UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PRODUÇÃO DE TERMOFOSFATO POTÁSSICO FUNDIDO
COM FOSFATO DE IRECÊ, BA

Fábio Gomide Rahal

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Valarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

São Paulo
1990

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PRODUÇÃO DE TERMOFOSFATO POTÁSSICO FUNDIDO
COM FOSFATO DE IRECÊ, BA

Fábio Gomide Rahal

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Valarelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

nome

ass.

Presidente:

Dr. J.V.Valarelli

Examinadores:

Dr. N.L.Neto

Dr. R.Guardani

[Handwritten signatures of the examiners]
Roberto Guardani

São Paulo
1990

AGRADECIMENTOS

O autor agradece inicialmente ao seu orientador, Prof. Dr. J. V. Valarelli, pela liberdade e discussões propiciadas em todas as etapas deste trabalho.

Ao colega geólogo Reiner Neumann, companheiro de experimentos.

À Prof^{ma} Dr. M. Angela F. Candia, pelo incentivo à pesquisa.

Aos técnicos do laboratório de raios-X do IGUSP, João e Paulinho, e do IAG, Rosana.

Ao pessoal do CEFER/IPT, pela infraestrutura fornecida, utilização de laboratórios, realização de análises químicas. Especificamente, aos engenheiros E. Cekinski, C. Calmanovich, e R. Guardani, pela cessão de fotomicrografias. Agradecimento especial à Bel, do LAQ.

Ao pessoal da DMGA/IPT pela moagem necessária dos materiais e ao geólogo J. Tadeu, que possibilitou a tomada de fotomicrografias em microscópio petrográfico.

Agradecimento à Cida, bibliotecária do IGUSP, pela revisão e padronização das referências bibliográficas.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro prestado através de bolsa de mestrado.

ERRATA

<u>Localização</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Leia-se</u>
RESUMO linha 7	"As propriedades do termofosfato..."	"As características do termofosfato..."
" 15	"efetividade"	"eficiência"
Pg. iii Linha 3	"para o magnesita"	"para a magnesita"
Pg.1 linha 13	"matérias primas"	"matérias-primas"
Pg.2 linha 11	"como objetivo o emprego da..."	"como objetivo a caracterização tecnológica da ..."
Pg.3 linha 1	"As variedades..."	"As espécies"
" 8	"variedade"	"espécie"
" 13	"nas apatitas"	"na apatita"
Pg.5 linha 1	"15 milhões de t"	"15 milhões de toneladas"
" 4	"26,44 milhões de t"	"26,44 milhões de toneladas"
" 5	"4,79 milhões de t, com 1,72 milhões de t"	"4,79 milhões de toneladas, com 1,72 milhões de toneladas"
" 21	"geralmente sem"	"às vezes sem"
" 25	"ou solução"	"ou em solução"
Pg.9 linha 7	"Authority"	"Authority"
Pg.10 linha 30	"in PEREIRA 1987"	"in GUARDANI 1982"
Pg.12 2ª coluna	"19-21"	"16-20"
Pg.13 linha 9	"GUARADANI"	"GUARDANI"
Pg.15 linha 21	"1300-1400"	"1300-1450"
Pg.16 linha 29	"espectrometira"	"espectrometria"
" 35	"condições"	"condições"
Pg.17 linha 5	"reversão térmica"	"processo térmico"
" 9	"matérias primas"	"matérias-primas"
" 15	"po ANDO"	"por ANDO"
" 31	"po resfriamento"	"por resfriamento"
Pg.18 linha 20	"formada pelos"	"definida pelos"
" 30	"com a da fusão"	"à da fusão"

<u>Localização</u>		<u>Onde se lê</u>	<u>Leia-se</u>
Pg.26	linha 6	"relatados"	"relatado"
	" 9	"coautores"	"co-autores"
	" 28	"também"	"também"
Pg.28	linha 1	"5 bilhões de t"	"5 bilhões de toneladas"
	" "	"matérias primas"	"matérias-primas"
Pg.32	linha 21	"matérias primas"	"matérias-primas"
Pg.38	Amostra 16,2-4,4 3ª coluna	"0,07"	"0,70"
Pg.39	Linha 16	"Estimativas de fluidez da fusão foram anotadas"	"A facilidade de escoamento da fusão foi anotada"
	" 18	"e analisadas"	"e analisados"
Pg.40	Tabela 4.3 última coluna	"Fluidez"	"Facilidade de escoamento"
Pg.41	linha 4	"desejados"	"calculados"
	" 23	"entre 3 e 18 %"	"entre 10 e 15 %"
	" 23	"entre 4 e 47 %"	"entre 30 e 40 %"
Pg.45	linha 12	"adotado PEREIRA"	"adotado por PEREIRA"
Pg.52	linha 7	"matérias primas"	"matérias-primas"
Pg.60	linha 15	"ataque cítrico."	"ataque cítrico (PEREIRA 1987)."
Pg.72	linha 1	"entre 3 e 18 %"	"entre 10 e 15 %"
	" 4	"entre 4 e 47 %"	"entre 30 e 40 %"

RESUMO

Termofosfato potássico fundido foi produzido em escala de laboratório com o emprego de rocha fosfática de Irecê (BA), juntamente com o sienito de Triunfo (PE) e a magnesita de Brumado (BA). Resultados de solubilização de fósforo e potássio em solução de ácido cítrico (2 %) acima de 90 % foram verificados para os experimentos com teores de P_2O_5 e K_2O entre 14 e 17 % e 4 e 5 %, respectivamente. As propriedades do termofosfato potássico fundido (cristalização da apatita, solubilização em ácido cítrico) são controladas pela estruturação do vidro formado, a qual é definida pelos elementos formadores de rede, P, Si, Al e Fe. A estes elementos estão associados fenômenos de imiscibilidade líquida, que podem influenciar bastante os resultados de solubilização em ácido cítrico. Uma análise morfológica da apatita, eventualmente presente nos produtos obtidos, pode trazer informações sobre a efetividade dos processos de fusão e resfriamento rápido.

