequate resolution was 8 cm^{-1} ; the filling mode of the sample holder for diffuse reflectance measurement (DRIFT) must be the random form. When it was compared spectra between random and oriented, the oriented preparation form did not cause significant damage in the Near region, thus, for practicality, this method may be chosen. The best resolutions of the bands in the Middle region was using sample diluted in KBr, whether in DRIFT or TRANSMITANCE mode, which was better than those obtained by ATR mode. The development of a concise and more detailed database for phosphate materials was established, and the information in the constructed library goes beyond of the information about the position band concerning the phosphatic functional groups. The spectrometric profile registered can help to obtain details about microstructure of the phosphate and of the assembly of phases present.

Key words: Phosphates. Technological characterization. FTIR. Conditions of analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cadeia produtiva dos fertilizantes NPK.....	20
Figura 2 – A distribuição dos recursos de fosfato do mundo.....	21
Figura 3 – Rota de produção dos principais fertilizantes químicos fosfatados.....	23
Figura 4 – Espectro eletromagnético.....	27
Figura 5 – Tipos de vibrações moleculares.....	29
Figura 6 – Etapas do processo de preparação das amostras.....	34
Figura 7 – Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho.....	35
Figura 8 – Planejamento experimental para as análises por FTIR.....	36
Figura 9 – Aparatos para a análise no modo de reflectância difusa.....	37
Figura 10 – Aparatos para análises no FTIR.....	38
Figura 11 – Aparatos para a análise por difratometria de raios X.....	39
Figura 12 – Composição mineralógica das amostras FC e IPT-18B.....	42
Figura 13 – Composição mineralógica das amostras FM, FL e FCL.....	43
Figura 14 – Composição mineralógica do Espeleotema Fosfático.....	44
Figura 15 – Espectros e absorção no infravermelho na região NIR das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM preparadas de forma orientada e randômica.....	45
Figura 16 – Espectros de absorção na região MIR do infravermelho das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM preparadas de forma orientada e randômica.....	46
Figura 17 – Espectros de absorção na região NIR do infravermelho das amostras em modo de comparação sem e com a presença de KBr.....	47
Figura 18 – Espectros de absorção na região MIR do infravermelho das amostras em modo de comparação sem e com a presença de KBr.....	48
Figura 19 – Espectros de absorção de infravermelho entre as regiões NIR e MIR das amostras EF, FCL e FF, em resoluções de 4 cm^{-1} , 6 cm^{-1} e 8 cm^{-1}	51
Figura 20 – Espectros de absorção de infravermelho na região MIR da amostra EF nos modos de análise por DRIFT, TRANSMITÂNCIA e ATR.....	52
Figura 21 – Identificação de bandas nos espectros de absorção na região NIR do infravermelho das amostras.....	53
Figura 22 – Definição e correlação das principais bandas representativas para o banco de dados presentes nos espectros das amostras de acordo com suas origens.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regiões espectrais do infravermelho.....	27
Tabela 2 - Procedência, identificação e código das amostras.....	33
Tabela 3 - Composição química dos fosfatos.....	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa	13
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Objetivo geral	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Fertilizantes.....	16
2.1.1 Definições, funções e classificações.....	16
2.1.2 Matérias-primas e cadeia produtiva.....	18
2.1.3 Fosfatos.....	19
2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier – FTIR	26
2.2.1 Fundamentos.....	26
2.2.2 Instrumentação.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais.....	33
3.1.1 Procedência e nomenclatura dos materiais de estudo.....	33
3.2 Métodos	33
3.2.1 Preparação das amostras	34
3.2.2 Caracterização química das amostras	35
3.2.3 Caracterização mineralógica das amostras	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Composição química dos fosfatos.....	40
4.2 Composição mineralógica dos fosfatos	41
4.2.1 Fosfatos de origem ígnea.....	41
4.2.2 Fosfatos de origem intempérica.....	42

4.2.3 Fosfatos de origem biogenética	44
4.3 Identificação dos grupos funcionais, métodos de preparação e condições de análise em FTIR.....	44
4.3.1 Métodos de preparação e condições instrumentais de análise.....	44
4.4 Base de dados espectrais para materiais fosfáticos	54
5 CONCLUSÕES.....	56
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS	58
APÊNDICES	64

1 INTRODUÇÃO

Dentre os agrominerais conhecidos, os fosfatos se estabelecem como um dos recursos minerais altamente requerido no setor primário da economia, levando em consideração que os minerais fosfáticos são responsáveis por conceder o elemento fósforo ao solo e, por conseguinte, às plantas.

O fósforo agrega em si diversas funções necessárias à sobrevivência e ao desenvolvimento de culturas vegetais. Porém, diante da grande variedade de solos existentes, das variações em taxas pluviométricas e também do uso intensivo de terras para a agricultura, o fósforo não consegue estabelecer seu ciclo de maneira eficiente, tornando a maioria dos solos empobrecidos desse elemento.

As fontes de materiais fosfáticos possuem variadas procedências, sendo que a grande maioria das rochas fosfáticas obtidas são provenientes de depósitos sedimentares, geralmente de fácil acesso e processamento simplificado. O Brasil, por sua vez, conta com grandes depósitos de fosfato, porém, de origem ígnea, que atribui um processamento bem mais custoso, principalmente devido à necessidade de outras matérias-primas.

Com boa parte dos seus solos carente deste nutriente básico sob forma disponível às plantas, e também sem autossuficiência na obtenção de fertilizantes fosfáticos, o país agroexportador permeia por um impasse. Assim, a busca por novos recursos fosfáticos e otimização dos processos de produção de fertilizantes, tornam-se recorrentes.

Desse modo, a caracterização tecnológica se apresenta como um recurso fiel à busca por respostas dentro de diversos campos de estudo, o que enquadra o uso das variadas técnicas de análise na área de fertilizantes, mais especificamente, os fosfáticos. Dentre as técnicas conhecidas, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) se destaca por ser bastante empregada em áreas que utilizam compostos orgânicos. Porém, atualmente a técnica também está sendo comumente empregada em áreas que envolvem diversos materiais inorgânicos, inclusive os que possuem ligações fosfáticas, como no caso de investigações acerca da síntese de nanopartículas de fluoroapatita realizada no estudo de Karimi et al. (2017) e também na elaboração de um fertilizante fosfatado tendo como base um fosforito natural desenvolvido por Minjigmaa et al. (2016).

Sendo assim, a técnica de FTIR, por ser simples e eficaz, pode se tornar forte aliada no processo de investigação e qualificação de materiais fosfáticos para fins agrônômicos, principalmente ao agregar robustez de informações em plataformas de base de dados. Mesmo

dispondo de grande eficiência, para o uso da técnica são necessárias observações das melhores condições de análises e preparações de amostras, em decorrência da interferência direta destes fatores na qualidade dos resultados. Estas especificidades da instrumentação e das respostas dadas em espectros de absorção são importantes para garantir a obtenção e coerência de informações cristalóquímicas.

Nesse contexto, investigações químicas e mineralógicas acerca de diferentes materiais fosfáticos amazônicos em comparação com um material fosfático de referência nacional foram realizadas, aliando dados de difratometria de raios X e fluorescência de raios X com os de FTIR, a fim de se obter um banco de dados de materiais fosfáticos com potencial agrônomo, bem como estabelecer as melhores condições de análises e preparação de amostras para FTIR.

1.1 Justificativa

A economia brasileira é dimensionada por variados setores que dão aporte para o crescimento do país. Dentre os setores de alto impacto na economia, o agronegócio recebe destaque pela expressiva atuação no PIB brasileiro que, de acordo com o estimado pela Confederação da Agricultura e Pecuária, em 2017 contribuiu com 23,5% do total (CNA, 2017). Além disso, o *agrobusiness* brasileiro ainda é alvo de enorme demanda e expansão, tanto internamente quanto majoritariamente pelo grande mercado internacional de *commodities* agrícolas, principalmente por países emergentes como China, Índia e Rússia (CHAVES, 2010; KULAIIF; GÓES, 2016).

Diante da perspectiva de crescimento do agronegócio brasileiro, cabe enfatizar a proporcional importância da utilização de agrominerais, sobretudo potássicos e fosfáticos, que, juntamente aos compostos nitrogenados, compõe a produção de fertilizantes básicos (NPK). Ressalta-se ainda a notoriedade da relação produção-consumo destes fertilizantes na agricultura brasileira, onde a produção atende com menos de 40% do seu consumo, constatando-se uma contraposição em que o Brasil segue como um dos maiores produtores mundiais de alimentos, porém com solos extremamente carentes de nutrientes e insuficiente em matéria-prima para a produção de fertilizantes (ISHERWOOD, 2000; CHAVES, 2010; ALMEIDA et al., 2015).

Os fertilizantes são os responsáveis por disponibilizar às plantas elementos químicos essenciais para suas funções vitais. Estes elementos, ditos como macro e micronutrientes, são constituintes de muitos componentes das plantas, tais como proteínas, ácidos nucleicos e clorofila, e são essenciais para diversas funções nos vegetais relacionadas à manutenção da

pressão interna, ação enzimática e energética. A carência de qualquer um destes nutrientes pode afetar diretamente o crescimento e desenvolvimento dos vegetais (ISHERWOOD, 2000).

Neste contexto, o fósforo é o principal macronutriente no que diz respeito ao processo de conversão de energia solar em alimento, bem como na produção de fibra e óleo pelas plantas. Garante papel importante em funções vitais e desenvolvimento dos vegetais, sendo necessário para fotossíntese, metabolismo de açúcares, armazenamento e transferência de energia, divisão celular, alargamento das células e a transferência de informação genética (POTAFOS, 2009).

O Brasil é o quinto maior produtor de concentrado fosfático, apresentando uma produção correspondente a 5,2 milhões de toneladas que, em 2016, contribui com aproximadamente 2% da produção mundial (USGS, 2018). Em contrapartida, a dependência brasileira de fósforo para aplicação em terras agriculturáveis atinge um percentual de 57%, o que representa o elevado grau de necessidade do país em relação aos insumos fosfatados, principalmente devido ao processamento custoso dos minérios fosfáticos brasileiros (ALMEIDA et al., 2015; FONSECA, 2018).

A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil foi montada nos moldes das indústrias existentes em zonas temperadas, cujos processos e solos são distintos dos que ocorrem em climas tropicais e onde os minérios são diferentes - a origem sedimentar predomina para as mineralizações naturais, enquanto no Brasil a origem ígnea responde por mais de 90% das reservas e da produção -, e aí estaria a origem de muitos dos problemas de perdas de fósforo nas várias etapas de utilização, desde seu processo de lavra à aplicação (VALARELLI et al., 1999).

A técnica instrumental de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier apresenta inúmeras funcionalidades aplicadas principalmente no estudo de materiais orgânicos. Mesmo sendo amplamente difundida, e também utilizada para a identificação de grupos funcionais em materiais inorgânicos, a reunião de dados em uma base concreta acerca de estudos de fosfatos é dificilmente encontrada, de modo que as informações são distribuídas em diversas respostas espectrais dispersas em análises pontuais de materiais específicos.

Nesse contexto, a junção de informações geradas por FTIR para materiais fosfáticos, aliadas à dados provenientes de outras técnicas de caracterização, garante uma importante contribuição para alavancar estudos de investigação por novas fontes de fosfato, bem como a qualificação de materiais inorgânicos em estudos iniciais, além de poder proporcionar eficiência em controles de processos de geração de fertilizantes fosfatados ou bases para

fertilizantes NPK. Sendo assim, o recurso que une informações desse caráter torna-se benéfico a fim de garantir a redução da dependência de insumos agrícolas fosfatados importados, bem como elevar a produção de rochas fosfáticas para proporcionar a autossuficiência brasileira na produção e no uso fertilizantes fosfáticos, e condicionar uma perspectiva crescente da economia agregada à exportação de recursos minerais.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Diferenciar a partir da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier diferentes materiais fosfáticos utilizados como fontes para a elaboração de fertilizantes agrícolas.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar química e mineralogicamente materiais fosfáticos provenientes de origens distintas;
- 2) Desenvolver um banco de dados de FTIR que possibilite qualificar diferentes materiais fosfáticos com potencial uso na produção agrícola;
- 3) Avaliar as condições de análise, preparação de amostra e medidas analíticas de amostras fosfáticas, visando as melhores respostas das bandas de absorção nas regiões espectrais Near-FTIR e Middle-FTIR;
- 4) Identificar grupos funcionais característicos dos materiais fosfáticos para cada região espectral possibilitando diferenciações de suas fontes de acordo com o perfil espectrométrico específico associado às fases geradas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes

2.1.1 Definições, funções e classificações

Os fertilizantes, algumas vezes também chamados de adubos, são definidos como quaisquer substâncias sólidas, líquidas ou gasosas que contêm um ou mais nutrientes vegetais (INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION, 2018). A legislação brasileira, de acordo com o decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, define os fertilizantes como substâncias minerais ou orgânicas, de origens naturais ou sintéticas que necessariamente forneçam aos vegetais os nutrientes essenciais ao seu desenvolvimento (COLEÇÃO DE LEIS DO BRASIL, 1982).

Substâncias fertilizantes são aplicadas desde a antiguidade. Seus usos podem ser atribuídos à observação na natureza na qual as plantas se desenvolveram relativamente bem em locais onde eram depositados excrementos humanos ou animais, resíduos de cinzas, lamas de rios ou plantas mortas. Fatos como estes foram observados e reconhecidos dentro de culturas antigas como a egípcia e a babilônica, o uso de cinzas de madeiras como fertilizante eram recorrentes na região da Europa central e se fizeram presentes até o fim do primeiro milênio. Assim, em meados do século XIX, surgem os primeiros estudos pertinentes às teorias químicas de nutrição e produção das plantas tendo como foco a agricultura e a fisiologia. Desde então, os fertilizantes foram sendo cada vez mais aprimorados, levando em consideração as necessidades do ser humano para o desenvolvimento da agricultura (SCHERER, 2007).

Além da principal função de fornecer ao solo os nutrientes dos quais é deficiente, os fertilizantes também são capazes de promover a aeração, drenagem e proliferação de microorganismos no solo (CHAVES, 2010). Neste sentido, os fertilizantes apresentam fundamental importância para o aumento no rendimento da agricultura, baseado no grau de produtividade (DIAS; FERNANDES, 2006).

As plantas podem conter 92 elementos naturais, porém, 17 elementos são identificados como nutrientes essenciais para o crescimento, são eles: C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B, Cl, Co. Três desses elementos são fornecidos naturalmente pelo ambiente – C, H e O – sendo disponíveis às plantas através do ar (CO₂) e da água, por meio do processo conhecido como fotossíntese (SAVOY, 2018). Nesse contexto, os fertilizantes possuem três principais classificações que envolvem a natureza dos nutrientes a serem fornecidos, suas

condições químicas e suas condições físicas (REETZ JUNIOR, 2016).

Levando em consideração a quantidade requerida pelos vegetais e a sua importância no processo de desenvolvimento, os nutrientes são divididos em duas principais categorias: os macronutrientes, que são necessários em elevadas quantidades às plantas; e os micronutrientes, requeridos em um quantitativo menor. Os macronutrientes são subdivididos em primários (nitrogênio, fósforo e potássio) e secundários (cálcio, magnésio e enxofre); já os micronutrientes são elencados pelos elementos: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e cobalto (KULAIF, 1999; REETZ JUNIOR, 2016).

Os elementos necessários em maiores quantidades são essenciais por serem constituintes de muitos componentes das plantas, tais como proteínas, ácidos nucleicos e clorofila, e são indispensáveis para diversas funções nos vegetais relacionadas à manutenção da pressão interna, ação enzimática e energética. Já os micronutrientes podem interferir nas funções metabólicas das plantas, e geralmente são utilizados em fertilizantes apenas com interesses e objetivos muito específicos. A carência de qualquer um destes nutrientes pode afetar diretamente o crescimento e desenvolvimento dos vegetais (ISHERWOOD, 2000).

Os nutrientes podem ser obtidos de variadas formas para a produção dos fertilizantes, e de acordo com a natureza química do produto eles podem ser classificados em três tipos: minerais, orgânicos e organominerais. Os fertilizantes minerais são produtos constituídos de compostos inorgânicos ou compostos orgânicos sintéticos e são obtidos através de processos físicos, químicos ou físico-químicos. Os fertilizantes orgânicos são constituídos de compostos orgânicos de origem natural (vegetal ou animal), e são obtidos tanto pelos processos já citados para fertilizantes minerais quanto por processos bioquímicos de forma natural ou controlada, podendo ter como base matérias-primas de diferentes origens. Os fertilizantes organominerais são provenientes da mistura de fertilizantes orgânicos e minerais, tendo como função o enriquecimento dos materiais orgânicos por nutrientes vegetais (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998; DIAS; FERNANDES, 2006).

De acordo com Kulaif (1999) os fertilizantes minerais podem ser subdivididos em três classes:

- 1) Fertilizantes simples: substância constituída de apenas um composto químico contendo um ou mais nutrientes;
- 2) Fertilizantes mistos: objeto da mistura de dois ou mais fertilizantes simples;
- 3) Fertilizantes complexos: resultantes de processo tecnológico em que são formados dois ou

mais compostos químicos.

Quanto às suas condições físicas os fertilizantes podem ser sólidos, sob forma de farelado/pó ou granulado; fluídos, em condições de soluções ou suspensões; e também gasosos (SAVOY, 2018).

2.1.2 Matérias-primas e cadeia produtiva

Levando-se em consideração o processo de produção, é sabido que o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) são os elementos mais importantes no desenvolvimento de fertilizantes, formando assim a cadeia NPK. Os demais nutrientes, apesar da importância biológica, por possuírem utilização em menor escala, não condicionam forte influência na indústria de fertilizantes, nem valorização comercial significativas (COPAS, 1994).

Segundo Kulaif e Fernandes (2010), o nitrogênio é proveniente da indústria de gás natural e petróleo, já o potássio e o fósforo são provindos principalmente de *commodities* minerais, conhecidas como rochas potássicas e fosfáticas, que integram juntamente com as matérias-primas de enxofre e calcário, os agrominerais.

Os agrominerais, também chamados de “fertilizantes rochosos” ou petrofertilizantes”, são materiais geológicos de ocorrência natural, beneficiados pela indústria extrativa mineral. Eles fornecem os elementos químicos para a indústria de fertilizantes que caracterizam seu uso como forma processada; ou para utilização direta (forma não processada) pela agricultura para melhorar a produtividade do solo (BENETTI, 1983; LEONARDOS et al., 1987; VAN STRAATEN, 2002; KULAIF; FERNANDES, 2010).

Segundo Isherwood (2000) e Van Straaten (2002), rochas e minerais podem ser utilizados para: aumentar a disponibilidade de nutrientes para o solo atendendo a demanda de culturas com alto potencial de produtividade; levar à produções economicamente viáveis; compensar a perda de nutrientes decorrentes de remoção de culturas e lixiviação ou perdas gasosas; melhorar as condições não favoráveis ou manter boas condições do solo, corrigindo o seu pH; e promover a conservação de nutrientes e da água.

Segundo Van Straaten (2002), os principais e mais conhecidos agrominerais são:

- Salitre, o único mineral de nitrato natural que ocorre em consideráveis depósitos;
- Rochas fosfáticas (PRs) tendo a apatita como o principal mineral de fósforo;
- Minerais de guano constituídos de compostos complexos de P e N;

- Potassa contendo principalmente silvita (KCl) e sais complexos portadores de K;
- Silicatos potássicos, tais como as micas potássicas, glauconitos e rochas vulcânicas com potássio e zeólitas potássicas;
- Enxofre em forma de sulfetos e sulfatos;
- Carbonatos de cálcio e magnésio;
- Vários minerais de silicato e rochas utilizadas para conservar nutrientes (por exemplo zeólitas) ou utilizados para conservar a umidade do solo (por exemplo, escória e pedra-pomes).

A indústria produtora de fertilizantes minerais solúveis envolve um grande número de etapas e produtos até a elaboração dos fertilizantes em sua forma final, ou seja, aquela em que é consumida pelos produtores agrícolas. (KULAIFF; FERNANDES, 2010). Deste modo, a cadeia produtiva destes fertilizantes, descrita na Figura 1, envolve diversas etapas que vão desde a extração das matérias-primas até a disponibilidade final, para uso na agricultura.