ABSTRACT

Fused potassic termophosphate was produced in laboratory starting from the phosphatic rock from Irecê (BA), the syenite from Triunfo (PE), and the magnesite from Brumado (BA). Solubilization of phosphorus and potassium in citric acid solution (2 %) attained over 90 % in experiments with total P_2O_5 and K_2O contents between 14 and 17 % and 4 and 5 %, respectively. The fused potassic termophosphate properties (crystallization of apatite, citric acid solubilization) are controlled by the glass structures which are defined by network former elements, P, Si, Al, and Fe. Associated liquid immiscibility phenomena strongly influence the citric acid solubilization results. A morphological analysis of the apatite, occasionally present in the products, can be used to check the effectiveness of fusion and quenching processes.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
4. MATERIAIS e TÉCNICAS EMPREGADAS	28
5. RESULTADOS	41
6. DISCUSSÃO dos RESULTADOS	41
7. CONCLUSÕES	71
APÊNDICE	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA de TABELAS

TABELA 3.1: Reservas Nacionais de Fosfato	4
TABELA 3.2: Produção e Consumo Aparente de Rocha Fosfática no Brasil	6
TABELA 3.3: Produção Nacional de Fertilizantes Fosfatados	7
TABELA 3.4: Rendimentos (em P_{205}) das Diversas Etapas de Produção de Fertilizantes Fosfatados	8
TABELA 3.5: Faixa de Composição para Termofosfatos Fundidos	12
TABELA 4.1: Composição Química para os materiais utilizados	30
TABELA 4.2: Composições mássica e química calculadas para produção de TKF	38
TABELA 4.3: Condições experimentais das fusões para a produção de TKF	40
TABELA 5.1: Avaliação de solubilidade cítrica, perdas e fases cristalinas dos produtos obtidos	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Diagrama de fases dos sistema $\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ para o termofosfato magnesiano fundido.	11
FIGURA 3.2: Estrutura do Termofosfato Magnesiano Fundido	14
FIGURA 3.3: Secção isotérmica (1420°C) do sistema magnetita-apatita-diorito e as relações de fases determinantes de imiscibilidade líquida.	22
FIGURA 3.4: Diagrama de fases no sistema Ap-Ne-Di.	23
FIGURA 3.5: Isotermas de saturação da apatita	25
FIGURA 4.1: Mapa de localização das áreas fontes dos materiais utilizados	29
FIGURA 4.2: Difratoograma de raios-X para fosfato de Irecê	31
FIGURA 4.3: DTA (a) e DTG (b) para o fosfato de Irecê	33
FIGURA 4.4: Difratoograma de raios-X para sienito de Triunfo	34
FIGURA 4.5: DTA (a) e DTG (b) para o sienito Triunfo	35

FIGURA 4.6: Difratoograma de raios-X para magnesita

36

FIGURA 4.7: DTA (a) e DTG (b) para o magnesita

37

FIGURA 5.1: Difratoogramas de raios-X para os ensaios realizados

43

FIGURA 6.1a: Grau de polimerização NO/FC, relação molar MgO/SiO_2 e variação de temperatura

46

FIGURA 6.1b: $(Si+Al)/P$, Mg e variação de temperatura

47

FIGURA 6.2a: Grau de polimerização NO/FC e variação de solubilidade do fósforo

48

FIGURA 6.2b: Grau de polimerização NBO/T e variação de solubilidade do fósforo

49

FIGURA 6.3a: Grau de polimerização NO/FC e variação de solubilidade do potássio

50

FIGURA 6.3b: Grau de polimerização NBO/T e variação de solubilidade do potássio

51

FIGURA 6.4: $P+Fe$ x Ca e solubilidade do fósforo

53

FIGURA 6.5: $Si+Al$ x Ca e solubilidade do fósforo

54

FIGURA 6.6: P+Fe x Mg e solubilidade do fósforo	55
FIGURA 6.7: Si+Al x P+Fe e solubilidade do fósforo	56
FIGURA 6.8: Si+Al x P+Fe e solubilidade do potássio	57
FIGURA 6.9a: Grau de polimerização NO/FC e diferença de solubilidade entre fósforo e potássio	58
FIGURA 6.9b: Grau de polimerização NBO/T e diferença de solubilidade entre fósforo e potássio	59
FIGURA 6.10: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de resíduo de ataque cítrico realizado sobre TMF	61
FIGURA 6.11: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de resíduo de ataque cítrico realizado sobre TKF	61
FIGURA 6.12: Grau de polimerização NBO/T e variação de perda de potássio	63
FIGURA 6.13: Grau de polimerização NBO/T e variação de perda de fósforo	64

FIGURA 6.14: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de agulhas de fluorapatita, com formas esqueléticas em mosaico

65

FIGURA 6.15: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada com terminações em haltere

65

FIGURA 6.16: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada, com terminações em haltere e formas radiais

66

FIGURA 6.17: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada com terminações em haltere

66

FIGURA 6.18: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) com cristais de fluorapatita alongados com cavidades centrais, em TMF

68

FIGURA 6.19: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) com cristais de fluorapatita equidimensionais em TMF

68

1. INTRODUÇÃO

A indústria de fertilizantes fosfatados está baseada no aproveitamento de rochas fosfáticas, onde o fósforo (que juntamente com o nitrogênio e o potássio é um macronutriente vegetal) apresenta-se numa forma não disponível para as plantas, constituindo os minerais do grupo da apatita. Os processos industriais de produção de fertilizantes efetuam a reversão do fósforo de duas maneiras principais: a solubilização pela via úmida e a solubilização pela via térmica.

Na solubilização pela via úmida, a rocha fosfática é atacada por ácidos fortes, resultando em produtos como o ácido fosfórico, os superfosfatos, etc.. Além da importação maciça de enxofre necessário para a produção de ácido sulfúrico, esta rota exige matérias primas com baixos teores de impurezas, o que acarreta em perdas de fósforo devido à necessidade de beneficiamento. Discute-se também se os fertilizantes assim produzidos são adequados aos solos brasileiros.

Na solubilização pela via térmica, a reversão do fósforo é realizada por meio de aquecimento em diferentes temperaturas, com calcinação e/ou fusão, resultando nos termofosfatos. As características destes processos permitem o emprego de rochas fosfáticas com teores de impurezas considerados altos demais para a obtenção de fertilizantes pela via úmida e não requerem enxofre para sua produção. Além disso, já foi demonstrada a eficiência agrônômica dos termofosfatos quando utilizados em solos de climas tropicais úmidos. Suas maiores desvantagens estão relacionadas a: alto consumo de energia; pequena disponibilidade de rocha fosfática bitolada para a sua produção; e a desinformação sobre suas excelentes características. No Brasil, a produção de termofosfato magnesiano fundido representa apenas 2% da produção nacional de fertilizantes fosfatados.

Visto que - a maioria dos depósitos fosfáticos brasileiros apresenta alto teor de impurezas; o País dispende somas vultuosas com a importação de enxofre; os solos nacionais aproveitáveis encontram-se em regiões de clima tropical úmido - a produção de fertilizantes fosfatados através dos processos térmicos de reversão pode ser uma alternativa promissora para a indústria nacional e conta com o respaldo das diretrizes traçadas pelo PROGRAMA NACIONAL DE FERTILIZANTES 1987/1995 (1987), tanto que, nos últimos anos, tem crescido o número de estudos relacionados à produção de termofosfatos no Brasil.

2. OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo o emprego da rocha fosfática de Irecê (BA) na obtenção do termofosfato magnesiano potássico fundido, ou simplesmente termofosfato potássico fundido, TKF, que é um produto obtido a partir de fusão (1300°-1450° C) e resfriamento rápido de uma mistura compreendendo rocha fosfática, rocha potássica e fundentes magnesianos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O termofosfato fundido aqui estudado apresenta elementos agronomicamente importantes em sua composição, destacando-se o fósforo e o potássio.

O fósforo é considerado um macronutriente vegetal primário. Não existe livre na natureza e constitui cerca de 0,1 % da crosta terrestre na forma de fosfatos. Os minerais fosfatados mais comumente encontrados nas rochas pertencem ao grupo da

apatita. As variedades mais comuns são representados pelos membros finais de séries isomórficas, que apresentam solução sólida completa (DEER et al. 1966):

Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$
Carbonatoapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3, \text{OH})_2(\text{F}, \text{OH})$

O que determina a presença de uma ou outra variedade acima é a gênese da rocha fosfática. Desse modo, a fluorapatita predomina em depósitos fosfáticos de origem magmática, ao passo que carbonatoapatita está mais associada a fosforitos, de origem sedimentar.

Independente da origem, nas apatitas o fósforo não se encontra disponível para os vegetais, sendo necessária a reversão do elemento para uma forma mais solúvel. Isso se faz usualmente através da solubilização pela via úmida, com a utilização de ácidos fortes. A indústria nacional de fertilizantes fosfatados está baseada nessa rota de reversão. Entretanto, devido aos baixos teores de P_2O_5 e altos teores de Si, Al e Fe das rochas fosfáticas brasileiras, estas sofrem um processo de beneficiamento para a produção de um concentrado fosfático, com teores de fósforo e impurezas compatíveis com os processos de solubilização da via úmida (PEREIRA 1987).

Os principais produtos obtidos pela via úmida são o ácido fosfórico, o fosfato monocálcico, e o superfosfato simples. Mesmo o ácido fosfórico não é utilizado diretamente como fertilizante, mas sim na produção de outros compostos como o superfosfato triplo. Todos estes compostos são solúveis em água.

As reservas de rocha fosfática do Brasil são estimadas em torno de 3,8 bilhões de toneladas, contendo quase 380 milhões de toneladas de P_2O_5 , conforme dados da TABELA 3.1, o que representa 1 % das reservas mundiais (CEKINSKI 1989). Nessa tabela não estão computadas as reservas de Irecê onde estima-se

TABELA 3.1: Reservas Nacionais de Fosfato (PEREIRA 1987).

Jazida	Reserva Total (10 ⁶ t)	Teor Médio % P ₂ O ₅	Reserva em P ₂ O ₅ (10 ⁶ t)	Observações
Trauíra/Piracaua (MA)	25	21	5,2	
Olinda (PE)	15	18	2,7	Paralisada
Paulista (PE)	20	18	3,6	Em estudos
Itataia (CE)	115	12	13,8	Em estudos
Araxá (MG)	455	14	63,7	Em lavra
	100	8	8,0	
	103	13,3	13,7	Paralisada
Lagamar (MG)	6	30	1,8	Em lavra
Patos (MG)	414	11,3	46,8	Em lavra
Patrocínio (MG)	220	8	17,6	Paralisada
Tapira (MG)	716	8,7	62,3	Em lavra
	453	8	36,2	Paralisada
Catalão (GO)	285	7	20,0	Em lavra
Ouvidor (GO)	80	11	8,8	Em lavra
Jacupiranga (SP)	75	5,3	4,0	Em lavra
Iperô (SP)	119	6,7	8,0	Paralisada
Registro (SP)	18	10	1,8	Paralisada
Anitápolis (SC)	320	8,5	27,2	Em estudos
TOTAL	3.840		379,2	

existir 15 milhões de t de rocha fosfática com teores de $P_{25}O_{10}$ entre 16 e 38 %. A TABELA 3.2 traz a evolução da produção de rocha fosfática até 1986. Segundo dados do ANUÁRIO (1988), a produção de rocha fosfática em 1987 atingiu algo em torno de 26,44 milhões de t, enquanto a produção de concentrado fosfático chegou a 4,79 milhões de t, com 1,72 milhões de t de $P_{25}O_{10}$, considerando um teor médio de 36 % em óxido. A TABELA 3.3 apresenta a evolução da produção nacional de fertilizantes fosfatados, e a TABELA 3.4 traz os rendimentos das diversas etapas da produção. É interessante observar que as perdas acumuladas de $P_{25}O_{10}$ podem atingir até 98 %, tendo maior peso as etapas de beneficiamento e assimilação pelas culturas.

As principais jazidas brasileiras de fosfato são de origem magmática (Jacupiranga, Araxá, Anitápolis, Catalão). Mas ocorrem também depósitos de origem sedimentar, como é o caso de Irecê, Patos de Minas e Olinda. Dignas de nota são as ocorrências brasileiras originadas por processos lateríticos, onde, ao invés de apatita, temos fosfatos de alumínio (Trauíra/Pirolândia).

Uma outra maneira de se efetuar a solubilização do fósforo consiste na via térmica, onde a rocha fosfática, geralmente sem necessidade de beneficiamento para a produção de concentrado, passa por processos de calcinação ou fusão, na presença de aditivos específicos, originando os termofosfatos, compostos insolúveis em água mas solúveis em solução neutra de citrato de amônio ou solução de ácido cítrico.

Os estudos sobre a produção de termofosfatos fundidos foram iniciados por volta de 1940 na Alemanha e EUA, e de 1950 no Japão, com a produção de termofosfato magnésiano fundido.

WALTHALL & BRIDGER (1943) relataram a fusão em forno elétrico, com temperaturas entre 1450° e 1550° C, de uma mistura contendo rocha fosfática, magnésia e sílica, que através de um resfriamento rápido originava um produto com teor de 21,4 % de $P_{25}O_{10}$ solúvel em solução neutra de citrato de amônio. Fusões de misturas contendo rocha fosfática e olivina ($Mg_{25}SiO_4$) mostraram

TABELA 3.2: Produção e Consumo Aparente de Rocha Fosfática
no Brasil (1000 t de P_2O_5) (PEREIRA 1987).

Ano	Produção Nacional (1)	Importação (2)	Consumo Aparente (3)=(1)+(2)
1972	0	283	283
1973	71	326	397
1974	77	448	525
1975	109	306	415
1976	111	469	580
1977	162	548	710
1978	387	344	731
1979	572	291	863
1980	975	254	1.229
1981	967	165	1.132
1982	957	79	1.036
1983	1.135	0	1.135
1984	1.373	3	1.376
1985	1.499	4	1.503
1986	1.605	14	1.619

TABELA 3.3: Produção Nacional de Fertilizantes Fosfatados (toneladas)
(PEREIRA 1987).

	Teor (% P ₂ O ₅)	1984	1985	1986
Superfosfato simples	20	403.062	357.461	419.640
Superfosfato enriquecido (superfosfato duplo)	30	12.695	15.010	4.175
Superfosfato triplo	46	329.184	250.800	306.612
MAP	54	255.246	217.348	277.904
DAP	46	83.896	58.439	87.314
Termofosfato	18	28.172	26.793	30.508
Complexos		268.919	220.699	248.525
Parcialmente acidulado	10	28.929	60.120	41.080
TOTAL		1.410.659	1.206.670	1.415.758

TABELA 3.4: Rendimentos (em P_2O_5) das Diversas Etapas de Produção de Fertilizantes Fosfatados (PEREIRA 1987).