2.1.3 Fosfatos

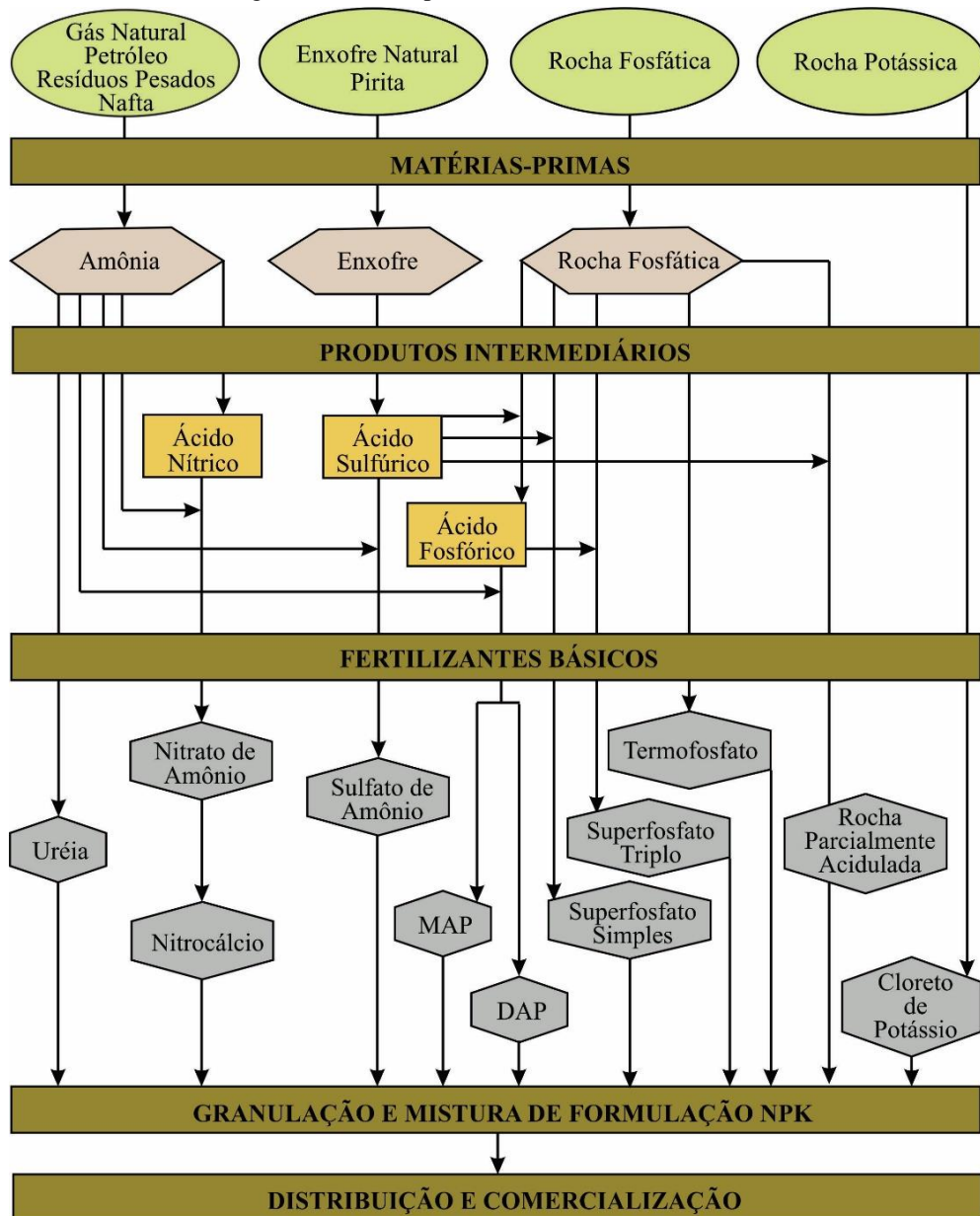
2.1.3.1 Definições, características e classificações

O fósforo se apresenta distribuído na crosta terrestre sob a forma iônica de ortofosfato monovalente ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) e divalente (PO_4^{3-}), sendo mais comumente encontrado em compostos na forma de sais denominados de fosfatos. Os fosfatos são os grandes responsáveis pela produção de energia para a produção vegetal e são usualmente expressos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo (P_2O_5) (SOUZA; FONSECA, 2009).

Os minérios de fósforo são rochas naturais, que podem ser de origem ígnea, sedimentar, metamórfica, biogenética e provenientes do intemperismo. Os depósitos de origem sedimentar e ígnea, são os mais importantes do ponto de vista econômico. (VAN STRAATEN, 2002, 2007; SOUZA, 2001; LAPIDO-LOUREIRO, 2005). Os depósitos sedimentares de fosfato correspondem a 75% de todos os recursos minerais desse íon e atendem cerca de 80% da produção mundial total de rochas fosfáticas. Os depósitos ígneos, metamórficos e intempéricos, calculam aproximadamente 17% dos depósitos totais mundiais, sendo os depósitos ígneos, em sua maioria, compostos por minerais apatíticos, de forma a compor a principal fonte de minérios fosfáticos em diversos países, inclusive o Brasil (VAN STRAATEN, 2002; ABOUZEID, 2008;

PTÁČEK, 2016).

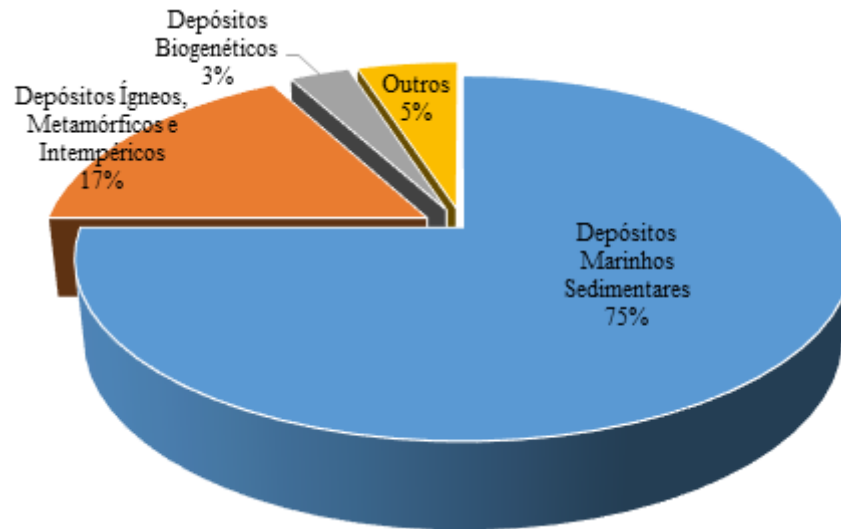
Figura 1 – Cadeia produtiva dos fertilizantes NPK.



Fonte: Petrofertil/Coppe-UFRJ (1992), modificado por Dias e Fernandes (2006).

Os depósitos biogênicos correspondem a concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas por acumulações de excrementos de animais, principalmente de aves marinhas e morcegos, e são responsáveis por cerca de 3% das fontes de fosfato. Nesse sentido, estes depósitos apresentam menor importância econômica (VAN STRAATEN, 2002). Aproximadamente 5% dos recursos minerais de fosfato são originados de outras fontes geológicas (PTÁČEK, 2016). O gráfico visualizado na Figura 2 mostra a distribuição das fontes de fosfato de acordo com sua gênese geológica.

Figura 2 – A distribuição dos recursos de fosfato do mundo.



Fonte: Autor, adaptado de Ptáček (2016).

Os depósitos de fosfato são classificados como: fosfato de ferro-alumínio (Fe-Al-P), fosfato de cálcio-ferro-alumínio (Ca-Fe-Al-P) e fosfatos de cálcio (Ca-P). Essas três classes constituem uma sequência natural de intemperização dos depósitos de rocha fosfática, na qual as formas estáveis de fosfatos de ferro-alumínio representam o estágio mais avançado de intemperismo e o fosfato de cálcio representa a rocha matriz (LEHR, 1964; KAMINSKI; PERUZZO, 1997).

O grupo mineral apatita representa a classe de compostos fosfáticos de maior importância econômica e de maior abundância. São essencialmente fosfatos de cálcio $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]$ que ocorrem em minérios de formação ígnea, que de acordo com o meio de origem, podem sofrer transformações isomórficas, gerando as suas três variações aniônicas com F^- , Cl^- e OH^- , sendo a fluoroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ o principal mineral-minério das rochas fosfáticas, com o teor de P_2O_5 em torno de 42%. Na composição da apatita, o flúor pode ser substituído tanto por hidroxila gerando hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ quanto por cloro formando cloroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$. O Ca^{2+} também pode vir a ser substituído por outros cátions, assim como o radical $(\text{PO}_4)^{3-}$ pode também ser substituído, parcialmente, por outros ânions. Vale ressaltar que os jazimentos fosfáticos não são constituídos de uma única variedade de fosfato, ocorrendo, normalmente, como diferentes fosfatos agrupados ou dispersos no depósito (KAMINSKI; PERUZZO, 1997. LAPIDO-LOUREIRO, 2005; CHAVES, 2010).

Em minérios de origem sedimentar, os cristais de apatita normalmente ocorrem associados à calcita, dolomita, limonitas e argilas, onde predominam as variedades de carbonatoapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4,(\text{CO}_3)_3\text{.}(\text{OH},\text{F})]$ e francolita ou carbonato-fluoroapatita

[Ca₅(PO₄,CO₃)₃(F,OH)]. Nesses depósitos, os cristais são menos desenvolvidos, ocorrendo, normalmente, como cristais criptocristalinos denominado de colofanita (MCCLELLAN; KAUVENBERGH, 1990; ZAPATA; ROY, 2004; LAPIDO-LOUREIRO; MONTE; NASCIMENTO, 2005; CHAVES, 2010).

Dos 370 minerais com teores de fósforo superiores a 10%, apenas 96 apresentam teores semelhantes aos da apatita. Embora esses minerais apresentem consideráveis concentrações de fósforo, apenas os da série da apatita constituem minerais-minérios, pois eles possuem características mineralógicas, químicas e texturais que atendem às melhores condições de beneficiamento e remoção de impurezas, e o melhor processo químico para sua utilização como rocha fosfática de aplicação direta (LAPIDO-LOUREIRO; MONTE; NASCIMENTO, 2005. SOUZA; FONSECA, 2009).

Além dos fosfatos apatíticos de origem ígnea, uma variedade fibrosa amorfa da apatita conhecida como fosforita, que possui origem sedimentar, é passível de processos de exploração para utilização como fertilizantes. Jazimentos de aluminofosfatos produzidos através do intemperismo, e também os de guano que possuem origem biogenética também se destacam por serem fontes de fosfato aplicáveis como fertilizantes. (SOUZA; FONSECA, 2009).

2.1.3.2 Aplicação em fertilizantes

A mineração e o processamento metalúrgico de minérios que contêm fósforo originam o produto conhecido como rocha fosfática (RF) ou concentrado fosfático (ZAPATA; ROY, 2004). No Brasil, grande parte do processo de beneficiamento de minérios fosfáticos para a produção de rocha fosfática compreende basicamente as etapas de britagem, estocagem, homogeneização, moagem primária juntamente com separação magnética de baixo campo, moagem secundária, classificação, deslamagem, concentração por flotação e espessamento (LAPIDO-LOUREIRO; MONTE; NASCIMENTO, 2005).

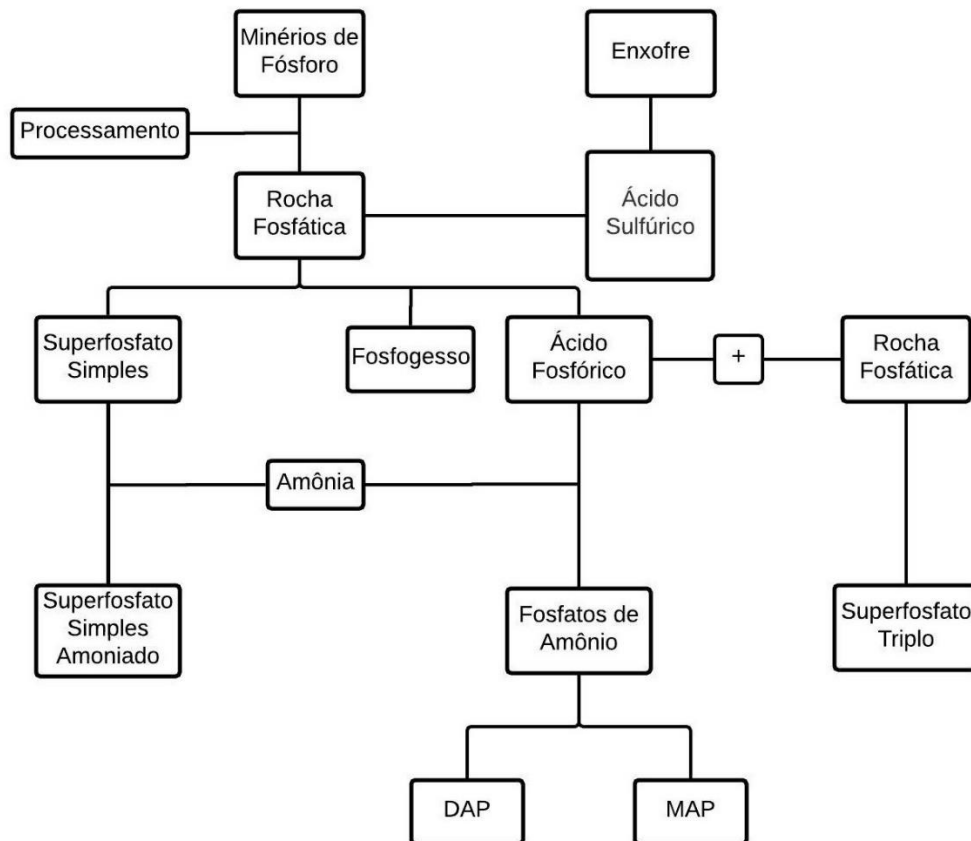
Os produtos de fósforo, principalmente os fertilizantes, são obtidos essencialmente da exploração comercial de alguns depósitos de RF (ZAPATA; ROY, 2004). A indústria de fertilizantes é a maior consumidora de RF, utilizando cerca de 90% de toda produção mundial, necessitando de grande parte da matéria-prima sob a forma de ácido fosfórico, que é resultado do processamento químico de reação de ácido sulfúrico com a rocha fosfática, sendo, portanto, a rota mais utilizada para a obtenção de fertilizantes fosfatados (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2008).

As fontes de fósforo empregadas na elaboração de fertilizantes são divididas basicamente em fontes solúveis, pouco solúveis e insolúveis em água (MOREIRA et al., 1997). As fontes solúveis são as tradicionalmente utilizadas, principalmente devido à elevada quantidade de P disponível às plantas e o menor custo por unidade do elemento presente nos produtos obtidos (PROCHNOW; ALCARDE; CHIEN, 2003).

Além da via química, que gera 90% dos produtos fertilizantes fosfatados, existe ainda o modo de obtenção por via térmica, que corresponde com aproximadamente 2% da produção dos fertilizantes desse nutriente. Cerca de 8% dos fertilizantes fosfatados estão divididos entre as rochas fosfáticas, *in natura*, aplicadas diretamente ao solo e em produtos obtidos de maneiras específicas para outras aplicações (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2008).

Os fertilizantes solúveis, que são obtidos essencialmente por processos químicos, podem possuir composições diversificadas, de maneira que as variações são ocasionadas de acordo com as etapas de modificação dos produtos e subprodutos provindos a partir do processamento da rocha fosfática (DIAS; FERNANDES, 2006). Tal rota de obtenção dos diferentes produtos fertilizantes fosfatados é especificada no fluxograma da Figura 3.

Figura 3 – Rota de produção dos principais fertilizantes químicos fosfatados.



A rocha fosfática tratada com o ácido sulfúrico concentrado dá origem ao fosfato supersimples ou superfosfato simples (SPS), e quando é acrescentada amônia nessa substância, obtêm-se o superfosfato simples amoniado. A reação visualizada na Equação 1 mostra que quando a acidulação do material é realizada com uma elevada quantidade de ácido sulfúrico são obtidos sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado de gesso ou fosfogesso, que vem a ser um subproduto, e o ácido fosfórico, separado através do processo de filtragem, sendo posteriormente clarificado até chegar em um teor de 27 a 30% em P_2O_5 , e então concentrado em evaporadores, chegando ao teor de 52 % em P_2O_5 , de modo que esse produto encontra-se preparado para a produção de outros tipos de fertilizantes fosfatados (LAPIDO-LOUREIRO; MONTE; NASCIMENTO, 2005).



Quando em contato com a RF, o ácido fosfórico permite a obtenção de superfosfato triplo (SPT). Já a reação entre o ácido fosfórico e a amônia resultam em fertilizantes conhecidos como fosfatos de amônio, sendo o monoamônio fosfato – MAP (Equação 2) e o diamônio fosfato – DAP (Equação 3) (GOEDERT; SOUSA, 1984). Outro fertilizante fosfatado popularmente conhecido é o polifosfato, proveniente da reação de neutralização entre amônia e o ácido fosfórico, onde os íons simples de fosfatos (ortofosfatos) são ligados em correntes de diferentes tamanhos (REETZ JUNIOR, 2016).



Os fertilizantes fosfáticos, tanto solúveis quanto insolúveis (que serão discutidos a seguir), são ainda diferenciáveis pela presença ou não de alguns elementos como Ca, Mg, S e N, e através do percentual de P_2O_5 solúveis. A solubilidade do composto de P_2O_5 é dada tanto em água quanto em solução aquosa de citrato neutro de amônio (CNA) para os fertilizantes solúveis, e em ácido cítrico para os insolúveis (DIAS; FERNANDES, 2006).

Os fertilizantes fosfáticos obtidos através da rota sulfúrica, são materiais solúveis em água e são os mais utilizados no mundo, tanto na agricultura quanto como fonte padrão de fósforo em avaliações agrônômicas de fontes de fosfato (BOLAN; WHITE; HEDLEY, 1990). Segundo Benedito (2007), no Brasil a obtenção de ácido fosfórico é realizada exclusivamente através do processamento com ácido sulfúrico, o que acarreta variados problemas como: geração de grande volume de rejeitos; dificuldade de recuperação de produtos que possuem valor agregado, como por exemplo minerais-minério de elementos terras-raras; e também o

consumo elevado de matérias-primas importadas.

Nesse sentido, diferentes fontes alternativas de fosfatos foram desenvolvidas em decorrência da necessidade de fertilizantes e atualmente têm-se a busca e aprimoramento destes materiais. As aplicações dessas fontes estão pautadas no uso de fosfatos naturais, fosfatos naturais parcialmente acidulados, termofosfatos, compostos de materiais com diferentes solubilidades, além de outras formas já utilizadas ou que ainda estão surgindo na área (BENEDITO, 2007).

a) Termofosfatos

Os termofosfatos são produtos fertilizantes resultantes do tratamento térmico de rochas fosfáticas com ou sem a adição de outros materiais, de modo a tornar o fósforo presente mais disponível às plantas. Estes fertilizantes são obtidos por processos térmicos conhecidos como calcinação e fusão, nos quais a temperatura atua na destruição da estrutura cristalina dos minerais de fósforo, formando assim compostos em que o elemento se torna mais disponível aos vegetais, permitindo sua solubilização por ácidos húmicos (POWER; PRASAD, 1997; CHAVES, 2010).

O termofosfato é um produto insolúvel em água e possui elevada solubilidade em ácido cítrico. Perante a acidez natural dos solos ocorre a liberação gradativa do ânion fosfato presente nesses fertilizantes, promovendo assim uma menor fixação do P na solução do solo, e uma melhor e maior absorção pelas plantas. Esta propriedade dos termofosfatos ocasiona um grande interesse de aplicação, visto que os fertilizantes convencionais acidulados são altamente solúveis e rapidamente perdem eficiência de acordo com os solos nos quais são aplicados (MORETTO, 2017).

A diminuição da fixação de fósforo solubilizado no solo ocorre devido a uma “competição” entre os fosfatos e os compostos silícicos pelos sítios de adsorção, permitindo então o aumento no tempo de disponibilidade de P lábil no ambiente no qual o termofosfato está inserido. Vale ressaltar que estes fertilizantes são mais requeridos à utilização em solos com níveis de P previamente adequado, ou seja, os termofosfatos têm melhor eficiência agrônômica em solos com níveis iniciais de P mais altos (BENEDITO, 2007; MORETTO, 2017).