	Rendimento (%)	Rendimento Acumulado (%)	Perdas Acumuladas (%)
Prospecção	100	100	0
Lavra	85	85	15
Beneficiamento	60	51	49
Manuseio e transporte de concentrado	95-98	48-50	50-52
Manufatura de fertilizantes	90-98	43-49	51-57
Manuseio e transporte de fertilizantes	95-98	41-48	52-59
Assimilação pelas culturas	5-30	2-14	86-98

resultados semelhantes àqueles devidos à adição de MgO e SiO_2 . Uma conclusão importante foi a de que, por meio de fusão, não havia necessidade da remoção do fluor da apatita, visto que os processos térmicos até então conhecidos se baseavam na desfluorização para a obtenção de fosfatos solúveis em citrato de amônio, como era o caso do fosfato tricálcico fundido produzido no TVA (Tennessee Valley Authority, EUA).

MOULTON (1947, 1949) operou um forno piloto para produção de termofosfato magnesiano fundido segundo o trabalho de WALTHALL & BRIDGER (1943). Os produtos apresentavam 21 % de $P_{25}O_{10}$ total, com 19,5 % de $P_{25}O_{10}$ solúvel em citrato. Foi chamada a atenção para a aplicação especial do produto em solos ácidos devido ao seu alto teor de Ca e Mg, substituindo em parte a calagem, e além da vantagem desses elementos serem macronutrientes secundários importantes.

Em suma, o termofosfato magnesiano fundido, ou TMF, é um produto vítreo obtido a partir da fusão e resfriamento rápido de uma mistura de rocha fosfática (ou concentrado fosfático) com rochas e/ou materiais que forneçam magnésio e sílcio (como os silicatos de magnésio serpentina e olivina, ou ainda serpentinitos, dunitos, dolomitos, areias silicosas). Tais aditivos visam a abaixar o ponto de fusão da mistura para um valor entre 1200° e 1300° C (o ponto de fusão da fluorapatita está por volta de 1600° C) e favorecer a formação da fase vítrea. Desse modo, a mistura, após fusão completa, deve sofrer um resfriamento rápido (conhecido como "quenching"), através de jateamento d'água, para impedir a cristalização da apatita.

ANDO (1959) relata a primeira referência de produção de TMF por fusão a 1450° C de rocha fosfática com serpentinito e areia, com a obtenção de um produto com 26,5 % de $P_{25}O_{10}$ totalmente solúvel em solução de ácido cítrico, descrita em patente alemã. Trabalhando com misturas de rocha fosfática, serpentinito, olivina e areia, ANDO foi o primeiro a investigar os condicionantes que pareciam controlar a solubilidade do TMF e apontou 3 fatores:

a) o teor de apatita cristalizada, relacionado à composição, efetividade da fusão, velocidade de resfriamento e taxa de devitrificação;

b) velocidade de dissolução do vidro fosfossilicático formado, relacionado à composição química própria;

c) grau de moagem.

ANDO estabeleceu alguns parâmetros que definiriam a influência dos diferentes componentes da fusão (óxidos, fluor) sobre a solubilidade do TMF. Assim, o aumento dos teores de CaO , P_2O_5 e F favoreceria a cristalização da apatita, o que diminui a solubilidade do produto em ácido cítrico. A presença de MgO em determinados limites de composição poderia desfavorecer a solubilização do vidro por estabilizar a formação de compostos mais insolúveis ou poderia favorecer a solubilização, por redução do ponto de fusão da mistura e diluição da concentração de cálcio, importante componente da apatita. A relação RM (relação molar MgO/SiO_2) próxima de 1 poderia assegurar um produto com boa fluidez em temperaturas mais baixas. Separando os componentes da fusão em dois grupos, formadores de rede (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3) e modificadores de rede (CaO , MgO , Na_2O , FeO , MnO), ANDO definiu a relação NO/FC (número de oxigênios/número de cations formadores de rede) que traria informações sobre a estruturação do vidro e sua relação com a solubilidade em ácido cítrico.

Com resfriamento gradual a cristalização de fases a partir da fusão poderia seguir as relações estabelecidas na FIGURA 3.1, de acordo com os campos de estabilidade relativos aos minerais apatita, forsterita, piroxênios e cristobalita. A TABELA 3.5 traz a faixa de composição normal do TMF.

ANDO et al. (1961, in PEREIRA 1987) idealizaram a estruturação do TMF, onde o fósforo deveria estar como anion livre PO_4^{3-} em sua quase totalidade e o silício polimerizado na forma de cadeias de meros SiO_4 . Os outros cations estariam coordenados com o oxigênio, sendo que 60 a 80 % do alumínio

FIGURA 3.1: Diagrama de fases do sistema $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$, para o termofosfato magnesiano fundido. Porcentagens mássicas dos componentes, temperaturas em $^{\circ}\text{C}$ (ANDO 1959).

TABELA 3.5: Faixa de Composição para Termofosfatos Fundidos

Oxido	TMF	TKF
P2O5	19-21	16-20
SiO2	22-26	18-30
Al2O3	1-2	6-10
FeO	2-4	2-5
MgO	17-19	5-15
CaO	29-33	20-35
K2O	-	até 7

TMF = termofosfato magnésiano
fundido

TKF = termofosfato potássico
fundido

* valores em porcentagem em peso.

estaria ligado com o SiO_2 na forma de AlO_2 . O fluor substituiria o oxigênio. A solubilização do vidro dependeria inversamente do grau de polimerização (relativo ao silício) e da força de ligação entre os cations e anions presentes (FIGURA 3.2).

Seguindo as premissas estabelecidas por ANDO, alguns pesquisadores brasileiros realizaram estudos experimentais para a produção de TMF utilizando concentrados fosfáticos de diferentes procedências. Este é o caso de GUARDANI (1982, conc. fosfático de Catalão, GO, 39,5 % P_{205}), GUARADANI & VALARELLI (1984, conc. fosfático de Patos de Minas, 25 % de P_{205}) e CEKINSKI (1988, conc. fosfático de Anitátoplis, 37 % de P_{205}). Os produtos obtidos apresentam teores de P_{205} entre 16 e 20 %, com solubilizações entre 80 e 100 %. As relações RM e NO/FC e a expectativa de solubilidade relativa a essas relações nem sempre seguem as tendências estabelecidas por ANDO. Entretanto, os trabalhos sempre buscaram o desenvolvimento de uma alternativa tecnológica para o tratamento dos minérios fosfáticos visto que, muitas vezes, as suas características químicas e mineralógicas oferecem restrições à sua utilização industrial usual.

O potássio presente no termofosfato potássico fundido, TKF, também é um macronutriente vegetal primário. A utilização desse elemento na agricultura baseia-se no aproveitamento e beneficiamento de sais solúveis (principalmente cloretos e subordinadamente sulfatos de potássio) formados em evaporitos.

As principais reservas mundiais de potássio são encontradas no Canadá (9 bilhões de t de K_2O) e União Soviética (1,8 bilhões de t de K_2O), sendo este país o maior exportador de KCl no mundo. Os dois países perfazem no conjunto 90 % do total das reservas mundiais (PEREIRA 1987).

O Brasil sempre importou todo KCl consumido. A descoberta dos evaporitos de Sergipe na década de 70 provocou o início da produção de KCl no País a partir de 1985 (TÁVORA 1984, BUROCRACIA 1986, POTÁSSIO 1986, PETROMISA 1986). Para o ano de 1989, essa produção deverá atingir cerca de 200 mil t de KCl. Em

FIGURA 3.2: Estrutura do Termofosfato Magnesiano Fundido (TMF) (ANDO et al. 1961).

1990, pretende-se atingir a meta de 500 mil t/ano de KCl. Porém a demanda nacional atual de KCl está por volta de 2 milhões de t/ano e, portanto, a importação deverá continuar por mais alguns anos apesar das recentes descobertas de evaporitos em Fazendinha e Arari (AM) (OLIVEIRA 1988). Em vista disso, o aproveitamento de rochas potássicas aluminossilicatadas, que têm ocorrência bastante comum no Brasil, tem sido encarado com mais frequência (ALMEIDA et al. 1978, ETCHEBEHERE et al. 1987, VALARELLI et al. 1987). Nessas rochas, o potássio se encontra geralmente na composição de feldspatos e micas, minerais bastante insolúveis se comparados aos sais de evaporitos, e, portanto, necessitam de um tratamento mais enérgico para a extração e aproveitamento do elemento.

O termofosfato potássico fundido é uma alternativa proposta por GUARDANI & VALARELLI (1981) para o aproveitamento de rochas potássicas aluminossilicatadas, e consiste na fusão de misturas contendo rocha fosfática (ou concentrado), rocha rica em aluminossilicatos de potássio (sienitos, ardósias, filitos) e fundentes magnesianos (dolomitos, serpentinitos, escórias magnesianas). A fusão, realizada em temperaturas de 1300°-1400° C, deve ser resfriada rapidamente (com jateamento d'água), impedindo a cristalização da apatita e obtendo-se então um material vítreo. O produto é insolúvel em água mas solúvel em solução de ácido cítrico (com 90 % ou mais de solubilidade). O processo de produção de TKF é bastante semelhante ao processo de produção do TMF. A diferença se encontra nos materiais utilizados para mistura e nas temperaturas de fusão mais elevadas.

Trabalhando com misturas de concentrado fosfático de Araxá (36,5% $P_{25}O_{10}$), rocha potássica do Cercado, Poços de Caldas (MG) (12,2% $K_{25}O$), dolomito de Rio Branco do Sul (PR) e serpentinito de Sacramento (MG), GUARDANI & VALARELLI (1981) definiram alguns parâmetros para a obtenção de produtos solúveis e, com algumas ressalvas, tais parâmetros estão de acordo com as premissas traçadas por ANDO (1959). Objetivando produtos com teores de 16 a 20% de $P_{25}O_{10}$ e até 7% em $K_{25}O$, chegaram a resultados com mais de 90% de solubilidade em cítrico. Visto que a maioria

dos fertilizantes potássicos empregados consiste no beneficiamento de rochas evaporíticas para a extração do KCl, o termofosfato potássico fundido traz como maior vantagem a presença do potássio, disponível para a planta, através do aproveitamento de rochas potássicas aluminossilicatadas, normalmente não utilizadas como fonte de potássio para fins agrícolas. A faixa de composição do TKF é apresentada na TABELA 3.5.

PEREIRA (1987) caracterizou o Verdete do Cedro do Abaeté (MG) como fonte de potássio para a obtenção de TKF. Utilizando concentrados fosfáticos (33-36,9% de P_2O_5), Verdete (9,95% de K_2O), serpentinito e dolomito, obteve produtos com 16-18% de P_2O_5 e 4-5% de K_2O , com resultados de solubilização em ácido cítrico próximos de 100% tanto para fósforo como para potássio. Concluiu que o melhor aditivo como fonte de magnésio é a magnesita pois serpentinito e dolomito acrescentam, respectivamente, muito sílicio e cálcio ao produto e assim dificultam a sua solubilização pelo aumento do grau de polimerização do vidro e pelo favorecimento da cristalização da apatita. Acredita que algumas relações definidas por ANDO (1958) no caso do termofosfato magnesiânico fundido devem ser revistas para o caso do termofosfato potássico fundido. Assim como GUARDANI & VALARELLI (1981), PEREIRA observou, além de perdas em fósforo, perdas de potássio por volatilização devidas às temperaturas elevadas empregadas na produção de TKF.

As características do TKF, no que diz respeito à sua solubilização em ácido cítrico, foram melhor explicadas por estudos de cinética de dissolução realizados por VALARELLI et al. (1988) e BAILLIF et al. (1989) utilizando espectrometria de fotoelétrons XPS/ESCA. Dessa forma concluíram que mesmo aqueles produtos que não apresentam solubilidade total em ácido cítrico podem ser totalmente solubilizados com tempos de extração maiores. Outra conclusão importante é que a solubilização do TKF em ácido cítrico pode estar ligada à formação de complexos orgânicos, visto que um ataque realizado com HCl em condições semelhantes (pH, T) apresentou um poder de solubilização bastante

baixo. Foi citada também a presença de esférulas compostas por Si, Al e K no resíduo insolúvel.

Ainda são poucos os trabalhos experimentais publicados sobre o termofosfato potássico fundido. Na verdade essa rota de reversão térmica para o fósforo e o potássio só apareceu há 8 anos atrás. O Centro de Estudos de Fertilizantes do IPT (CEFER), através do Prof. J.V. Valarelli e outros pesquisadores aqui citados, tem realizado vários ensaios preliminares para a obtenção de produtos considerando diferentes matérias primas e formulações. Entretanto, e muito analogamente ao termofosfato magnesiano fundido, os resultados de solubilização obtidos nem sempre traduzem as características esperadas através do cálculo daquelas relações definidas por ANDO (1959). Ao nosso ver, as características do TKF (temperatura de fusão, cristalização da apatita, solubilidade em ácido cítrico) são influenciadas principalmente pela estruturação do vidro formado, mas até agora não foi dada a devida atenção a este aspecto. Apesar de não considerar o mesmo tema de estudo, existe um grande número de trabalhos realizados com enfoque centrado na estrutura de fusões silicatadas e fosfossilicatadas, e a dependência dessa estrutura em relação à composição química da fusão. Os sistemas considerados apresentam os mesmos elementos envolvidos nos termofosfatos fundidos (Si, P, Ca, Mg, Fe, Al, K, F), mas em proporções diferentes, o que não exclui a possibilidade de analogias. Pode-se então compreender melhor porque determinadas formulações de TKF cristalizam apatita mais facilmente e quais são os efeitos provocados pelo aumento das proporções de alumínio no TKF relativamente ao TMF, e como esse efeito interfere na solubilização do potássio, questão levantada por PEREIRA (1987).