2.1.3.3 Contexto de produção e consumo global e nacional

Atualmente, mais de 40 países no mundo produzem rocha fosfática, com um total de reservas lavráveis que chegam a aproximadamente 70 milhões de toneladas (Mt). A maior parte da produção de rocha fosfática é detida pela China, com 44,8% do total da produção mundial, seguida pelo Marrocos (incluindo Saara Ocidental), que é o local com a maior reserva mineral de fosfato do mundo (50 Mt). Outros países também recebem destaque na produção de rocha fosfática, como é o caso dos Estados Unidos, Rússia, Brasil, Jordânia e Egito (ELMAADAWY et al., 2015; FONSECA, 2018; USGS, 2018).

O Brasil se encontra como o quinto país com maior produção de rocha fosfática no mundo, o qual apresentou uma produção estimada em torno 5.500 Mt em 2017, representando um pequeno crescimento em relação a produção do ano anterior (USGS, 2018). Os depósitos brasileiros apresentam-se pouco significativos em escala global, pois as suas fontes são majoritariamente de origem ígnea, com baixos teores de P_2O_5 e requerem maiores custos para extração. O produto nacional, mesmo favorecido por algumas questões de custo, ainda apresenta inúmeras dificuldades para aprimoramento, principalmente por depender de matérias-primas de processo externas como o enxofre, além do nitrogênio e potássio para a composição de fertilizantes mais completos, tais fatos acabam incentivando a importação de produtos intermediários (FONSECA, 2018).

2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier – FTIR

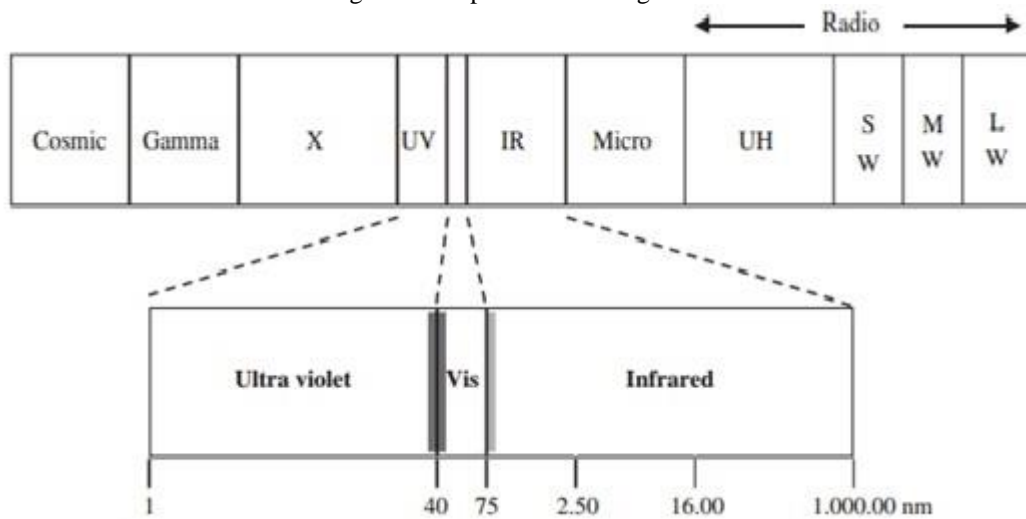
2.2.1 Fundamentos

As investigações acerca da teoria de radiações na região do infravermelho tiveram início com W. Herschell no ano 1800, partindo dos princípios formulados por Isaac Newton sobre as luzes visíveis. No experimento de Herschell, observou-se o efeito de variações na temperatura de acordo com as diferentes regiões espectrais, de modo que foi notado que a temperatura aumentava significativamente quando os termômetros eram movidos além da região de coloração vermelha do espectro, em uma parte invisível, que logo viria a ser chamada de região do infravermelho (BRAMSON, 1968; CIURCZAK, 2006).

Dentro do espectro eletromagnético, a região espectral do infravermelho está situada entre a região do visível e das micro-ondas (Figura 4), compreendendo a radiação com o número de onda entre 12.800 a 10 cm^{-1} e com comprimento de onda de $0,78$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$ (CIURCZAK,

2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 4 – Espectro eletromagnético.



Fonte: Ciurczak, (2006).

O espectro infravermelho (IR, do inglês *infrared*) é subdividido em três zonas (regiões) de energia de acordo com o ponto de aplicação e a instrumentação utilizada. Estas regiões são denominadas de: Near-IR (NIR), Middle-IR (MIR) e Far-IR (FIR), que vêm a ser, respectivamente, a região próxima, média e distante do infravermelho especificadas na Tabela 1 (PANSU; GAUTHEYROU, 2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Tabela 1 – Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})
IR-próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000
IR-médio	2,5 a 50	4000 a 200
IR-distante	50 a 1000	200 a 10

Fonte: Autor, adaptado de Holler; Skoog e Crouch, (2009).

A região mais utilizada para medidas no infravermelho é a do IR-médio, sendo a única a proporcionar análises de cunho quantitativo e qualitativo dependendo do tipo de medida utilizada. Essa região espectral apresenta respostas de bandas mais intensas, tendo-se então um número maior de informações, além de ser diferenciável pela presença de vibrações moleculares do modo fundamental. A região MIR tem grande importância na investigação e caracterização de estruturas em amostras simples e complexas, mesmo condicionada a dificuldades no manuseio de amostras, que geralmente necessitam sofrer diluições em solventes “invisíveis” à radiação (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A região do IR-próximo apresenta importante uso na determinação quantitativa de materiais e soluções como água, dióxido de carbono, proteínas, hidrocarbonetos de baixa massa molar, dentre outras substâncias. É caracterizada pela presença de vibrações de sobretons ou combinações, que é a ocorrência simultânea de duas ou mais vibrações, além de apresentar *overtones*, que são vibrações moleculares harmônicas, que ocasionam a formação de bandas com valores de frequência de múltiplos inteiros das vibrações normais (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Para a região FIR a vibração molecular é descrita pelo movimento de rotação, o que faz com que esta região tenha grande utilidade para estudos de determinação de estruturas inorgânicas e organometálicas. Esses estudos em sólidos inorgânicos têm sido importantes na obtenção de informações a respeito das energias dos retículos cristalinos e também nas energias de transição de materiais semicondutores (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica bastante difundida e eficiente na identificação e análise estrutural de compostos químicos (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997). O espectro de IR é originado da energia de radiação que, por conseguinte, é transformada em energia mecânica associada ao movimento dos átomos mantidos juntos por ligações químicas em uma molécula (PASQUINI, 2003).

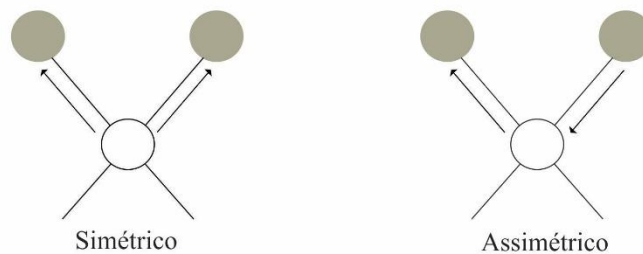
Segundo Holler, Skoog e Crouch (2009), a técnica instrumental é baseada na teoria de absorção no infravermelho, onde espécies moleculares podem ser racionalizadas de acordo com a medida da energia absorvida após interação da radiação com a matéria. Assume-se assim, que respostas são obtidas a partir de numerosas variações de energia, que são geradas através de transições moleculares de estados característicos de caráter energético vibracional ou rotacional.

As vibrações moleculares podem ser classificadas entre as categorias de estiramento e de deformação (Figura 5). As vibrações de estiramento são definidas como movimentos moleculares em que as ligações entre os átomos sofrem uma variação na distância interatômica ao longo de seus eixos. Já as vibrações de deformação angular ou axial são definidas pela variação no ângulo entre duas ligações, sendo classificadas entre deformações simétricas e assimétricas dentro e fora do plano (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997; PANSU; GAUTHEYROU, 2006).

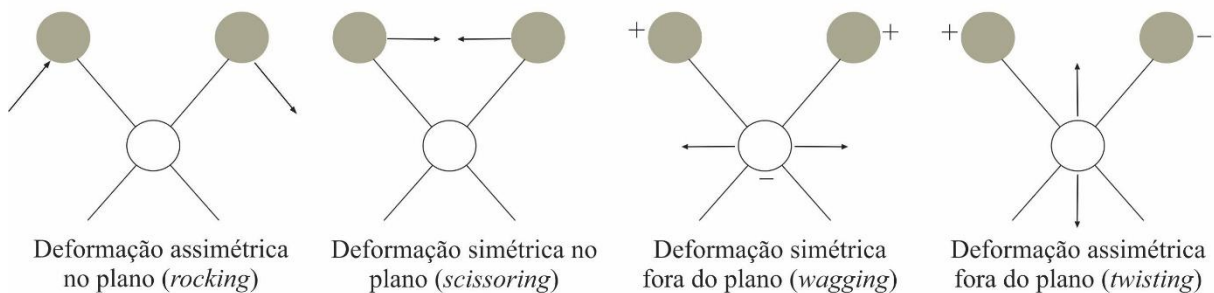
A radiação de IR não possui potência energética suficiente para realizar transições eletrônicas, logo, a absorção dessa radiação fica limitada a formas moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre os variados estados móveis das ligações. Assim, para que haja a absorção da radiação, uma molécula deve sofrer uma variação no momento dipolo durante seu movimento, permitindo então que o campo elétrico da radiação interaja com a molécula em si, ocasionando variações na amplitude de seus movimentos. Vale ressaltar que a frequência da radiação deve ser exatamente igual a frequência promovida pela vibração natural de uma molécula, para que assim haja a absorção de radiação e variação na amplitude da vibração da mesma (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 5 – Tipos de vibrações moleculares.

(a) Tipos de vibrações de estiramento



(b) Tipos de vibrações de deformação angular



Fonte: Autor, adaptado de Holler; Skoog e Crouch, (2009).

As interações entre a radiação e a matéria podem ser formuladas através da absorbância, reflectância, transmitância, interactância e transflectância (CIURCZAK, 2006). Dentre os diferentes modos de aquisição dos espectros de IR, a transmitância possui como princípio a medida da diminuição na intensidade da radiação em função do número de ondas quando a mesma atravessa a amostra e é absorvida. Nesse caso a amostra deve necessariamente possuir uma transparência mínima à radiação, o que permeia a necessidade da utilização de agentes de diluição (KBr ou outros sais) na preparação das mesmas (SANTOS, 2007).

A espectroscopia de reflectância promove a análise em amostras que apresentam um maior grau de complexidade no modo de transmitância, geralmente por apresentarem características de opacidade. Este modo de análise muitas das vezes é dificultado pela granulometria e homogeneidade das amostras. A reflectância pode ocorrer de forma interna ou externa no espectrômetro, sendo a reflectância interna a que envolve uma célula de reflectância total atenuada (conhecida na instrumentação como ATR) que entra em contato com a amostra; e a externa é a que envolve a reflexão de um feixe de IR diretamente da superfície da amostra. A reflexão gerada pela reflectância externa pode ser tanto especular quanto difusa (PASQUINI, 2003; SANTOS, 2007).

A reflectância especular é descrita pela lei de Fresnel, e ocorre quando os ângulos de radiação refletida e de incidência se igualam, esta reflectância gera poucas informações a respeito da composição amostral. A reflectância difusa é explicada pela lei de Kubelka-Munk, nela o princípio é baseado no fato de a radiação penetrar a amostra promovendo a reflexão do feixe em várias direções e em largos ângulos, contribuindo para a mudança de intensidade do sinal analítico. Desse modo, a reflectância difusa (DRIFT) vem a ser a base para a aquisição de espectros por reflectância, sendo um modo especialmente apropriado para sólidos (PASQUINI, 2003; SANTOS, 2007).

2.2.2 Instrumentação

A instrumentação fundamental para medidas com infravermelho consiste basicamente em uma fonte de radiação infravermelha, um meio de propagação desta radiação, e um detector (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997). Sendo assim, três tipos de instrumentos para medidas de absorção no IR são conhecidos de acordo com o sistema óptico utilizado: espectrofotômetros dispersivos, que são baseados no modo dispersivo de separação da radiação, empregando monocromador; espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), que são baseados no modo interferométrico, pois usam interferômetro na separação da radiação; e os fotômetros não-dispersivos, que utilizam um filtro ou gás absorvente, e são específicos para análises de gases atmosféricos em comprimentos de onda específicos (PANSU; GAUTHEYROU, 2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Vale ressaltar que os dois primeiros instrumentos são os mais conhecidos e difundidos.

No modo dispersivo a radiação incidente, geralmente com feixe duplo, atravessa de maneira alternada e parcial por entre a amostra (transmissão-absorção), atingindo então uma

rede dispersiva ou um monocromador que dispersa a luz policromática em várias faixas de comprimento de onda, promovendo assim, a geração de uma radiação monocromática. A radiação obtida continua o caminho por sistemas de espelhos e fendas até atingir o detector (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997).

Até meados dos anos 80, a instrumentação infravermelha mais empregada era a dos espectrofotômetros dispersivos, que com os avanços científicos veio a ser revolucionada pelo desenvolvimento da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A técnica aprimorada pela utilização de um sistema interferométrico veio a garantir velocidade, confiabilidade, além de uma vantajosa razão sinal/ruído em medidas nas regiões média e distante do infravermelho (ISMAIL; VAN DE VOORT; SEDMAN, 1997; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Segundo Pansu e Gautheyrou (2006), o modo interferométrico permite a aquisição de dados pela separação temporal da radiação, de maneira que a chegada da radiação ao detector acontece em diferentes espaços de tempo, sendo o interferômetro baseado nos movimentos rápidos de um espelho.

O interferômetro aplicado ao FTIR é conhecido como interferômetro de Michelson, o qual é utilizado extensivamente para modular a radiação na região óptica. Nesse interferômetro, a radiação policromática da fonte incidente é dividida em dois feixes com aproximadamente a mesma potência, através de um separador feito de KBr ou Mylar. Sendo assim, um dos feixes é enviado para um espelho fixo e outro para um espelho móvel, onde então são recombinados pelo divisor de feixes. Nesse sentido, as variações de intensidade do feixe combinado são medidas em função das diferenças entre as distâncias percorridas pelos dois feixes. Desse modo, os dados gerados constituem um interferograma que é tratado em tempo real pela transformada de Fourier, possibilitando assim, obter um espectro onde a amplitude do sinal é gravada como uma função da frequência (PANSU; GAUTHEYROU, 2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A instrumentação para se obter dados espectrométricos por reflectância interna é o acessório ATR, nele a amostra é diretamente colocada em contato com a superfície de um cristal com um elevado índice de refração. Sendo assim, o ATR faz medições das mudanças de intensidade que ocorre em um feixe de IR internamente refletido quando entra em contato com a amostra (KAROUI; DOWNEY; BLECKER, 2010).

Uma das diversas vantagens da espectrometria com transformadas de Fourier consiste na capacidade de se obter boa resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, que

aliados, fornecem eficácia em análises de espectros complexos. Vale ressaltar que o fator resolução está diretamente ligado a velocidade de obtenção de dados no espectro, pois a qualidade do espectro está relacionada à quantidade de detalhes gerados por um número maior de elementos de resolução, que são medidas individuais de transmitância a cada intervalo de frequência ou comprimento de onda. Assim, quanto mais elementos de resolução, mais detalhes são gerados, porém tornam a medida mais demorada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Procedência e nomenclatura dos materiais de estudo

Como mostra a Tabela 2, a pesquisa foi realizada em 6 amostras de materiais fosfáticos diversos, sendo 2 amostras obtidas na forma tal qual (FC e EF), 3 amostras já cominuídas (FM, FF e FCL) e 1 material de referência nacional certificado (IPT 18B) também sob a forma de pó.

Tabela 2 – Procedência, identificação e código das amostras.

Nome da amostra	Procedência	Código
Fosfato Concentrado	São Félix do Xingu – PA	FC
Padrão IPT 18B	Jacupiranga – SP	IPT 18B
Espeleotema Fosfático	Carajás – PA	EF
Fosfato Maciço	Bonito – PA	FM
Fosfato Fragmentado	Bonito – PA	FF
Fosfato Caulínico	Bonito – PA	FCL

Fonte: Autor.

Os materiais utilizados foram provenientes de 4 locais diferentes. As amostras de FCL, FF e FM foram coletadas da mina Phosfaz Fertilizantes, no município de Bonito-Pará, onde se produz fertilizantes termofosfáticos a partir de rochas fosfáticas de origem intempérica; a amostra de FC foi proveniente do município de São Félix do Xingu-Pará, enquanto o padrão IPT 18B é um material extraído da região de Jacupiranga no Estado de São Paulo, ambas de procedência ígnea, servindo necessariamente para a formulação de fertilizantes químicos; e a amostra de Espeleotema Fosfático foi tomada em uma caverna localizada no platô N4 da Unidade Geomorfológica Serra Norte em Carajás-Pará, e possui fonte biogenética, geralmente adequada para a produção de fertilizantes após tratamento.

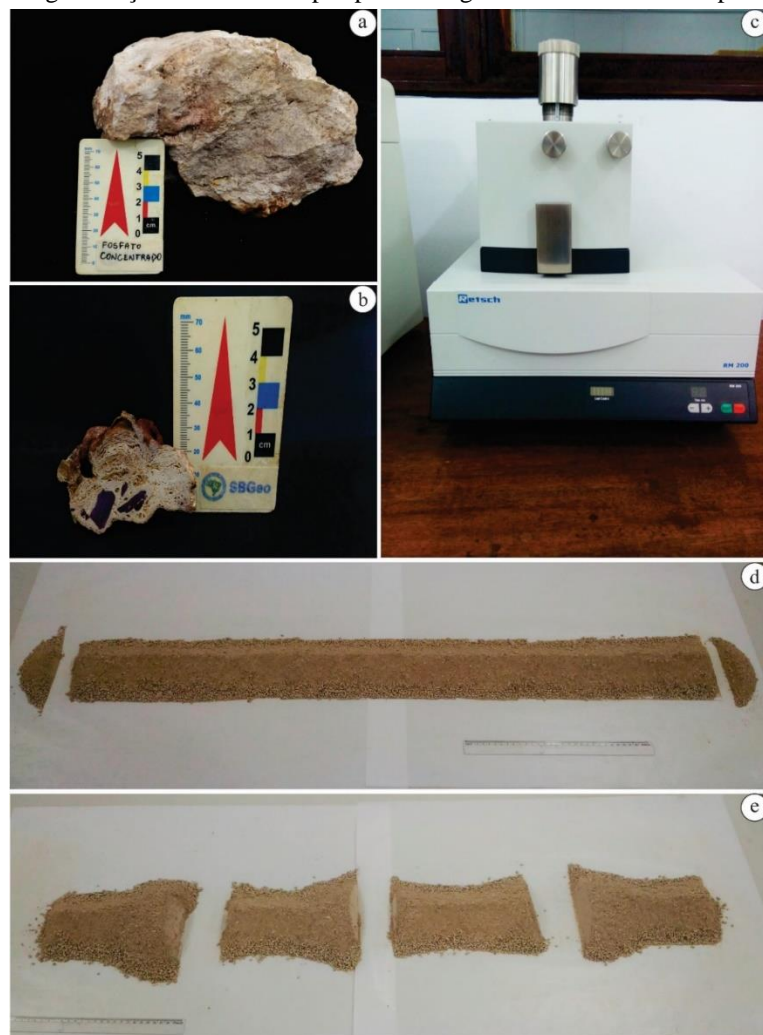
3.2 Métodos

Todos os procedimentos de preparação e análises das amostras foram realizados no Laboratório de Caracterização Mineral – LCM, no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras adquiridas em seu estado natural – FC e EF – (Figura 6 a e b), foram desagregadas manualmente com o auxílio de um martelo Petrográfico Estwing até atingirem uma granulometria abaixo de 0,84 mm. Em seguida, as amostras foram divididas e homogeneizadas via pilha alongada com retomada das pontas (Figura 6 d e e), separando-se alíquotas para estoque e para o processo seguinte de pulverização em moinho de almofariz Retsch RM 200 (Figura 6 c), obtendo-se assim uma granulometria adequada ($< 200\#$) para análises químicas e mineralógicas. As amostras FCL, FF, FM e IPT 18B, como já se encontravam em forma de pó, foram apenas submetidas ao processo de homogeneização e quarteamento via pilha alongada.

Figura 6 – Etapas do processo de preparação das amostras: (a) Fosfato Concentrado em estado natural; (b) Espeleotema Fosfático em estado natural; (c) Moinho de almofariz Retsch RM 200; (d e e) processo homogeneização e divisão via por pilha alongada com retomada das pontas.



Fonte: Autor.