De início, assume-se que a estrutura da fusão é similar à do vidro originado por resfriamento rápido da fusão. Esta hipótese é relativa, pois as previsões termodinâmicas são mais complexas.

Os estudos relacionados à estrutura de vidros iniciaram-se praticamente com ZACHARIASEN (1932). Deve-se a este

pesquisador alguns postulados que estabeleceriam quais elementos poderiam formar um vidro e de que forma estes e outros elementos estariam organizados na estruturação vítrea formada. As técnicas de difratometria não mostram arranjo periódico ou simétrico nos materiais vítreos, e essa é a sua principal diferença comparativamente aos materiais cristalinos. Mas os limites impostos pelas distâncias interatômicas, aliados a fenômenos de repulsão e atração, bem como de equilíbrio energético, não podem permitir um arranjo totalmente caótico, e por isso, deve-se ter uma ordem de curta distância (15 Å). Nesse modelo, o oxigênio é o anion principal e os outros elementos, cations, devem formar poliedros de coordenação com o oxigênio de acordo com suas possibilidades (como nos cristais). Assim, ZACHARIASEN definiu três grupos de elementos: a) os formadores de rede ("network formers"), aqueles capazes de formar um vidro por apresentarem coordenação tetraédrica (ou triédrica), considerando Si, P, B, Ge; b) os modificadores de rede ("network modifiers"), representado por Na, K, Ca, Ba (cations de carga pequena e raio grande) e que participam apenas no preenchimento de vazios da estrutura vítrea formada pelos formadores de rede, com poliedros de coordenação não tetraédricos; c) os intermediários, Al, Ti, Pb, que podem ser tanto formadores como modificadores de rede. Um material vítreo só se forma quando se tem uma proporção considerável de elementos formadores de rede.

As técnicas analíticas mais modernas (cromatografia e espectroscopia RAMAN) permitiram um estudo mais aprofundado dos materiais vítreos. Mesmo as técnicas de congelamento de fusões tornaram-se mais eficientes e atualmente pode-se atingir um gradiente negativo de 500° C/s nos primeiros 1000° C, aproximando a estruturação do vidro com a da fusão. Independente disso, conceitos como formadores e modificadores de rede permanecem desde a sua introdução por ZACHARIASEN.

Existem diferentes modelos propostos para o estudo de fusões silicatadas. Ainda é impossível dizer que a estrutura de termofosfatos fundidos se encaixa em algum desses modelos, seja pela falta de informações mais específicas, seja pela diferença

de proporções dos elementos entre os sistemas estudados, e mesmo a proposta de um modelo próprio é no momento prematura. Mas as tendências gerais se mantêm entre os modelos e é a partir delas que as analogias foram realizadas.

Os trabalhos de HESS (1971, 1977) têm como objetivo entender a estrutura de fusões silicatadas com um modelo que unifique as propriedades estruturais e termodinâmicas dessas fusões para melhor explicar as relações de fase líquido(fusão)=sólido(cristal) e a ocorrência de fusões imiscíveis coexistentes (de diferentes composições) em magmas naturais. Assim, a estrutura da fusão é dominada por monômeros de SiO_4 em baixas concentrações de sílica. Com o aumento de SiO_2 , a polimerização é progressiva e contínua, com formação de ramificações e estruturas em anéis, através das ligações Si-O-Si . O efeito da adição de óxidos como FeO , MgO , CaO , Na_2O e K_2O se traduz em despolimerização crescente na série, com a formação de estruturas silicáticas mais simples. Nestas, a interação M-O-Si é relativa ao campo de força do metal* e determina a estabilidade da estrutura. Cations de raio grande e carga pequena (K^+ , Na^+) tem menor campo de força e dão origem a fortes ligações M-O-Si , polarizadas na direção do Si^{4+} e por isso despolimerizam a fusão ao desfavorecer estruturas Si-O-Si . Quanto maior o campo de força, menor a interação M-O-Si , favorecendo estruturas M-O-M e Si-O-Si e, portanto, polimerizando a fusão em baixas concentrações de sílica, levando à ocorrência de imiscibilidade líquida nos sistemas para estabilizar as energias de mistura (ver LEVIN et al. 1964). A ocorrência de imiscibilidades é portanto um fenômeno típico de fusões polimerizadas.

Esta tendência relativa ao campo de força do elemento já não é seguida pelo sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ e, assim, o fósforo, considerado elemento formador de rede, apresenta outro tipo de interação estrutural em fusões silicatadas. Apesar de copolimerizar com o silício nesse sistema (FINN et al. 1976), em sistemas $\text{MO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ o fósforo não mostra tal possibilidade.

Campo de Força = $Z/(r^{+1,4})^2$, onde Z=carga do cation; r^+ =raio do cation

O comportamento do fósforo foi melhor avaliado através da interpretação de padrões de partição de elementos entre fusões ferrobásáltica e granítica, líquidos imiscíveis coexistentes. Segundo os estados relativos de polimerização dos líquidos, cations altamente carregados estão enriquecidos na fusão ferrobásáltica, menos polimerizada, com baixa relação Si/O, o que permite a esses cations obter poliedros de coordenação estáveis com oxigênio. A fusão granítica, altamente polimerizada, mostra enriquecimento em Al^{3+} , em posições tetraédricas, formando rede junto com o Si^{4+} , mas com balanceamento de carga necessário sendo realizado por metais alcalinos, Na e K, enriquecidos neste líquido. A adição de P_2O_5 favorece e amplia o campo de imiscibilidade, lateral (composição) e verticalmente (temperatura). Este fato foi atribuído ao complexamento de cations metálicos com grupos PO_4^{3-} na fusão menos polimerizada (RYERSON & HESS 1978). A ligação M-O-P é mais forte que a ligação M-O-Si, o que permite uma maior polimerização do silício, com o favorecimento de ligações Si-O-Si (RYERSON & HESS 1980, KOGARKO et al. 1988). A maior estabilidade termodinâmica dos fosfatos de metais alcalinos parece não ser suficiente para o balanceamento eletrônico dos grupos PO_4^{3-} e, assim, a formação dos fosfatos de alcalinos terrosos (apatita) é o que se verifica. Dessa maneira também se explica porque Na e K estão enriquecidos no líquido mais silicático, ao invés de Ca e Mg. A associação de depósitos apatíticos de origem ígnea (carbonatitos) com magmas alcalinos estaria também ligada a essas ponderações.

Trabalhos que também analisam o efeito do P_2O_5 como promotor de imiscibilidades são o de VISSER & KOSTER van GROOS (1978) e PHILPOTTS (1979, 1982). Esse efeito é marcante como visto pela adição de 0,6 % em peso de P_2O_5 ao sistema $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$, que provoca a duplicação do campo de imiscibilidade à temperatura de 1150° C. Além do fósforo, outros fatores que influenciam a separação dos líquidos são os teores de Fe, Ti, Na e K, e o grau de oxidação da fusão. O estudo de PHILPOTTS (1967) é particularmente interessante pois trabalha em sistema de composição química próxima à dos termofosfatos fundidos, apresentando um diagrama ternário com os campos de imiscibilidade

relativos na temperatura de 1400°C , a qual é geralmente empregada nos experimentos realizados para a obtenção desses materiais (FIGURA 3.3). KOGARKO et al. (1977), trabalhando no sistema fluorapatita-nefelina-diopsídio, chegaram a um diagrama pseudoternário, com a ocorrência de um campo de imiscibilidades apenas acima de 1500°C e em composições bastantes ricas em apatita (FIGURA 3.4).

Através de espectroscopia RAMAN, MYSEN et al. (1981) analisaram o comportamento estrutural do fósforo em fusões silicatadas. Em todas elas o P^{5+} está em coordenação tetraédrica, formando complexos fosfatados com Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^{+} , como unidades discretas. Nos sistemas $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, com temperaturas de $1400^{\circ}\text{-}1575^{\circ}\text{C}$, estes complexos podem formar folhas ou cadeias, coexistindo com uma porção silicatada da fusão que é constituída por monômeros, cadeias e folhas. Com o aumento do conteúdo de fósforo (até 2% mol) são favorecidas estruturas em folha tanto na porção fosfatada como na silicatada, aumentando-se o grau de polimerização. Em fusões aluminossilicatadas, além de complexos fosfatados em folha, relatam a presença de complexos (AlPO_4), tetraedricamente coordenados. Com relação à viscosidade, a influência do fósforo é de difícil previsão e depende do comportamento das estruturas fosfatadas em termos de unidades de fluxo e da interação do fósforo nas ligações dos poliedros de coordenação.

Cabe-nos ressaltar que o modelo proposto por MYSEN e coautores descreve a estrutura de fusões silicatadas em função de unidades estruturais aniônicas definidas (monômeros, dímeros, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais), dependentes apenas da proporção de elementos tetraedricamente coordenados (principalmente Si). O tipo de cation presente não influencia tais estruturas. Diferentemente do modelo de HESS, a evolução da polimerização não se dá de maneira contínua.

Alguns dos elementos presentes em termofosfatos fundidos podem mostrar um comportamento estrutural bastante significativo nas fusões. O Al^{3+} é capaz de apresentar

FIGURA 3.3: Secção isotérmica (1420° C) do sistema magnetita-apatita-diorito e as relações de fases determinantes de imiscibilidade líquida; L= 1 líquido; 2L= 2 líquidos ; 3L= 3 líquidos imiscíveis (PHILPOTTS 1967).

FIGURA 3.4: Diagrama de fases no sistema Ap-Ne-Di; campo L_1+L_2 = líquidos imiscíveis; Ap = apatita, Sph = fase silicofosfatada, Ne (e Cg) = nefelina, Di = diopsídio, Me = melilita (KOGARKO et al. 1977).

coordenação tetraédrica e, conseqüentemente, pode participar de estruturas polimerizadas tridimensionais se existirem cations metálicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , suficientes para suprir o balanceamento de carga necessário (MYSEN et al. 1981, SEIFERT et al. 1982). Da mesma forma, o Fe^{3+} poderá estar tetraedricamente coordenado se houver proporção suficiente de alcalinos e alcalinos terrosos, formando porém estruturas em "cluster" (agrupamento). Caso não haja balanceamento de carga, tanto Al^{3+} como Fe^{3+} passam a ser modificadores de rede, assim como Fe^{2+} e Mg^{2+} (MYSEN 1983). O caso do ferro é particularmente influenciado pela fugacidade de oxigênio do sistema, controlando a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (MYSEN et al. 1984). Alta fugacidade de oxigênio também promove imiscibilidades em fusões silicatadas (NASLUND 1983).

O fluor é estudado em MYSEN & VIRGO (1985 a, 1985 b); em fusões do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$, o fluor está dissolvido como F^- , ligando-se a Na^+ e Al^{3+} , o que resulta em despolimerização da fusão, devida à desestabilização de estruturas tridimensionais constituídas por alumínio e álcalis.

Para LEBEAU (1988), as propriedades físicas de um material vítreo estão fortemente ligadas à proporção dos elementos formadores e modificadores de rede presentes. Assim, a viscosidade diminui com o aumento da proporção de elementos modificadores. Os vidros mais polimerizados são os mais afetados por essa ação. Ao mesmo tempo, uma pequena variação dos elementos formadores de rede, notadamente alumínio, é suficiente para causar variações mensuráveis de viscosidade. Quanto maior a proporção de formadores de rede, mais resistente à lixiviação é o vidro; os modificadores de rede passam mais facilmente à soluções de ataque em função de seu pequeno tamanho.

Através do estudo dos efeitos provocados pelo fósforo em fusões silicatadas, WATSON (1979, 1980) pode avaliar os fatores que influenciavam a cristalização da apatita em magmas naturais. A cristalização da fase fosfatada depende diretamente dos teores de P_2O_5 e SiO_2 , e indiretamente da temperatura (FIGURA 3.5). KOGARKO et al. (1988) corroboram as observações de WATSON e

FIGURA 3.5: Isotermas de saturação da apatita;
a região delimitada (CTV) representa um
grupo de análises químicas de dados de
bibliografia (WATSON 1980).

acrescentam que a solubilização do P_2O_5 em magmas silicatados é inversamente proporcional ao teor de CaO , mas ressaltam que, em magmas alcalinos, onde Al está totalmente em coordenação tetraédrica com balanceamento realizado pelos álcalis, a concentração de SiO_2 não reflete integralmente o comportamento ácido-base da fusão. Outro fato importante relatado é que, em magmas menos siliciosos, a solubilidade aumenta mais rapidamente com a temperatura, fato que pode ser extrapolado pela FIGURA 3.5. Ainda segundo KOGARKO e coautores, a capacidade de solução do P_2O_5 (da apatita) em magmas depende bastante das estruturas silicáticas presentes. A fugacidade de O_2 favorece a cristalização da apatita (NASH 1972)

Trabalhando com termofosfatos fundidos muitas vezes depara-se com a presença de apatita nos experimentos realizados, o que se reflete prontamente nos difratogramas e nos piores resultados de solubilização do fósforo em ácido cítrico. Mas é interessante poder discernir se esta apatita presente se forma a partir da massa fundida ou é apenas o resíduo de uma fusão parcial. Um estudo realizado no sistema $CaO-CaF_2-P_2O_5-H_2O-CO_2$ relacionou a morfologia da apatita às condições físicas de cristalização (WYLLIE et al. 1962). Desse modo, apatita que coexiste com uma fase líquida em condições de equilíbrio é equidimensional, enquanto aqueles cristais que se originam a partir de um líquido por resfriamento rápido ("quenching") apresentam um grande alongamento paralelo ao eixo c e exibem formas esqueléticas, com cavidades que podem estar preenchidas por material de composição semelhante à do líquido do qual cristaliza. Nesse sentido, são também feitas observações por KOGARKO et al. (1977), confirmando essas tendências.