3.2.2 Caracterização química das amostras

3.2.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A determinação dos elementos maiores e menores das amostras foi realizada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. As leituras das amostras foram realizadas em disco fundido (1 g de amostra, 6 g de tetraborato de lítio – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e 3 gotas de brometo de lítio – LiBr); e os resultados foram interpretados com o auxílio do *software SuperQ Manager* também da PANalytical.

Foram realizados testes de perda ao fogo (uma técnica gravimétrica de perda de massa) para todas as amostras, utilizando 1 g de cada amostra submetidas a 1000 °C por 1 hora em forno mufla.

3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada utilizando-se um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50 FTIR (Figura 7).

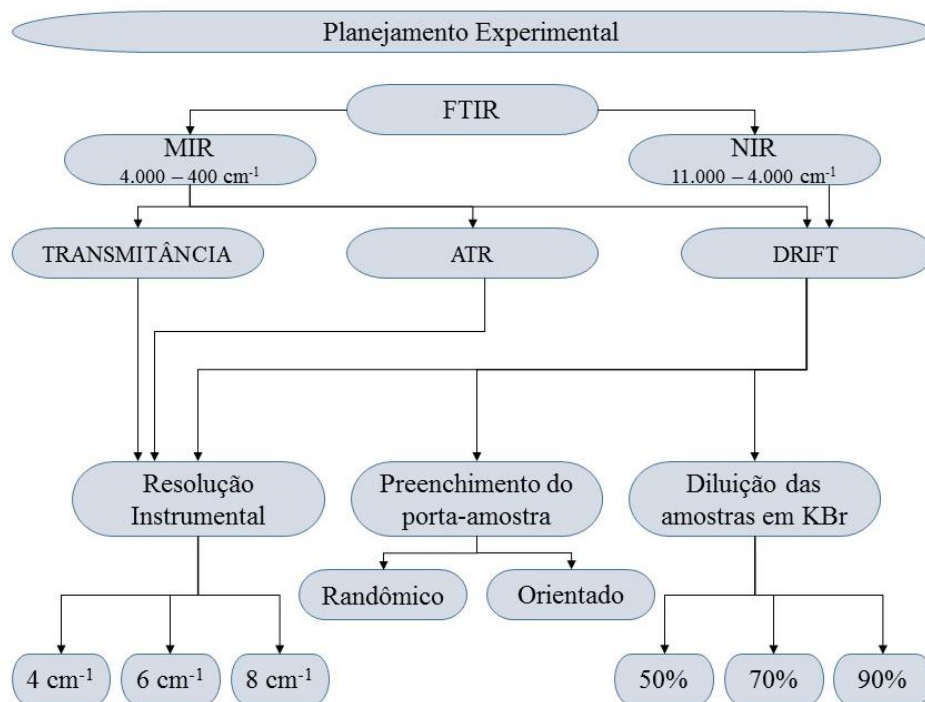
Figura 7- Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho.



Fonte: Autor.

As amostras foram analisadas na região espectral do infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*), de 11.000 – 4.000 cm^{-1} , e na região do infravermelho médio (MIR – *Middle Infrared*), de 4.000 – 400 cm^{-1} . Para as medidas na região NIR foi utilizada uma fonte de luz branca, com divisor de feixe (*beam splitter*) de CaF_2 e detector de PbSe. Já para as medidas na região MIR, utilizou-se fonte de IR com *beam splitter* de KBr e detector de KBr DTGS. Todas as análises foram tomadas a 100 scans e com testes de resoluções em 4, 6 e 8 cm^{-1} . O planejamento experimental para as análises de FTIR é disposto na Figura 8, levando em consideração todas as condições de medidas estabelecidas para o estudo.

Figura 8 - Planejamento experimental para as análises por FTIR



Fonte: Autor.

a) Condições de medidas

- Espectroscopia de infravermelho próximo –NIR

As medidas na região NIR foram realizadas por reflectância difusa (DRIFT, do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), com um acessório auxiliar específico, acoplado ao instrumento, como mostra a Figura 9 a.

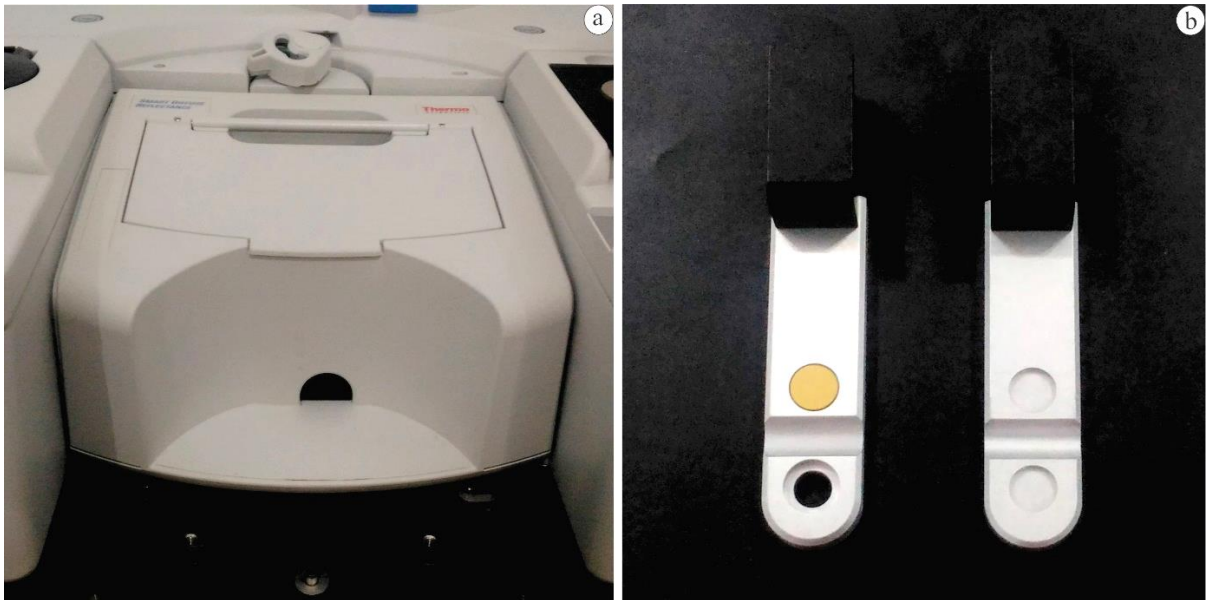
Nesse modo, foram verificadas e avaliadas diferentes condições de preparações de amostras e condições instrumentais de medidas, tais como segue:

1) Preenchimento do porta-amostra (Figura 9 b): o procedimento de preenchimento se deu de forma orientada, onde se tem a amostra de forma compactada e nivelada com o auxílio de uma lâmina de vidro; e de maneira randômica, na qual a amostra é depositada sobre o porta-amostra livre de qualquer compactação e ordenamento.

2) Diluição das amostras em KBr: foram testadas três diluições de amostra com proporções de 50, 70 e 90 %de KBr, bem como sem nenhuma diluição.

3) Resolução instrumental: foram testadas três condições de resoluções de obtenção dos espectros, usando 4, 6 e 8 cm^{-1} .

Figura 9 – Aparatos para a análise no modo de reflectância difusa: (a) Acessório de reflectância difusa- DRIFT; (b) Porta-amstras para o DRIFT.



Fonte: Autor

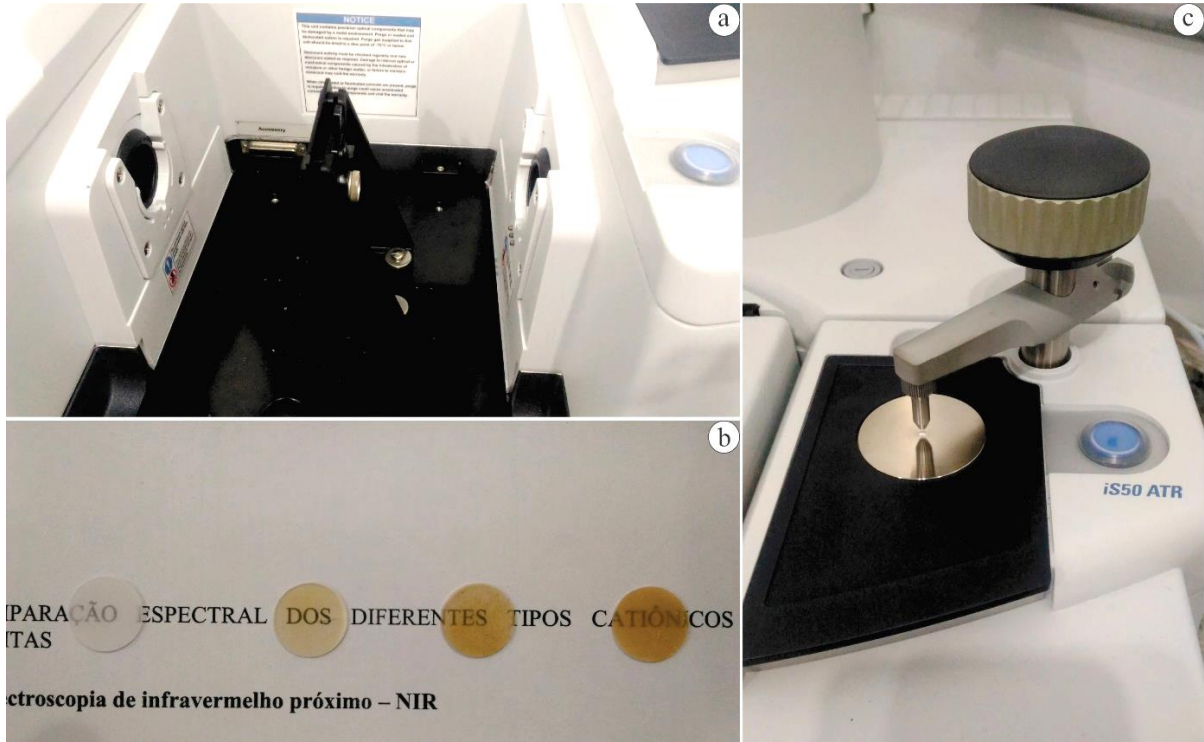
- Espectroscopia de infravermelho médio – MIR

Para as medidas realizadas na região MIR, foram utilizadas três condições instrumentais distintas, sendo: reflectância difusa com o uso do acessório DRIFT (Figura 9); TRANSMITÂNCIA com pastilhas de KBr (Figura 10 a e b); e reflectância total atenuada com acessório ATR (ATR, do inglês *Attenuated total reflection*), como visto na Figura 10 c.

Para as medidas em modo DRIFT, utilizou-se a mesma metodologia empregada para a região NIR, com preenchimento do porta-amostra de forma orientada e randômica, diluição de amostra com proporção de 50, 70 e 90% de KBr e resolução de 4, 6 e 8 cm^{-1} . Para as análises por TRANSMITÂNCIA, as amostras foram preparadas sob modo de pastilha prensada com KBr, sendo utilizado 150 mg desse sal para 1 ou 2 mg de amostra (1 mg para as amostras escuras e 2 mg para as amostras claras). Já para as análises por reflectância total atenuada foi empregado

o módulo ATR iS50 com cristal de diamante, onde se usou ~ 9 mg de amostra.

Figura 10 – Aparatos para análises no FTIR: (a) TRANSMITÂNCIA; (b) Pastilhas de KBr; (c) Reflectância Total Atenuada-ATR.



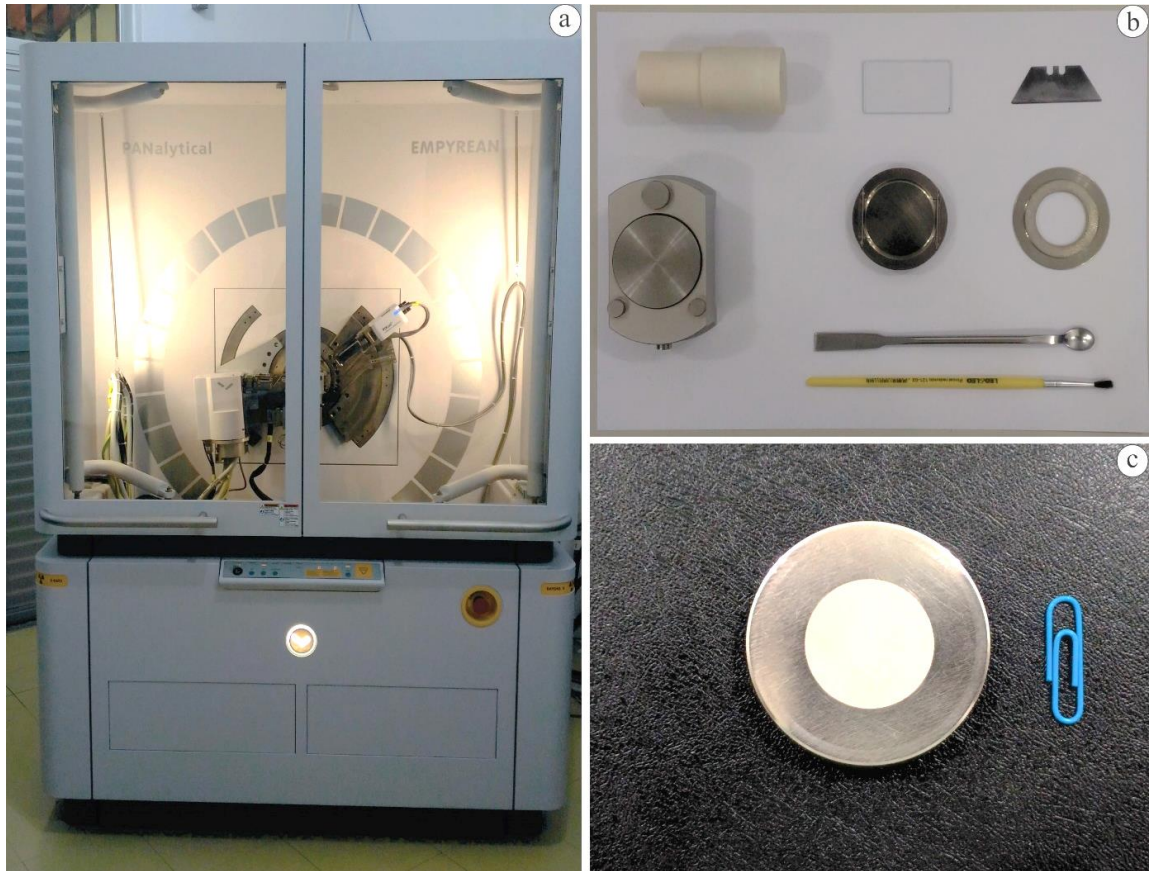
Fonte: Autor.

3.2.3 Caracterização mineralógica das amostras

3.2.3.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização mineralógica foi aplicada a todo conjunto de amostras utilizando difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó. Foi empregado um difratômetro modelo Empyrean da PANalytical (Figura 11 a) com tubos de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1=1,790\text{\AA}$), filtro $K\beta$ de Fe, com voltagem de 40kV e corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0065652^\circ$ em 2θ , varredura de $3,0031^\circ$ a 111° em 2θ , fenda divergente $1/4^\circ$ e anti-espalhamento $1/2^\circ$, máscara 15mm e tempo/passos de 20,280s. A montagem da amostra consistiu no método *backloading* utilizando-se porta amostras com abertura de 6,11 cm (Figura 11 b e c). A interpretação das respostas foi realizada com o auxílio do *software* X'Pert HighScore Plus também da PANalytical, utilizando os bancos de dados PAN ICSD e PDF2.

Figura 11 – Aparatos para a análise por difratometria de raios X: (a) difratômetro de raios X; (b) acessórios de montagens de amostras; (c) porta-amostras.



Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição química dos fosfatos

A composição química dos materiais analisados, obtida por FRX, está demonstrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química dos fosfatos.

Constituintes (%)	Materiais Fosfáticos					
	FC	IPT 18B	FM	FF	FCL	EF
P₂O₅	37,24	33,73	22,9	14,48	12,49	35,23
SiO₂	0,49	1,31	6,09	27,61	28,32	0,92
CaO	48,39	47,99	6,73	4,36	1,27	0,11
Al₂O₃	0,65	0,42	29,71	20,85	30,77	0,5
Na₂O	3,68	3,9	3,87	4,08	5,65	3,79
MgO	0,21	1,78	0,25	0,26	0,32	0,52
SO₃	2,36	2,35	4,21	1,68	2,12	1,27
Cl	1,06	1,18	0,14	0,81	0,62	0,46
K₂O	<0,1	0,29	0,14	0,12	0,19	0,99
TiO₂	0,23	-	2,22	1,22	0,6	0,14
SrO	<0,1	0,4	4,61	2,77	1,16	-
Fe₂O₃	-	0,2	2,7	7,42	1,94	37,3
F	2,84	1,18	-	-	-	-
MnO	0,11	<0,1	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	0,14
P.F._{1000 °C}	1,94	5,26	16,44	14,32	14,55	18,64

Fonte: Autor. Notas: P.F.- Perda ao fogo a 1000 °C; (-) Elementos não detectados na amostra; (<) Elementos abaixo do limite de quantificação da técnica.

A partir da análise química foi possível observar que todas as amostras apresentam percentuais significativos de P₂O₅, sendo que as amostras FC e EF contêm teores superiores ao do material de referência. Observa-se também que a composição química da amostra FC é bastante semelhante com a amostra IPT 18B, o que pode vir a ser explicado pela origem dos seus depósitos minerais, que porventura possuem procedência ígnea. Essa mesma correlação pode ser estabelecida para as amostras FF, FCL e FM, que são provenientes da mesma região e logo possuem o mesmo processo genético de intemperismo.

Em se tratando da amostra EF, verifica-se que além do alto teor de P₂O₅, a amostra possui também uma elevada quantidade de Fe₂O₃ (37,3%). Esta composição denota a influência da interação do guano, fornecedor de P, com as rochas ferríferas encaixantes das cavernas de Carajás (ALBUQUERQUE et al. 2018).

É notória a presença de CaO em algumas das amostras, sendo que as originárias de depósitos ígneos reportam um teor bastante elevado quando comparadas com as demais amostras. Teores de SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ podem ser amplamente destacados nas amostras FF, FCL e FM, condizentes com o intemperismo das rochas ígneas pré-existente e seu enriquecimento supergênico (TOLEDO, 1999).

A composição química dos materiais estudados se mostra ampla e pertinente às variações relacionadas às suas fontes minerais. Vale ressaltar que uma melhor explanação acerca da composição química será realizada juntamente com os resultados de cunho mineralógico na próxima sessão (4.2).

4.2 Composição mineralógica dos fosfatos

As análises mineralógicas realizadas por DRX permitiram identificar as fases minerais que constituem cada amostra. Deste modo, a explanação dos resultados segue descrita de acordo com a origem de seus depósitos minerais, permitindo estabelecer tanto um melhor entendimento quanto uma comparação entre si.

4.2.1 Fosfatos de origem ígnea

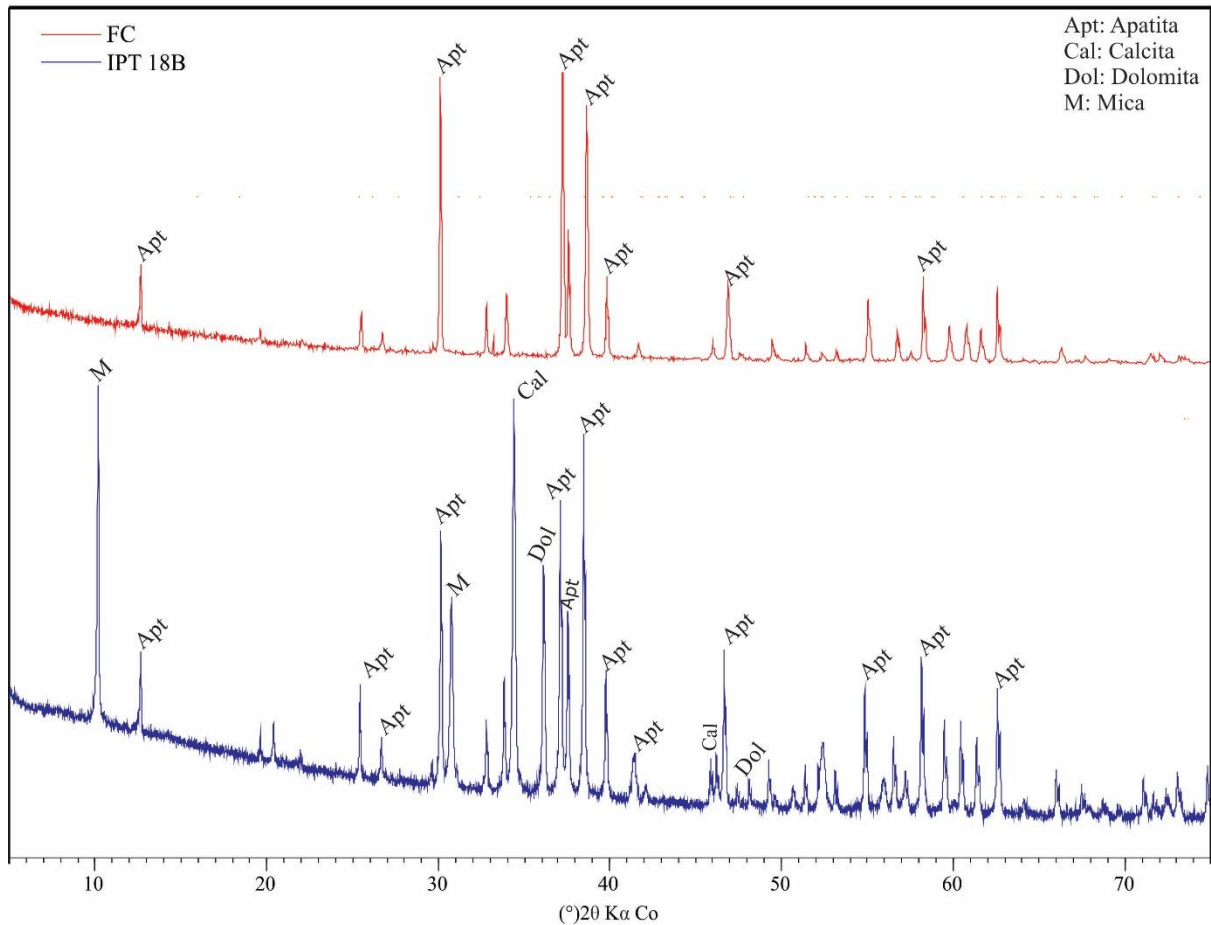
As composições mineralógicas das amostras FC e IPT 18B estão expressas nos difratogramas da Figura 12. Ambas apresentam como fase mineral predominante a apatita [Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl)], sendo o único mineral presente na amostra FC. Na amostra FC o Ca e P estão contidos exclusivamente na estrutura da apatita, enquanto que na amostra IPT 18B, o Ca está distribuído, além da apatita, na estrutura da calcita [Ca(CO₃)] e dolomita [CaMg(CO₃)₂], que ambas ocorrem como fases acessórias. Essas duas fases são corroboradas pelo acréscimo no valor de perda ao fogo da amostra IPT 18B (Tabela 3) em comparação com a FC.

A amostra IPT 18B ainda apresenta minerais de mica que, embora o seu plano basal (001) demonstre elevada intensidade, a composição química, mostrada na Tabela 3 faz notar que o teor de SiO₂, Al₂O₃ e K₂O nessa amostra estão em baixas concentrações, denotando-se assim que este mineral também é uma fase acessória na amostra e que sua intensidade acentuada foi dada por orientação preferencial do plano (001). Adicionalmente, a presença de Fe₂O₃ e MgO sugere que a mica seja do tipo biotita [K(Mg,Fe)₃(OH)₂AlSi₃O₁₀].

Estas amostras têm em sua composição química teores relevantes de F e Cl, os quais estão condicionados às substituições mútuas na estrutura da apatita onde, segundo Uliana

(2010), teores como estes podem variar de acordo com o meio no qual a apatita foi formada.

Figura 12 - Composição mineralógica das amostras FC e IPT-18B.



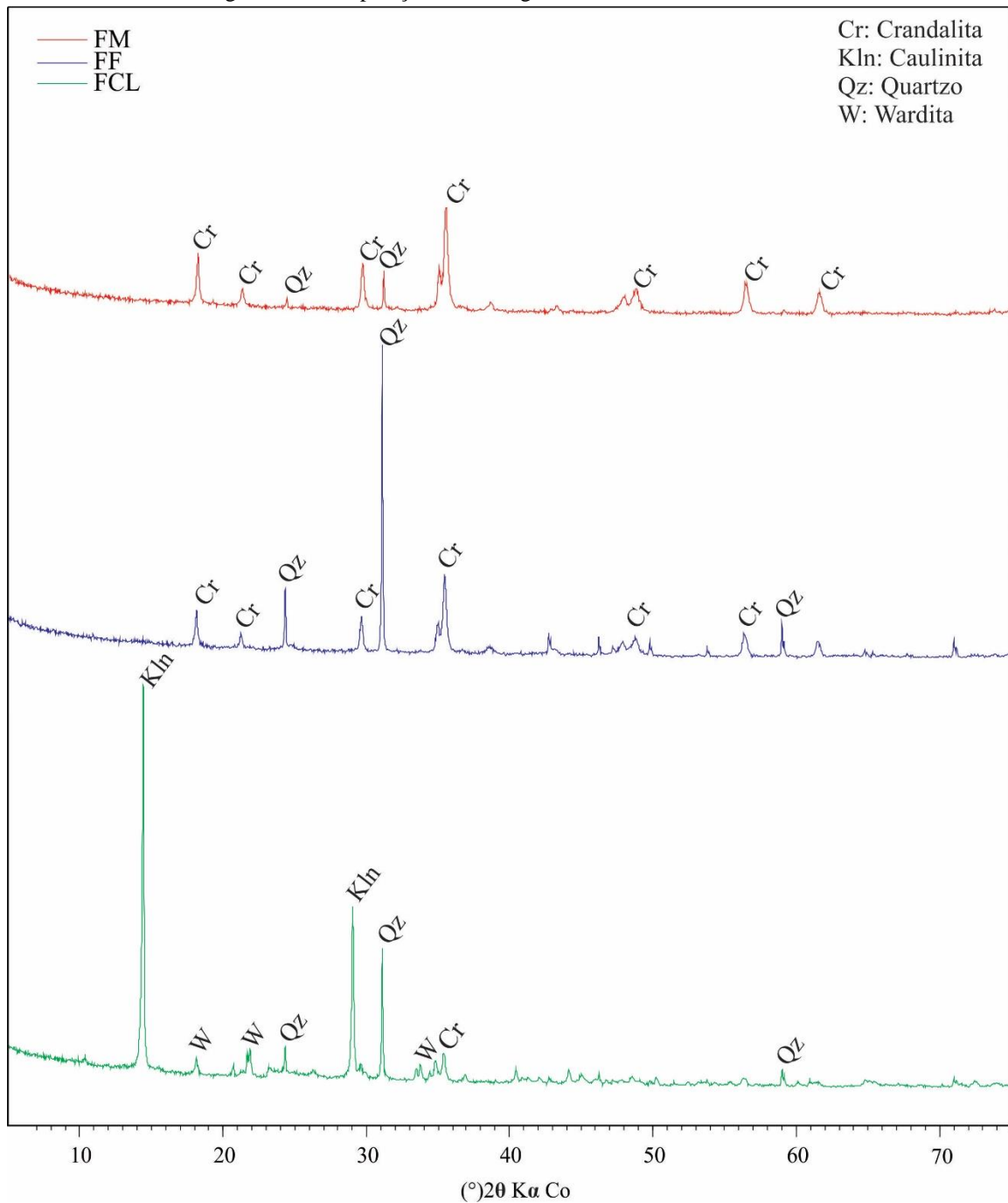
Fonte: Autor.

4.2.2 Fosfatos de origem intempérica

Os difratogramas expostos na Figura 13 reproduzem a mineralogia de materiais fosfáticos oriundos da localidade de Bonito-Pa. Quando comparados, torna-se possível observar a presença de crandalita $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ nos três materiais, porém este mineral prevalece nas amostras FM e FF. O quartzo (SiO_2) também se comporta como mineral característico das três amostras, entretanto com maior intensidade na amostra FF. O FCL diferencia-se dos demais pela significativa presença de caulinita $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, bem como pela presença de wardita $[\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

A crandalita, assim como a wardita são os minerais responsáveis pelos elevados teores de P_2O_5 e Al_2O_3 nas amostras. Esse último composto ocorre ligeiramente enriquecido na amostra FCL em consequência da presença de caulinita, que é acompanhado também pelo aumento do teor de SiO_2 .

Figura 13 - Composição mineralógica das amostras FM, FL e FCL.



Fonte: Autor.

Assim como ocorre nos materiais fosfáticos de origem ígnea, os de origem intempérica também sofrem substituições isomórficas de íons nas suas estruturas, ocasionadas pelos processos de intemperismo sobre os materiais fosfáticos precursores, os quais são progressivamente desestabilizados e reprecipitados com mudanças e formações de minerais neoformados, como apatitas secundárias, minerais do grupo da crandalita, strengita, entre outros (TOLEDO, 1999).

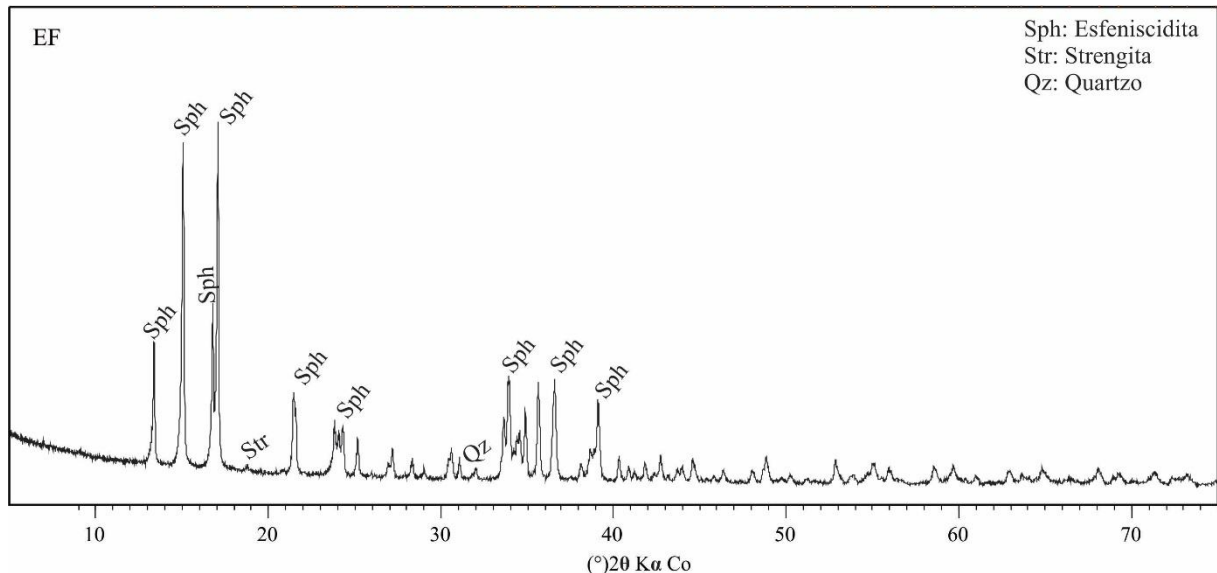
Ressalta-se ainda que os elevados teores de perda ao fogo destas amostras podem estar

diretamente relacionados às estruturas hidratadas dos minerais fosfáticos, bem como às hidroxilas presentes na estrutura da caulinita da amostra FCL.

4.2.3 Fosfatos de origem biogénica

O espeleotema fosfático, proveniente de uma caverna ferrífera de Carajás-Pa, é composto majoritariamente por esfeniscidita [$\text{Fe}_2(\text{NH}_4)(\text{OH})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$] e por traços de strengita [$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] e quartzo (Figura 14). Segundo Albuquerque et al. (2018), a esfeniscidita e a strengita são fosfatos de ferro resultantes da interação das rochas ferríferas com o produto fosfático da alteração biogênica de excrementos de morcegos (guano).

Figura 14 - Composição mineralógica do Espeleotema Fosfático.



Fonte: Autor.

4.3 Identificação dos grupos funcionais, métodos de preparação e condições de análise em FTIR

4.3.1 Métodos de preparação e condições instrumentais de análise

- Preenchimento do porta-amostra para DRIFT

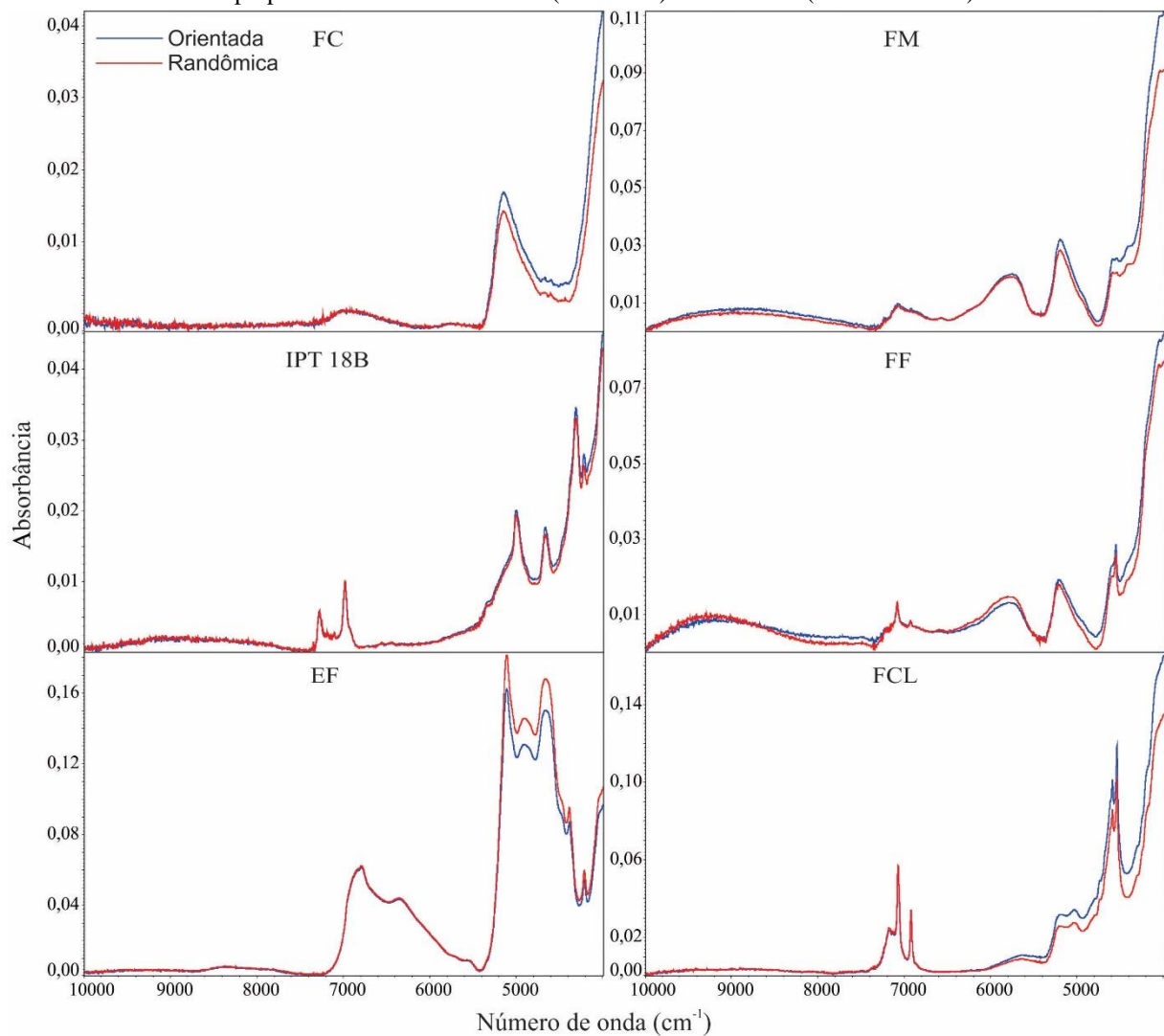
a) Espectroscopia de infravermelho próximo – NIR

A Figura 15 mostra os espectros de absorção no infravermelho na região NIR para todos os materiais fosfatados em questão, sendo levado em consideração o preenchimento do porta-amostra de maneira orientada (linha azul) e randômica (linha vermelha). Tornou-se então possível notar que as formas de preenchimento não ocasionaram deslocamentos significativos

nas bandas de absorção de infravermelho. Porém, houveram ligeiras perdas de intensidade das bandas de absorção no modo de preenchimento randômico em todas as amostras, exceto na de espeleotema fosfático.

Desse modo, tornou-se possível observar que o preenchimento do porta-amostra para a região NIR mostrou consonância em ambos os modos, não apresentando perdas de qualidade. Mesmo com o preenchimento randômico sendo o mais indicado, o modo orientado não é desabilitado, devido não apresentar mudanças nos espectros dos materiais fosfáticos, além de condicionar praticidade no processo de preparação. Pansu e Gauyheyrou (2007) descrevem a necessidade do preenchimento randômico para evitar orientações preferenciais das amostras por preenchimento orientado, que pode vir a ocasionar interferências, principalmente quando se tem heterogeneidade entre partículas.

Figura 15 - Espectros de absorção no infravermelho na região NIR das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM preparadas de forma orientada (linha azul) e randômica (linha vermelha).

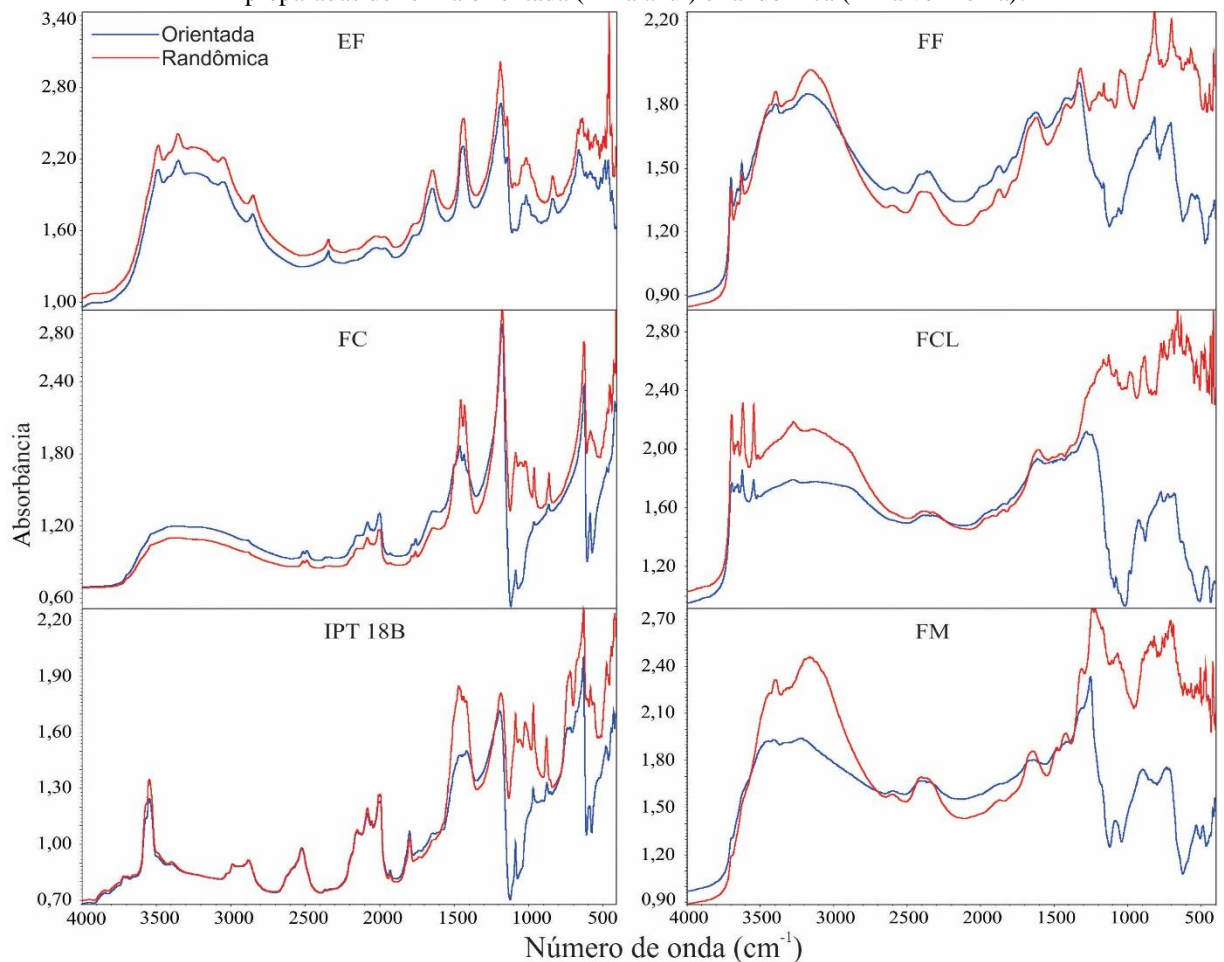


Fonte: Autor.

b) *Espectroscopia de infravermelho médio – MIR*

A avaliação da forma de preenchimento do porta-amostra para medidas na região MIR, mostrada nos espectros da Figura 16, indica que o modo de preenchimento randômico se torna o ideal para as análises nesta região, pois, em todos os espectros, a forma randômica demonstrou maiores intensidades das bandas de absorção. Além dos deslocamentos de algumas bandas na região entre 1500 e 500 cm^{-1} , também foi possível observar que as amostras sob modo orientado apresentaram a formação de lacunas na região espectral entre 1200 e 900 cm^{-1} . Tais lacunas foram ocasionadas, possivelmente, por atenuação ou até mesmo a ausência de ligações de fósforo que ocorrem na referida região.

Figura 16 - Espectros de absorção na região MIR do infravermelho das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM preparadas de forma orientada (linha azul) e randômica (linha vermelha).



Fonte: Autor.

Estas grandes variações nos espectros podem ser explicadas pelo fenômeno conhecido como reflexão especular, onde a radiação emitida não realiza nenhuma interação absorptiva ou difusiva com a amostra, sendo diretamente refletida da superfície como uma espécie de “espelho”, podendo ocasionar distorções e deslocamentos dos espectros obtidos. No caso dos espectros alterados, verifica-se distorção nas bandas espectrais, ocasionando deslocamento e

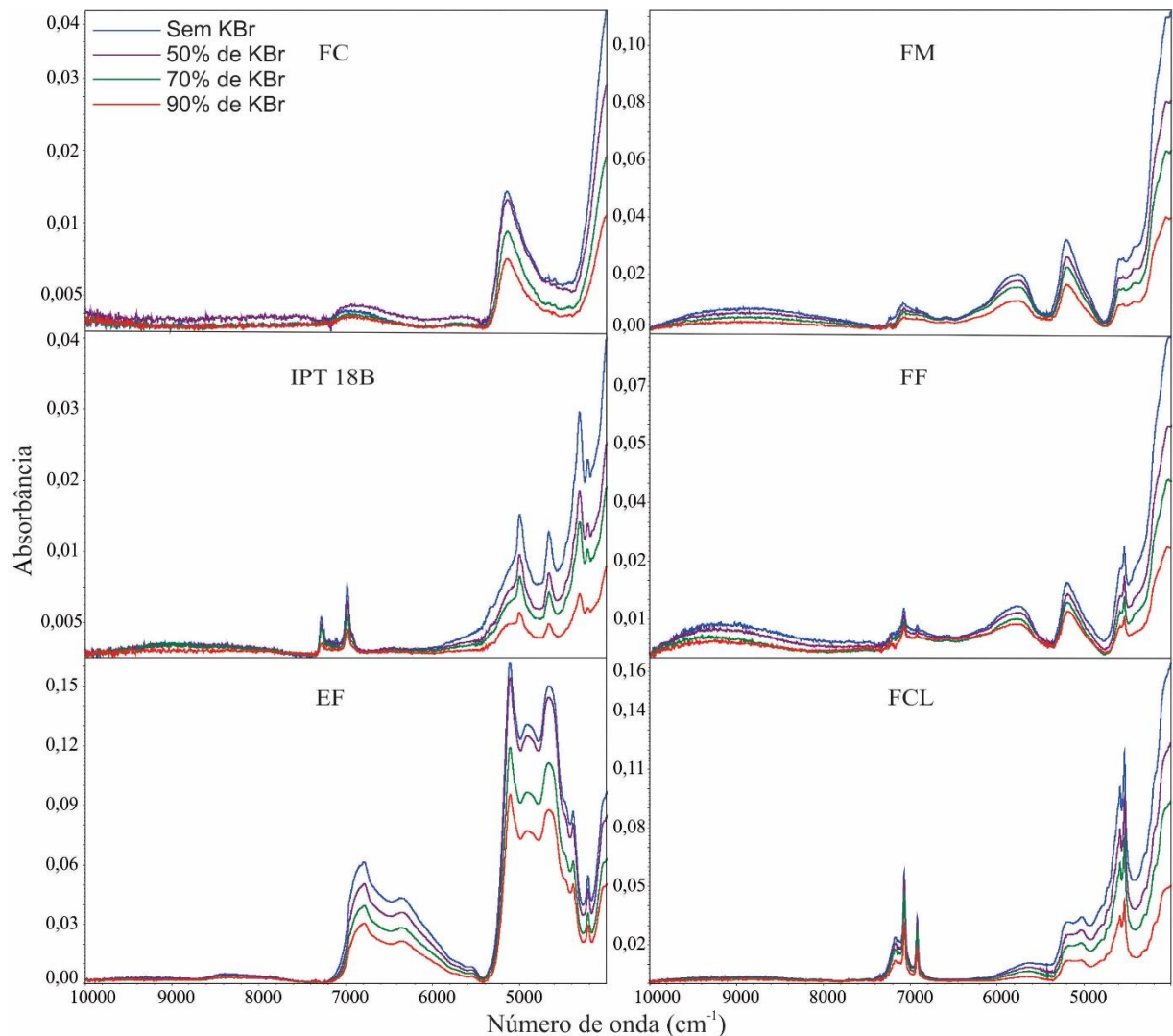
até mesmo desaparecimento (ou sobreposição) de algumas bandas.

- Dispersão em KBr para o modo de análise em DRIFT

a) *Espectroscopia de infravermelho próximo – NIR*

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 17 correspondem as amostras de materiais fosfáticos puros e diluídos em diferentes proporções de KBr (50, 70 e 90%), os quais foram preenchidos no porta-amostra sob forma randômica. Foi possível observar que os acréscimos de percentual de KBr ocasionaram reduções significativas na intensidade das bandas espectrais. Essa variação na intensidade corresponde a resposta espectral à concentração de amostra presente, observando-se que quanto maior a quantidade de amostra que entra em contato com a radiação de IR, maior será a intensidade das bandas.

Figura 17 - Espectros de absorção na região NIR do infravermelho das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM em modo de comparação sem e com a presença de KBr em proporções de 50, 70 e 90%.



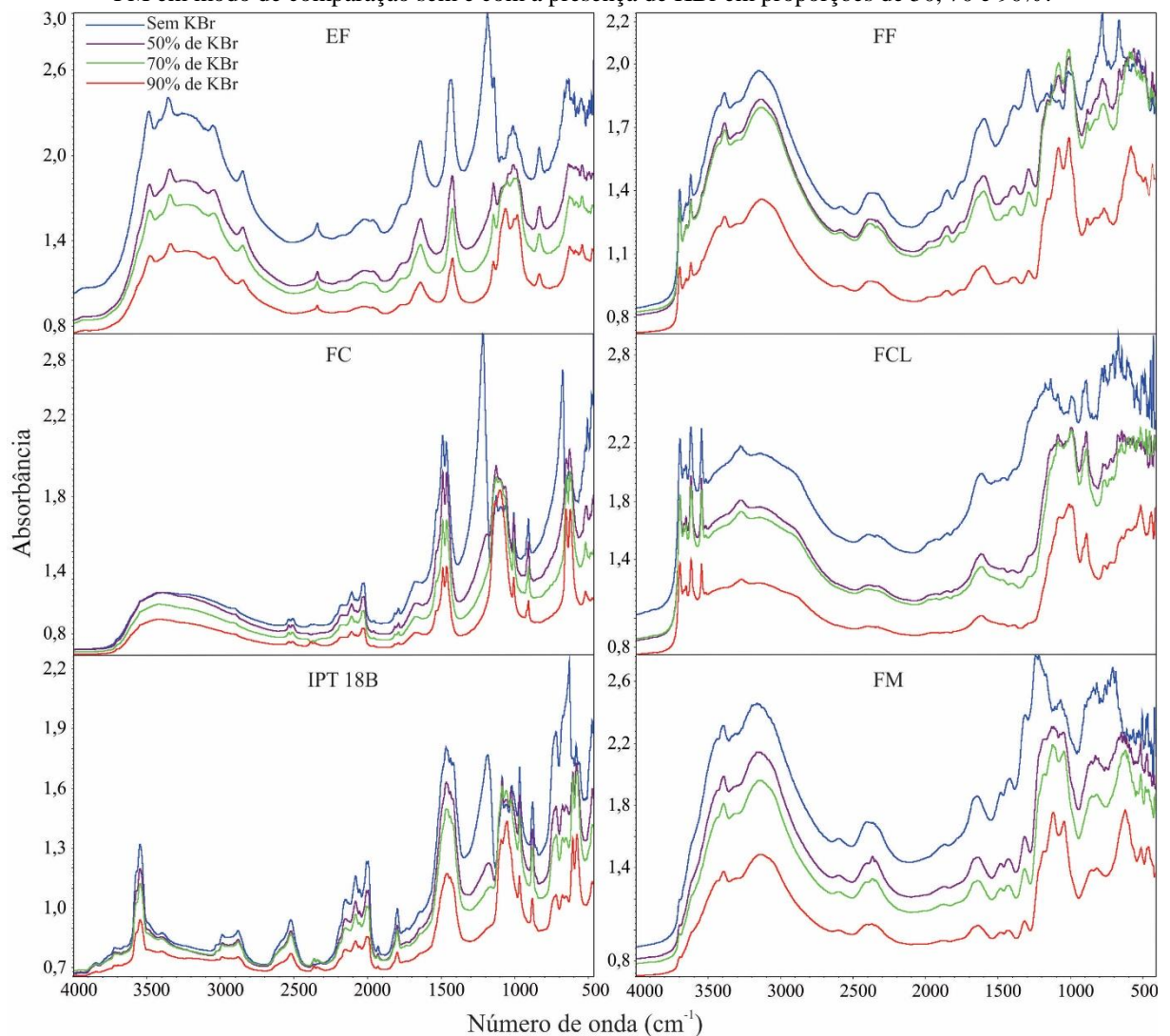
Fonte: Autor.

Nota-se ainda que nenhuma banda de absorção foi suprimida ou deslocada significativamente com a variação no teor de KBr. Além disso, as bandas espectrais só surgem em regiões abaixo de 7500 cm^{-1} , apresentando apenas ruídos na região espectral acima desse número de onda.

b) Espectroscopia de infravermelho médio – MIR

Os espectros que correspondem a dispersão em KBr das amostras na região MIR são observados na Figura 18. Verifica-se um padrão similar ao observado nos espectros da região NIR, onde houve a diminuição da intensidade espectral de acordo com o aumento da diluição de amostra em KBr. A maior diferença foi observada no uso de amostra pura sem diluição, a qual embora tenha apresentado bandas de absorção mais intensas, demonstrou fortes deslocamentos na região abaixo de 1500 cm^{-1} .

Figura 18 - Espectros de absorção na região MIR do infravermelho das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM em modo de comparação sem e com a presença de KBr em proporções de 50, 70 e 90%.



Fonte: Autor.

Estes deslocamentos também foram ocasionados pelo fenômeno da reflexão especular já descrito no tópico sobre o preenchimento do porta-amostra.

Desta maneira, embora haja uma redução na intensidade das bandas de absorção com uso de KBr, a sua utilização faz-se necessária para diminuir a reflexão especular, fenômeno esse que interfere fortemente na qualidade dos resultados. Adicionalmente, o uso de KBr pode ser indicado quando há restrições na quantidade de amostra, pois a diluição em até 90% de KBr não ocasiona perdas de informações qualitativas.

- Resolução

- a) *Espectroscopia de infravermelho próximo e médio – NIR e MIR*

A resolução dos espectros consiste em um parâmetro de controle qualitativo na obtenção dos espectros de absorção. A comparação das resoluções espectrais nas amostras EF, FCL e FF entre as regiões NIR e MIR mostradas na Figura 19 demonstraram que não houveram diferenças significativas nos espectros de absorção de infravermelho, a não ser um leve aumento de intensidade e suavização das bandas de absorção com o uso de resolução de 8 cm^{-1} . Esse mesmo padrão foi reproduzido nas demais amostras analisadas na região NIR e também nas amostras na região MIR.

Levando em consideração o caráter qualitativo da medida, a resolução de 4 cm^{-1} , mesmo condicionando a formação dos espectros com melhor definição devido possuir uma maior contagem, não forneceu informações referentes a formação de novas bandas. Por isso, a resolução de 8 cm^{-1} quando comparada a de 4 cm^{-1} tornou-se mais eficiente, pois, segundo Holler, Skoog e Crouch (2009), quanto maior a quantidade de elementos de resolução – que são medidas de transmitância a cada intervalo de frequência ou comprimento de onda – menor é a velocidade de obtenção de dados nos espectros. Logo, as medidas realizadas com a resolução de 8 cm^{-1} foram mais rápidas e não apresentaram perdas de qualidade nos espectros gerados.

- Modo de análise e identificação dos grupos funcionais

- a) *Espectroscopia de infravermelho médio – MIR*

Os espectros de infravermelho mostrados na Figura 20 estabelecem uma comparação entre os modos de análise na região MIR para a amostra EF, o qual é utilizado como um modelo representativo e reproduzem os resultados das demais amostras estudadas nesse trabalho. Sendo assim, foram identificadas bandas em regiões características de materiais fosfáticos de fontes ígneas, intempéricas e biogenéticas correspondentes aos grupos funcionais de fosfato e

hidrogenofosfato [(PO₄³⁻) e (HPO₄)²⁻], carbonato (CO₃)²⁻, hidroxila (OH), silicato (SiO₄), aluminato (AlO₂), hidróxido de alumínio (Al₂OH) e amônio (NH₄). As bandas de absorção estão descritas e detalhadas nas tabelas observadas nos Apêndices A - F, as quais foram interpretadas de acordo com o que foi descrito por González-Díaz & Hidalgo (1976), Cozzupoli et al. (1987), Veiderma, Knubovets e Tõnsuaadu (1998), Bougeard, Smirnov e Geidel (2000), Marincea et al. (2002), Marincea e Dumitras (2003), Reale et al. (2003), Dumitras et al. (2004), Marincea et al. (2004), Onac et al. (2004), Antonakos, Liarokapis e Leventouri (2007), Shi et al. (2008), Frost et al. (2011a), Frost et al. (2011b), Jastrzebski et al. (2011), Berzina-Cimdina e Borodajenko (2012), Frost e Xi (2012), Frost, Xi e Scholz (2013), Frost et al. (2014), Kampf et al. (2014), Stefanovsky et al. (2015), Król, Minkiewicz e Mozgawa (2016), Minjigmaa et al. (2016), Du et al. (2018) e Karimi et al. (2018).

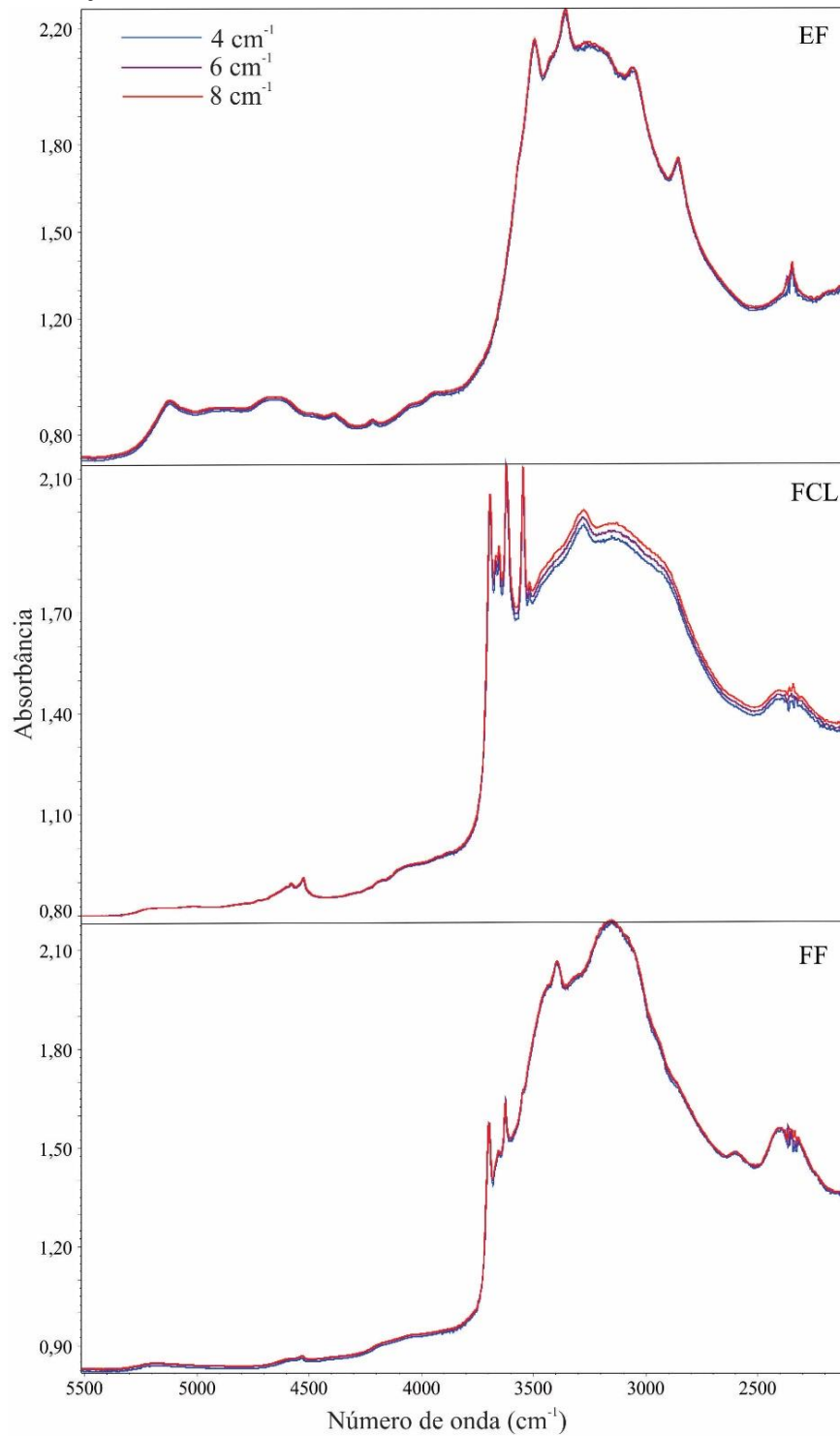
As bandas de absorção que representam a presença de OH e H₂O observadas nos espectros de todas as amostras na região entre 3728-3100 cm⁻¹, foram bastante atenuadas no modo ATR. Esse fato pode ser explicado pela ausência de KBr como agente dispersante para a análise, visto que o KBr é altamente higroscópico e pode promover a intensificação das bandas de água na amostra, além de que a forma de análise por ATR condiciona uma verificação em menores quantidades de amostra quando comparada aos outros modos de análise. A atenuação de algumas bandas nas amostras analisadas por ATR também ocorreram em outras regiões juntamente com leves deslocamentos como pode ser observado na banda de estiramento assimétrico da ligação P – O do grupo (PO₄)³⁻ em 1068 cm⁻¹ no modo DRIFT, a qual foi atenuada e deslocada para 1057 cm⁻¹ no modo ATR.

A atenuação e consideráveis deslocamentos das bandas de absorção no modo ATR, bem como os ligeiros deslocamentos das bandas no modo DRIFT também foram observados nas demais amostras que podem ter seus valores comparados nas tabelas indicativas dos Apêndices A - F.

Os materiais fosfáticos de origem ígnea apresentaram bandas de absorção típicas do grupo funcional fosfato – 2360 e 2340 cm⁻¹ para (HPO₄)²⁻, 1180 a 964 cm⁻¹ e 605 a 420 cm⁻¹ para (PO₄)³⁻ – e carbonato (1456, 1430 cm⁻¹ 860-880 cm⁻¹). Já as amostras de origem intempérica mostraram que além das bandas pertencentes aos fosfatos, tem-se também a presença de silicatos, aluminatos, hidróxidos de alumínio presentes na estrutura da crandalita e wardita. Na amostra FCL, onde a caulinita está presente, a interpretação dos espectros tornou-se bastante complexa, devido as sobreposições de bandas nas regiões em torno de 1000 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹, ocorrendo vibrações simultâneas de Al – OH, Si – O e P – O.

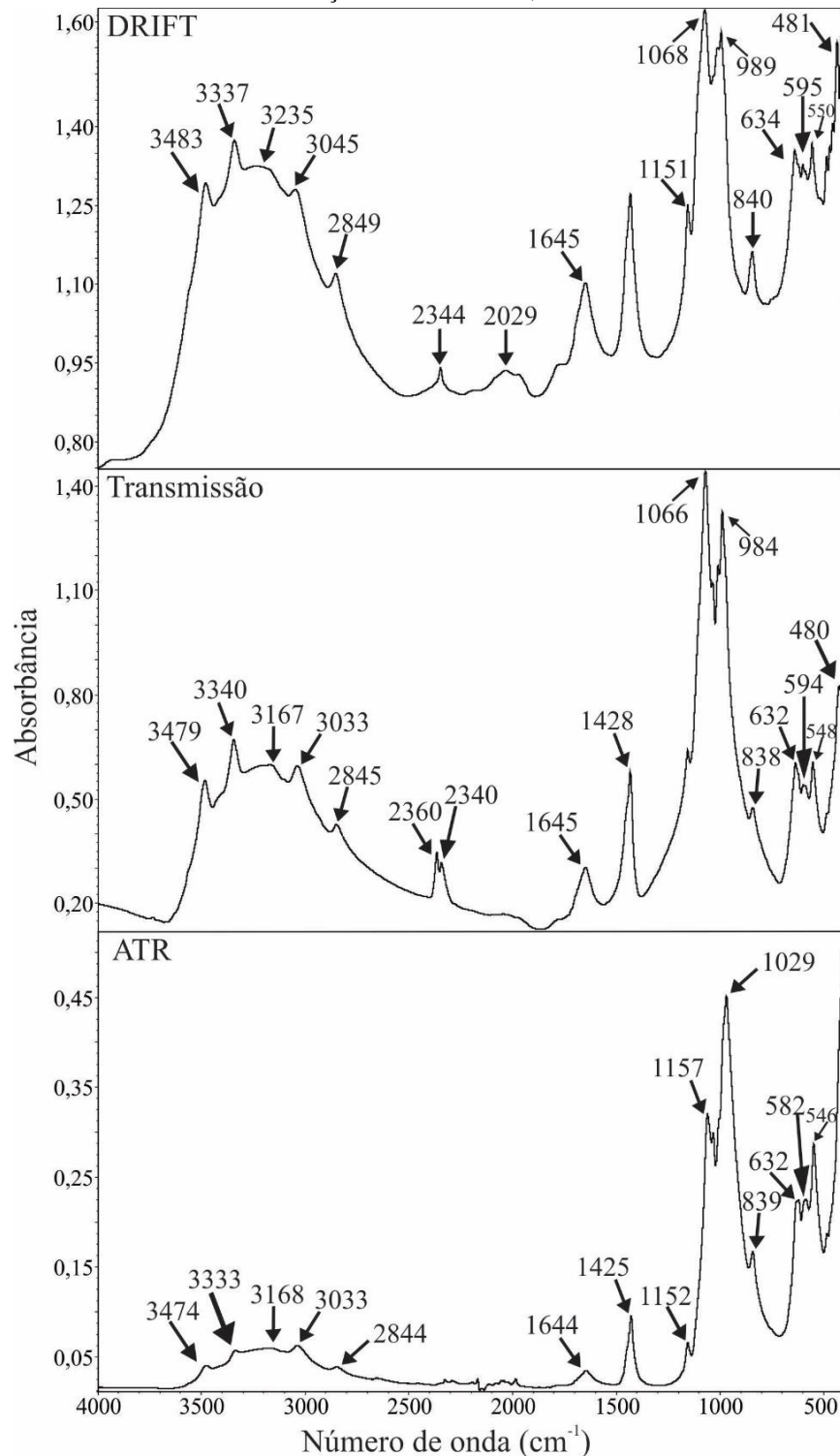
Na amostra EF, juntamente com as bandas de fosfato ocorre a presença de NH_4 (3033 e 1428 cm^{-1}).

Figura 19 - Espectros de absorção de infravermelho entre as regiões NIR e MIR das amostras EF, FCL e FF, em resoluções de 4 cm^{-1} (linha azul), 6 cm^{-1} (linha lilás) e 8 cm^{-1} (linha vermelha).



Fonte: Autor.

Figura 20 - Espectros de absorção de infravermelho na região MIR da amostra EF nos modos de análise por DRIFT em amostra com diluição de 90% de KBr, TRANSMITÂNCIA e ATR.



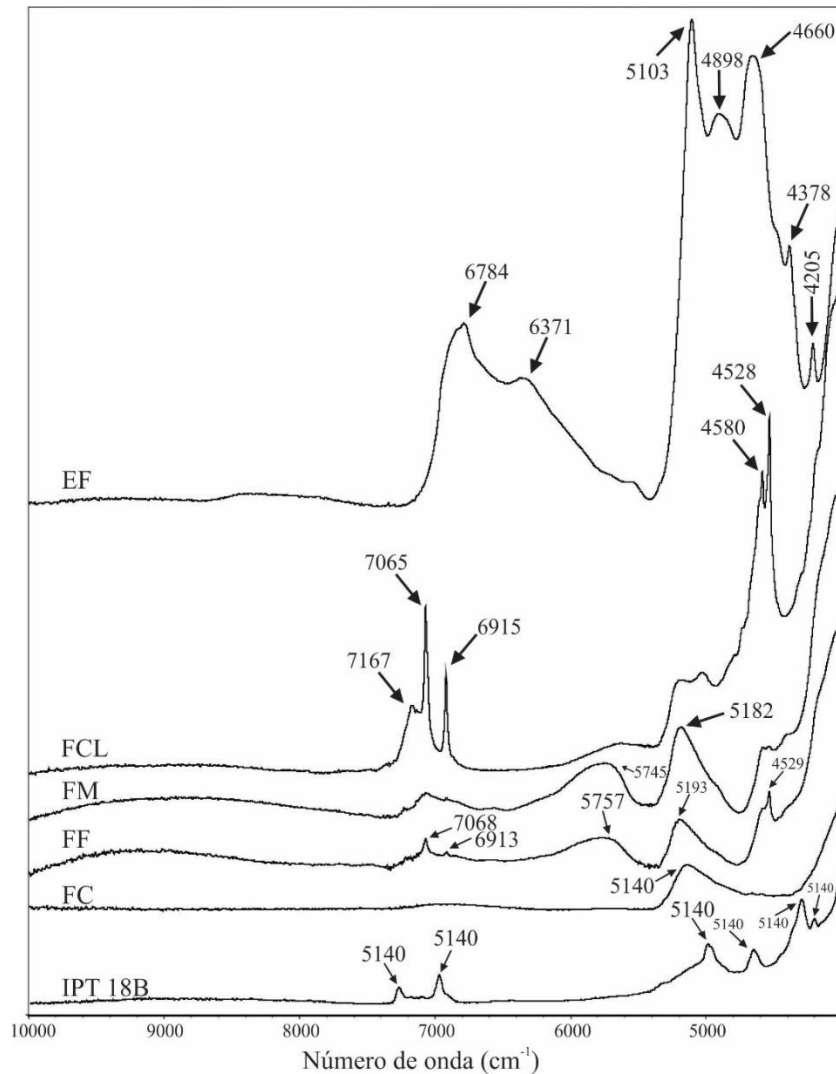
Fonte: Autor.

a) *Espectroscopia de infravermelho próximo – NIR*

A região do infravermelho próximo embora tenha apresentado poucas respostas vibracionais (Figura 21), é importante ressaltar que é uma região com menores processos de

sobreposições, fazendo com que informações de grupos funcionais sejam mais específicos e exequíveis de quantificação. De acordo com Malley et al. (2004), a redução de informações na região NIR de fosfatos, assim como outros compostos inorgânicos, é devida ao fraco momento dipolo da ligação P – O. Assim, a interpretação das bandas de absorção nessa região foi dificultada pela limitação de trabalhos disponíveis.

Figura 21 – Identificação de bandas nos espectros de absorção na região NIR do infravermelho das amostras EF, FC, IPT 18B, FF, FCL e FM.



Fonte: Autor.

Mesmo com poucas informações coletadas, pôde-se dizer que, as bandas referentes a ligação P – OH, com vibrações de estiramento e deformação, geralmente estão presentes na região entre 4700 e 4500 cm^{-1} , o que pôde ser notado nas amostras EF (4653 cm^{-1}), IPT 18B (4652 cm^{-1}), FCL (4528 e 4580 cm^{-1}) e FF (4528 cm^{-1}). As bandas encontradas em torno 5400-5200 cm^{-1} , 7010-6900 cm^{-1} e 7230 cm^{-1} podem estar relacionadas a ligações de OH estrutural e também a moléculas de H_2O superficial ou estrutural segundo (STATHOPOULOU et al., 2008; KOLMAS, MAREK e KOLODZIEJSKI, 2015).

4.4 Banco de dados espectrais para materiais fosfáticos

A fim de se caracterizar e diferenciar os fosfatos, as identificações das bandas específicas de acordo com cada amostra e suas respectivas origens estão expostas na Figura 22, onde, em complemento com os Apêndices A - F, torna-se possível estabelecer as bandas e regiões pontuais que caracterizam a presença de fosfato e sua respectiva associação.

Observou-se que na região MIR, independentemente da origem da amostra, os grupos funcionais fosfáticos mais recorrentes apareceram sempre com intensidades semelhantes e entre as mesmas regiões espectrais de 2360-2340 cm^{-1} para $(\text{HPO}_4)^{2-}$, 1180-960 cm^{-1} e 470 cm^{-1} para $(\text{PO}_4)^{3-}$.

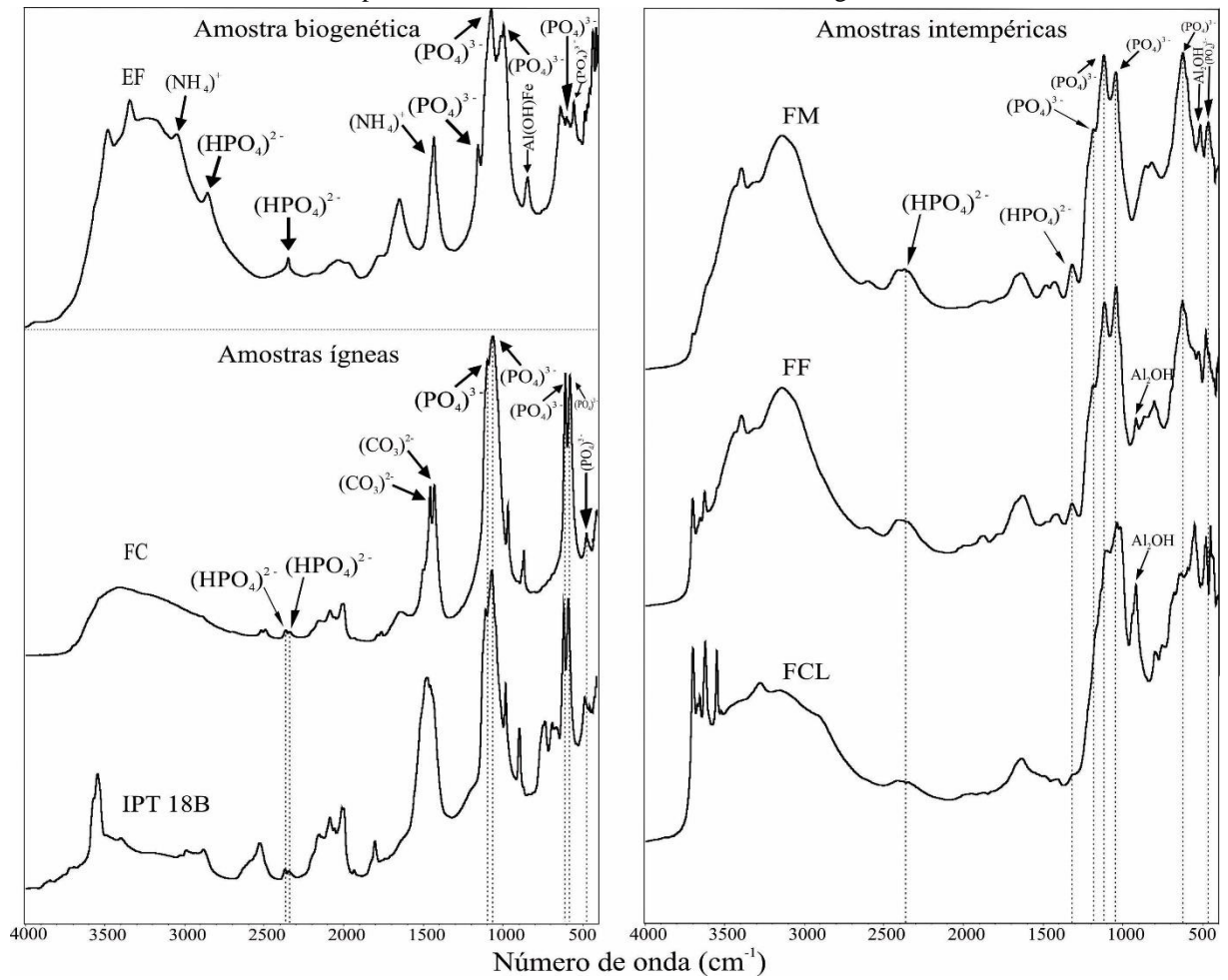
Para amostras de fonte ígnea, além das bandas supracitadas, o grupo funcional do fosfato também foi encontrado em duas bandas gêmeas no entorno da região entre 605 e 575 cm^{-1} . Já para as de origem intempérica foi possível observar o aparecimento recorrente de uma banda de fosfato em torno de 625-615 cm^{-1} . Ressalta-se ainda que foi possível notar que existem bandas de fosfato diferenciáveis para cada amostra como as em 2849 cm^{-1} para a amostra EF e 1315 cm^{-1} para as amostras FF e FM.

É importante salientar que também foi observado um padrão espectrométrico diferente para cada grupo de amostras. Pois, os fosfatos ígneos, por possuírem caráter mais anidro, apresentaram bandas fracas e pouco pronunciadas na região onde são encontradas as ligações de OH e H₂O. Estas amostras ainda são marcadas pela presença de CO_3^{2-} associado ao cálcio na apatita.

As amostras intempéricas, por apresentarem fosfatos de alumínio e aluminossilicatos, são diferenciáveis pela presença de bandas isoladas de Al₂OH enquanto a amostra de origem biogenética torna-se diferenciável pelas bandas referentes às ligações Al – OH – Fe e ao NH₄⁺.

A formação do banco de dados para a região NIR permeou-se no sentido de que os espectros são diferenciáveis pelo seu padrão/perfil espectrométrico (figura 21), dado a baixa disponibilidade de informações referentes à fosfatos na literatura.

Figura 22 - Definição e correlação das principais bandas representativas para o banco de dados presentes nos espectros das amostras de acordo com suas origens.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

A caracterização química e mineralógica das seis amostras analisadas permitiu realizar uma comparação de fontes diversificadas de fosfato, estabelecendo padrões de respostas de acordo com cada uma das três origens principais de formação de rochas fosfáticas.

Sendo assim, notou-se que os materiais fosfáticos de origem ígnea são formados por minerais de apatita, calcita e dolomita, razão pelo qual possuem elevados teores de P e Ca. As amostras com fonte intempérica são predominantemente formadas por crandalita e quartzo, com eventual presença de wardita e de caulinita, conferindo à rocha fosfática percentuais consideráveis de Al e Si. A amostra de origem biogenética é composta majoritariamente por esfeniscidita e strengita, que são minerais de fosfato de ferro com amônia.

Para a realização de análises de FTIR em materiais fosfáticos por reflectância difusa (DRIFT), estabeleceu-se que para ambas as regiões o modo de preparação de amostra indicado é o randômico, sendo que por questões de praticidade o modo orientado pode vir a ser empregado apenas na região Near. O uso do agente diluente KBr se faz necessário em análises na região Middle, sendo dispensável para a região Near. A resolução espectral que se mostrou mais eficiente foi a de 8 cm^{-1} .

Definiu-se ainda que as análises para a obtenção de dados de FTIR para materiais fosfáticos na região Middle devem ser realizadas preferencialmente através dos modos de análise por TRANSMITÂNCIA ou por DRIFT, visto que a reflectância total atenuada (ATR) gerou espectros com baixa intensidade e consideráveis deslocamentos.

Além das bandas espectrais que indicam os grupos $(\text{HPO}_4)^{2-}$ e $(\text{PO}_4)^{3-}$, as amostras de fonte ígnea também apresentaram bandas representativas de $(\text{CO}_3)^{2-}$; as amostras de origem intempérica apresentaram bandas isoladas de Al_2OH ; já a de procedência biogenética pôde ser caracterizada pela banda de Al – OH – Fe.

Assim, o banco de dados FTIR, além de contribuir no aumento e organização de informações acerca da identificação dos grupos funcionais de materiais inorgânicos, também permite condicionar praticidade e eficiência no uso da técnica instrumental para facilitar investigações de fosfatos. Ao buscar relacionar os materiais com suas fontes, o banco de dados também possibilita aportar informações de perfis espectrais referentes à assembleia de fases de amostras desconhecidas, determinando suas origens, e também identificar bandas de espectros de origens já conhecidas. Sendo assim, o artifício construído serve para qualificar/caracterizar rochas, minerais, dentre outros materiais fosfáticos de, ou para uso na produção agrícola.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Acrescentar mais informações ao banco de dados com a análise de mais materiais fosfáticos, levando em consideração a ausência de amostras de origem sedimentar e também a insuficiência de dados de espectros de materiais fosfáticos para a região Near-IR.
- Verificar a influência de processamentos termoquímicos e/ou mecanoquímicos nas bandas características de cada material fosfático, para assim tentar determinar um parâmetro de controle de solubilidade e disponibilidade de fósforo;

REFERÊNCIAS

- ABOUZEID, A. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.], v. 85, n. 4, p.59-84, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>.
- ALBUQUERQUE, A. R. L.; ANGÉLICA, R. S. ; GONÇALVES, D. F. ; PAZ, S. P. A. Phosphate speleothems in caves developed in iron ores and laterites of the Carajás Mineral Province (Brazil) and a new occurrence of spheniscidite. **International Journal of Speleology**, 47: 53-67. 2018.
- ALCARDE, J. C; GUIDOLIN, J.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. 3. ed. São Paulo: Anda - Associação Nacional Para Difusão de Adubos, 1998. 43 p.
- ALMEIDA, M. E.; ABRAM, M. B.; CHEMALE, L. T.; PAES, V. J. C.; SILVEIRA, F. V. **Diretrizes para avaliação dos minerais estratégicos: Fosfato, Potássio, Terras Raras e Lítio. Programa Geologia do Brasil**. Informe de recursos Minerais, Série Minerais Estratégicos nº 01. Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Brasília. 2015.
- ANTONAKOS, A.; LIAROKAPIS, E.; LEVENTOURI, T. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. **Biomaterials**, [s.l.], v. 28, n. 19, p.3043-3054, jul. 2007.
- BENEDITO, D. S. **Eficiência agrônômica de fontes alternativas de fósforo e modelo de predição do uso de fosfatos naturais**. 2007. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: THEOPHILE, T.. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. [s.i]: Intech, 2012. Cap. 6. p. 123-148.
- BENETTI, M. 1983. Rock fertilizer and other low-cost methods to increase crop yields. **Delaware Water Gap**, Pennsylvania. 113p.
- BOLAN, N. S.; WHITE, R. E.; HEDLEY, M. J. A review of the use of phosphate rocks as fertilizers for direct application in Australia and New Zealand. **Australian Journal Of Experimental Agriculture**, New Zealand, n. 30, p.297-313, 1990.
- BOUGEARD, D.; SMIRNOV, K. S.; GEIDEL, E. Vibrational Spectra and Structure of Kaolinite: A Computer Simulation Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 104, n. 39, p.9210-9217, out. 2000. American Chemical Society (ACS).
- BRAMSON, M. A. **Infrared Radiation: A Handbook for Applications**. Moscow: LLC, 1968.
- CHAVES, A. P. Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes. In: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (Rio de Janeiro) (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. Cap. 3. p. 45-60.
- CHAVES, F. F. R.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. **Agrominerais para o Brasil**. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. 1-297 p. 2010.
- CIURCZAK, E. W. Near-Infrared Espectroscopy. In: AHUJA, S; JESPERSEN, N (Ed.). **Modern Instrumental Analisis**. Netherlands: Elsevier Science, 2006. Cap. 6. p. 157-176.

- COLEÇÃO DE LEIS DO BRASIL. Congresso. Câmara dos Deputados. Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Regulamenta a Lei n. 6894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei n. 6934, de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e pelo Decreto-Lei n. 1899, de 1981, que institui taxas relativas às atividades do Ministério da Agricultura. Brasília, DF, 18 fev. 1982. v. 2, p. 152.
- COPAS - COMPANHIA PAULISTA DE FERTILIZANTES. **Informações anuais-IAN**. Rio de Janeiro, Comissão de Valores Mobiliários, 1994b.
- COZZUPOLI, D.; GRUBESSI, O.; MOTTANA, A.; P. F. Zanazzi. Cyrilovite from Italy: Structure and Crystal Chemistry. **Mineralogy And Petrology**, [s.i], v. 37, p.1-14, fev. 1987.
- DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v. 24, p.97-138, set. 2006.
- DU, T.; NIU, X.; LI, Z.; LI, P.; FENG, Q.; FAN, Y. Crosslinking induces high mineralization of apatite minerals on collagen fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 113, p.450-457, jul. 2018.
- DUMITRAȘ D.; MARINCEA S.; FRANSOLETT A.-M. Brushite in the bat guano from the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). **Neues Jahrbuch Für Mineralogie**. 180:45-64. 2004.
- ELMAADAWY, K. G.; EZZ EL DIN, M.; KHALID, A. M.; ABOUZEID, A.-Z.M. Mineral Industry in Egypt – Part II Non-Metallic Commodities –Phosphate Rocks. **Journal Of Mining World Express**, [s.l.], v. 4, p.1-18, fev. 2015. Science and Engineering Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.14355/mwe.2015.04.001>.
- FONSECA, D. S. Fosfato. In: THIERS MUNIZ LIMA; CARLOS AUGUSTO RAMOS NEVES (Brasília) (Org.). **Sumário Mineral - 2016**. 36. ed. Brasília: DNPM, 2018. p. 68-69.
- FROST R.L.; XI Y.; PALMER S.J.; MILLAR G.J.; TAN K.; POGSON R.E. Vibrational spectroscopy of synthetic stercorite $H(NH_4)Na(PO_4) \cdot 4H_2O$ —A comparison with the natural cave mineral. **Spectrochimica Acta Part A**. 84:269-274. 2011a.
- FROST R.L.; PALMER S.J.; POGSON R.E. Raman spectroscopy of newberyite $Mg(PO_3OH)_3 \cdot 3H_2O$: A cave mineral. **Spectrochimica Acta Part A**. 79:1149-1153. 2011b.
- FROST, R. L.; XI, Y. A. vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral Wardite $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 93, p.155-163, jul. 2012.
- FROST, R. L.; XI, Y.; SCHOLZ, R. A vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral cyrilovite $Na(Fe^{3+})_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$ and in comparison with wardite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 108, p.244-250, maio 2013.
- FROST, R. L.; SCHOLZ, R.; LÓPEZ, A.; LANA, C.; XI, Y. A Raman and infrared spectroscopic analysis of the phosphate mineral wardite $NaAl_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$ from Brazil. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 126, p.164-169, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.007>.
- GOEDERT, W. J.; SOUSA, D. M. G. **Uso eficiente de Fertilizantes Fosfatados**. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA, Brasília. Anais. EMBRAPA, 1984. 642 p.
- GONZÁLEZ-DÍAZ, P. F.; HIDALGO, A. Infrared spectras of calcium apatites. **Spectrochimica Acta**, Northern Ireland, v. 32, p.631-635, fev. 1976.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Bookman, 2009. 1056 p.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. **What are fertilizers?** Disponível em: <https://www.fertilizer.org/Public/About_fertilizers/About_Plant_Nutrition/Public/About_Fertilizers/About_Plant_Nutrition.aspx#what-are-fertilizers>. Acesso em: 12 mar. 2018.

ISHERWOOD, K.F. *Mineral Fertilizer Use and the Environment*. Revised Edition. Paris: International Fertilizer Industry Association - IFA, tradução: Associação Nacional para a Difusão de Adubos – ANDA. 63p. 2000.

ISMAIL, A. A.; VAN DE VOORT, F. R.; SEDMAN, J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications. In: J R J PARÉ (United States Of America) (Ed.). **Instrumental Methods in Food Analysis**. United States Of America: Elsevier Science, 1997. Cap. 4. p. 93-139.

JASTRZĘBSKI, W.; SITARZ, M.; ROKITA, M.; BULAT, K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.722-727, ago. 2011.

KAMPF, A. R.; ADAMS, P. M.; HOUSLEY, R. M.; ROSSMAN, G. R. Fluorowardite, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the fluorine analog of wardite from the Silver Coin mine, Valmy, Nevada. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 99, n. 4, p.804-810, 1 abr. 2014. Mineralogical Society of America.

KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. Eficácia de Fosfatos Naturais Reativos em sistemas de Cultivo. **Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Santa Maria - RS, 1997 - Boletim Técnico No.3, 31p.

KARIMI, M.; RAMSHEH, M. R.; AHMADI, S. M.; MADANI, M. R.; SHAMSI, M.; RESHADI, R.; LOTFI, F. Reline-assisted green and facile synthesis of fluorapatite nanoparticles. **Materials Science and Engineering**, [s.i.], v. 77, p.121-128, mar. 2017.

KAROUI, Romdhane; DOWNEY, Gerard; BLECKER, Christophe. Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure–Quality Relationships – A Review. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 110, n. 10, p.6144-6168, 13 out. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr100090k>.

KOLMAS, J.; MAREK, D.; KOŁODZIEJSKI, W. Near-Infrared (NIR) Spectroscopy of Synthetic Hydroxyapatites and Human Dental Tissues. **Applied Spectroscopy**, [s.l.], v. 69, n. 8, p.902-912, ago. 2015.

KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W. IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1126, p.200-206, dez. 2016.

KULAIF, Y. **A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM, 1999. 244 p.

KULAIF, Y.; FERNANDES, F. R. C. Panorama dos agrominerais no Brasil: Atualidade e Perspectivas. In: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (Rio de Janeiro) (Org.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. Cap. 1. p. 1-21.

KULAIF Y.; GÓES A. M. Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios. **Academia Brasileira de Ciências**. 2016. Rio de Janeiro. 85-95 p.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. **Fertilizantes e Sustentabilidade: o fósforo na agricultura brasileira**: Série estudos e documentos. Rio de Janeiro: Cetem, 2005.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R. O fósforo na agroindústria brasileira. In: CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (Rio de Janeiro) (Org.). **Fertilizantes: Agroindústria & Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Cetem, 2008. Cap. 8. p. 257-299.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; V.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais/Fosfato. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2005. Cap. 7. p. 141-174.

LEHR, J. R. Proceedings, **17th Annual Meeting of Fertilizer Industry Round-table**, Washington D.C., 1964. pp. 61–67.

LEONARDOS, O. H.; FYFE, W. S.; KRONBERG, B. I. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers? **Chemical Geology**. 1987. p. 361-370.

MALLEY, D. F.; MARTIN, P. D.; BEN-DOR, E. Application in Analysis of Soils, em: **Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture** - Roberts, C. A., Workmann, J. J., and Reeves III, J. B., em: Agronomy Series, Vol 44, Am. Soc. Agron. Inc, Crop Sci. Soc. Am. Inc, Soil Sci. Soc. Am. Inc, Madison, 729–784, 2004.

MARINCEA S.; DUMITRAȘ D.; GIBERT R. Tinsleyite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania): the second occurrence. **Eur. J. Mineral**. 14:157-164. 2002.

MARINCEA S.; DUMITRAȘ D. The occurrence of taranakite in the “dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania). **Neues Jahrbuch Für Mineralogie**. 3:127-144. 2003.

MARINCEA S.; DUMITRAȘ D.; DIACONU G.; BILAL E. Hydroxylapatite, brushite and ardelite in the bat guano deposit from Peștera Mare de la Merești, Perșani Mountains, Romania. **Neues Jahrbuch Für Mineralogie**. 10:464-488. 2004.

MC CLELLAN, G. H.; KAUWENBERG, S. J. Mineralogy of sedimentary apatites. **Phosphorite research and development**, Geol. Special Publ., 1990, 52, p. 23-31.

MINJIGMAA, A.; OYUN-ERDENE, G.; ZOLZAYA, Ts.; DAVAABAL, B.; AMGALAN, J.; TEMUJIN, J. Phosphorus fertilizer prepared from natural Burenkhaan phosphorite (Mongolia) by a mechanical activation. **Geosystem Engineering**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.119-124, 27 jan. 2016. Informa UK Limited.

MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; VIRGENS FILHO, A. C.; SILVEIRA, R. L. V. A. ABREU, J. B. R. Avaliação da disponibilidade do fósforo no solo por métodos isotópico, químicos e biológico. **Scientia Agricola**, [s.l.], v. 54, n. 1-2, p.78-84, jan. 1997. FapUNIFESP (SciELO).

MORETTO, J. L. **Termofosfatos: Eficiência agrônômica e alterações químicas em solos com diferentes concentrações iniciais de fósforo**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Botucatu, 2017.

ONAC B.P.; KEARNS J.; BREBAN R.; PÂNZARU S.C. Variscite (AlPO₄·2H₂O) from Cioclovina Cave (Șureanu Mountains, Romania): a tale of a missing phosphate. **Studia Universitatis Babeș-Bolyai**, Geologia. 1:3-14. 2004.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006. 995 p.

- PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p.198-219, 2003.
- POTAFOS. 2005. Nutri-Fatos Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. Arquivo do Agrônomo n° 10. 24p.
- POWER, J. F; PRASAD, R. **Soil Fertility Management for Sustainable Agriculture**. New York: Crc, 1997. 384 p.
- PROCHNOW, L. I.; ALCARDE, J. C.; CHIEN, N. Fertilizantes Fosfatados Totalmente Acidulados. In: SIMPÓSIO SOBRE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2. 2003, São Pedro. **Anais do simpósio sobre fósforo na agricultura brasileira**. . São Pedro: IPNI, 2003.
- PTÁČEK, P. Phosphate Rocks. **Apatites And Their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications**, [s.l.], p.335-381, 13 abr. 2016. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/62214>.
- REALE P.; SCROSATI B.; DELACOURT C.; WURM C.; MORCLETTE M.; MASQUELIE C. Synthesis and thermal behavior of crystalline hydrated Iron (III) phosphates of interest as positive electrodes in Li batteries. **Chemistry of Materials**. 15:5051-5058. 2003.
- REETZ JUNIOR, H. F. **Fertilizers and their Efficient Use**. Paris: IFA, 2016. 114p.
- SANTOS, M F P. **Desenvolvimento e validação de métodos de espectroscopia no Infravermelho próximo e médio para caracterização de lamas de ETAR para uso Agrícola**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biológica, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
- SAVOY, H. **Fertilizer and their use**. Tennessee: Agricultural Extension Service, 2018. 23 p.
- SCHERER, H. W. Fertilizers Introduction. In: **ULLMANN'S Agrochemicals**. Germany: Wiley, 2007. Cap. 3. p. 5-7.
- SHI F.N.; SANTOS A.M.; CUNHA-SILVA L.; COSTA B.F.O.; KLINOWSKI J.; PAZ F.A.A; AMARAL V.S.; ROCHA J.; TRINDADE T. Syntesis, struture and magnetic behaviour of mixed metal leucophosphite. **Journal of Solid State Chemistry**.2008.
- SOUZA, A. E.. **Fosfato- Balanço Mineral Brasileiro**. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. 31p. 2001.
- SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. **Fosfato**. Rio de Janeiro: DNPM, 2009.
- STATHOPOULOU, E.T.; PSYCHARIS, V.; CHRYSSEIKOS, G. D.; GIONIS, V.; THEODOROU G. Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [s.l.], v. 266, n. 3-4, p.168-174, set. 2008.
- STEFANOVSKY S.V.; STEFANOVSKY O.I.; REMIZOV M.B.; BELANOVA E.A.; KOZLOV P.V.; GLAZKOVA Y. A. S.; SOBOLEV A.V.; PRESNIAKOV I.A.; KALMYKOV S.N.; MYASOEDOV B.F. FTIR and Mössbauer spectroscopic study of sodium – aluminium – iron phosphate glassy materials for high level waste immobilization. **Journal of Nuclear Materials**. 466:142-149. 2015.
- TOLEDO, M. C. M. Os fosfatos aluminosos da série da crandalita - Uma revisão. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 2, n. 20, p.49-63, dez. 1999.

- ULIANA, D. **Caracterização tecnológica do minério de fosfato do complexo alcalino de Salitre, MG - Área Fosfertil**. 2010. 210 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- USGS - UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries-2018**. [s.l]: USGS, 2018.
- VALARELLI, J. V.; GANDAR, J. L.; HYPOLITO, R.; TOURAY, J. C.; BAILIFF, P.; GUTTLER, R. A. Estudo experimental da fixação do fósforo em minerais de solo. **Academia Brasileira de Ciências**. 1999. 71(4 - 1):729-742.
- VAN STRAATEN, P. **Rocks for Crops: Agrominerals os sub-Saharan Africa**. Nairobi: Icrاف, 2002. 338 p.
- VAN STRAATEN, P. **Agrogeology – The use of Rocks for Crops**. Universidade de Guelph/P. 2007. 440p.
- VEIDERMA, M.; KNUBOVETS, R.; TÕNSUAADU, K. Structural properties of apatites from finland studied by ftir spectroscopy. **Bulletin of the Geological Society of Finland**, [s.i], v. 70, n. 1, p.69-75, 1998.
- ZAPATA, E.; ROY, R. N. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. **FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin**, 2004.13, 172 p.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra EF para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3476	3479	3473	Estiramento assimétrico da OH
3337	3340	3333	Estiramento da ligação de OH da água
3164	3167	3168	Estiramento da ligação de OH da água
3045	3033	3033	Estiramento da ligação N – H da (NH ₄) ⁺
2849	2845	2844	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
-	2360	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2344	2340	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2029	-	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
1645	1645	1644	Deformação no plano da ligação H – O – H
1428	1428	1425	Deformação no plano da ligação H – N – H
1151	1152	1152	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1068	1066	1057	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
-	1032	1029	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1011	1005		Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
989	984	966	Estiramento simétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
840	838	839	Deformação para fora do plano da ligação Al – OH – Fe
634	632	632	Deformação de OH na estrutura da água
595	594	582	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
550	548	546	Deformação no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
481	480	480	Deformação para fora do plano O – P – O do (PO ₄) ³⁻

Fonte: Autor

APÊNDICE B - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra FC para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3410	3415	3331	Estiramento da ligação de OH da água
2360	2360	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2340	2340	2323	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2082	2082	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
1998	1998	1981	Deformação no plano da ligação H – O – H
1760	-	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
1639	-	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
1454	1454	1454	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1427	1428	1427	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1094	1095	1091	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1059	1050	1025	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
966	964	964	Estiramento simétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
866	864	864	Deformação para fora do plano da ligação O – C – O do (CO ₃) ²⁻
605	604	599	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
577	574	565	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
472	472	472	Deformação para fora do plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻

Fonte: Autor

APÊNDICE C - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra IPT 18B para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3543	3538	3542	Estiramento assimétrico da OH
2985	-	-	Estiramento assimétrico do (CO ₃) ²⁻
2877	-	-	Estiramento assimétrico do (CO ₃) ²⁻
2519	2520	-	Estiramento assimétrico do (CO ₃) ²⁻
2361	2360	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2340	2340	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2146	-	2142	Deformação no plano da ligação H – O – H
2079	2078	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
2051	-	2050	Deformação no plano da ligação H – O – H
1992	1991	1981	Deformação no plano da ligação H – O – H
1926	-	-	Deformação no plano da ligação H – O – H
1796	1797	1795	Deformação no plano da ligação H – O – H
1458	-	-	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1436	1434	1432	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1089	1093	1090	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1050	1042	1026	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
964	962	961	Estiramento simétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
877	877	876	Deformação para fora do plano da ligação O – C – O do (CO ₃) ²⁻
716	715	715	Deformação no plano da ligação O – C – O do (CO ₃) ²⁻
672	672	673	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
603	602	599	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
575	572	567	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
472	470	466	Deformação para fora do plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻

Fonte: Autor

APÊNDICE D - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra FCL para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3694	3694	3692	Estiramento da estrutura OH da caulinita
3668	3669	-	Estiramento da ligação de OH
3653	3652	-	Estiramento da ligação de OH
3618	3618	3617	Estiramento da ligação de OH da camada octaédrica interna da caulinita
3546	3546	3545	Estiramento da ligação de OH da camada octaédrica interna da caulinita
3519	3519	-	Estiramento da ligação de OH da camada octaédrica interna da caulinita
3274	3274	3267	Estiramento da ligação de OH da água
-	2360	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2345	2340	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
1633	1635	1635	Deformação no plano da ligação H – O – H da água
1103	1088	-	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻ /Estiramento da ligação Si – O do SiO ₄
1034	1034	1028	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻ /Estiramento da ligação Si – O do SiO ₄
1014	1009	1002	ν_3 Alongamento assimétrico de P – O/Alongamento de Si – O
915	913	911	Deformação no plano Al – OH para o Al na posição octaedral
796	795	794	Deformação no plano da ligação H – O – H da água
749	750	748	Estiramento da ligação Si – O do SiO ₄
673	672	-	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻ /Estiramento do (Al ₂ OH)
625	623	-	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻ /Estiramento do (Al ₂ OH)
585	586	-	Estiramento da ligação Al – O – H da (Al ₂ OH)
542	539	528	Deformação no plano da ligação P – O – H da (HPO ₄) ²⁻ / Deformação no plano da ligação O – Si – O
469	470	462	Deformação para fora do plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻

Fonte: Autor

APÊNDICE E - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra FM para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3693	-	-	Estiramento da ligação de OH
3389	3390	3387	Estiramento da ligação de OH
3138	3130	3109	Estiramento da ligação de OH
2599	2597	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2368	2361	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2345	2340	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
1637	1636	1635	Deformação no plano da ligação H – O – H da água
1423	1415	1424	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1314	1314	1316	Deformação no plano da ligação P – O – H da (HPO ₄) ²⁻
1180	1179	1177	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1115	1112	1103	Estiramento assimétrico da ligação P – O – H do (HPO ₄) ²⁻
1041	1038	1029	Estiramento simétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
852	855	-	Estiramento da ligação O ₃ P–OH
817	814	802	Deformação no plano da ligação P – O – H do (HPO ₄) ²⁻
619	617	580	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
509	508	501	Estiramento assimétrico da AlO ₂ (OH) ₄
470	-	-	Deformação para fora do plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
460	463	449	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻ / Deformação no plano de AlO ₂ (OH) ₄

Fonte: Autor

APÊNDICE F - Posições e atribuições das bandas de absorção no infravermelho para a amostra FF para os modos de análise por reflectância difusa (DRIFT), TRANSMITÂNCIA e reflectância total atenuada (ATR).

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
DRIFT	Pastilha	ATR	
3696	3696	3696	Estiramento da ligação de OH
3651	-	-	Estiramento da ligação de OH
3621	3621	3621	Estiramento da ligação de OH
3389	3390	3386	Estiramento da ligação de OH
3138	3133	3109	Estiramento da ligação de OH da água
2600	2599	2648	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
2405	-	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
-	2360	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
-	2340	-	Estiramento da ligação (P)O – H da (HPO ₄) ²⁻
1870			Deformação no plano da ligação H – O – H da água
1623	1633	1622	Deformação no plano da ligação H – O – H da água
1412	1401	1421	Estiramento assimétrico da ligação C – O do (CO ₃) ²⁻
1315	-	1316	Deformação no plano da ligação P – O – H da (HPO ₄) ²⁻
1182	1181	1181	Estiramento assimétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
1111	1109	1100	Estiramento assimétrico da ligação P – O – H do (HPO ₄) ²⁻
1039	1036	1030	Estiramento simétrico da ligação P – O do (PO ₄) ³⁻
913	912	912	Deformação no plano da ligação Al – O – H do Al ₂ OH
867	861	-	Estiramento da O ₃ P–OH
800	797	795	Deformação no plano da H ₂ O
617	615	584	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
544	541	538	Deformação no plano da ligação P – O – H da (HPO ₄) ²⁻ / Deformação no plano da ligação O – Si – O
516	510	502	Estiramento assimétrico do AlO ₂ (OH) ₄
471	467	-	Deformação para fora do plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻
452	451	-	Deformação simétrica no plano da ligação O – P – O do (PO ₄) ³⁻ / Deformação no plano de AlO ₂ (OH) ₄

Fonte: Autor