O emprego de termofosfatos na agricultura ainda é bastante restrito, enfrentando problemas relacionados à produção (altos custos) e às suas propriedades físicas (forma de apresentação do produto). A falta de informações quanto à sua eficiência agronômica real também agrava o panorama. Não foi nosso objetivo avançar nessa discussão, mas selecionamos alguns trabalhos diretamente relacionados ao assunto. CHIEN (1978) e

BRAUN (1980) analisaram a resposta do solo à aplicação de termofosfatos, enquanto MALAVOLTA (1979), GOEDERT et al. (1987) e MALAVOLTA & PONCHIO (1987) reconhecem os termofosfatos como um dos melhores fertilizantes para os solos brasileiros.

Quanto aos materiais aqui empregados para a produção de termofosfato potássico fundido, BOMFIM (1986) descreve o fosfato de Irecê (BA) como um exemplo de mineralização associada a estromatólitos algais e fácies dolomíticas. Tais rochas carbonatadas pertencem à Formação Salitre (Grupo Una/Bambuí), originadas por um ciclo regressivo (Unidade Nova América/Fácies Lapão) da Bacia de Irecê, no Proterozóico Superior. Teores de até 39% de P_2O_5 são notados. O depósito fosfático de Irecê deve representar uma jazida de pequeno/médio porte quando devidamente quantificado, mas tem sua importância ressaltada pelos altos teores de P_2O_5 e pela localização geográfica, visto que Irecê é um polo agrícola considerado como "o celeiro do Nordeste".

CASSOLA & CASSOLA (1988) verificaram algumas dificuldades no aproveitamento do fosfato de Irecê através dos processos normais de produção de fertilizantes (ácido fosfórico), principalmente no que diz respeito a: a) o tamanho dos cristais de apatita (microcristalina); b) a presença de dolomita em grande quantidade no minério e como consequência os altos teores de MgO, muito dificultando a obtenção de fertilizantes por via úmida.

O sienito de Triunfo (PE), está localizado na Serra da Baixa Verde e foi descrito inicialmente por SADOWSKI (1973) como um corpo batolítico de idade Brasileira (570 Ma), que intrude o embasamento Cachoeirinha. A rocha, com tendências peralcalinas, ocupa uma área de 600 Km², com alongamento do corpo SW-NE. O aegirina sienito de Triunfo chega a ter até 79 % do volume da rocha representado pelo feldspato potássico, apresentando, portanto, altos teores do elemento. Tal concentração só deve ter sido possível graças a processos de natureza cumulática (SIAL 1986, FERREIRA & SIAL 1986). Se considerarmos um teor médio de 10

% de K_2O , teremos uma reserva estimada de 5 bilhões de t em óxido.

A magnesita utilizada é originária de Brumado (BA). O material in natura foi cedido pela ITAL, subsidiária do Grupo Votorantim, e representa o rejeito da mineração.

4. MATERIAIS E TÉCNICAS EMPREGADAS

Para a produção de termofosfato potássico foram executados experimentos em escala de laboratório, com misturas compreendendo fosfato de Irecê, sienito de Triunfo como fonte de potássio e silício, e a magnesita como fundente e fonte de magnésio.

Um mapa com as localidades fontes das matérias primas pode ser visto na FIGURA 4.1. A proximidade entre as áreas está de acordo com a proposta de VALARELLI et al. (1987), que busca, além da regionalização da produção de fertilizantes fosfatados próxima de polos agrícolas, o aproveitamento de pequenas jazidas e de materiais alternativos disponíveis.

A amostra de fosfato aqui empregada apresenta teores por volta de 26 % de P_2O_5 (TABELA 4.1), o que representa cerca de 83 % de apatita em peso. A difratometria de raios-X, DRX, para o material indica a presença predominante de fluorapatita e dolomita, e possibilidades para quartzo e calcita também presentes (FIGURA 4.2). Segundo BOMFIM (1986), a fase mineral fosfatada que ocorre em Irecê é a colofana/francolita (carbonatoapatita). O difratograma realizado indica porém a espécie fluorapatita. É possível que a amostra em nosso poder apresente um certo grau de alteração, o que pode provocar a transformação da francolita para fluorapatita (FLICOTEAUX & LUCAS 1984). Em amostra de mão não foi possível distinguir a fase fosfatada. A sua identificação com microscópio petrográfico é

FIGURA 4.1: Mapa de localização das áreas fontes dos materiais utilizados.

TABELA 4.1: Composição química para os materiais utilizados.

Amostra	P2O5	CaO	MgO	SiO2	Al2O3	Fe2O3t	Na2O	K2O	F	PF
Fosfato de Irecê(BA)	26,39	47,50	5,77	1,13	0,19	0,19	-	-	2,40	15,81
Sienito Triunfo(PE)	-	2,40	0,93	63,10	15,92	3,74	3,46	11,43	-	0,56
Magnesita	-	2,54	41,85	3,38	0,21	2,93	0,03	0,01	-	48,28

FIGURA 4.2: Difratoograma de raios-X para fosfato de Irecê.

também difícil, mas parece que sua ocorrência se dá em massas microcristalinas com baixa birrefringência. A análise termodiferencial, DTA, e termogravimétrica, DTG, podem ser vistas na FIGURA 4.3. Os picos da região entre 700° e 920° C devem estar relacionados à liberação de CO₂ das fases carbonatadas, com perda em massa por volta de 11 %.

O sienito de Triunfo mostra teores de 11% de K₂O, aproximadamente (TABELA 4.1). A DRX indica predominância de feldspato potássico (microclínio), associado a feldspato sódico (albita), e com piroxênio sódico (aegirina) (FIGURA 4.4). Quartzo também está presente, e admite-se a possibilidade de titanita. O DTA e o DTG dessa amostra é apresentado na FIGURA 4.5. Na faixa de temperatura analisada, o sienito não apresenta alterações significativas.

A amostra de magnesita, cuja composição também se encontra na TABELA 4.1, é constituída principalmente por magnesita e subordinadamente por dolomita, talco e clorita (FIGURA 4.6). O DTA e DTG indicam na faixa de 500°-900° C prováveis descarbonatação e desidratação, com perda em massa de quase 40 % (FIGURA 4.7).

Todas as matérias primas foram moídas para passante em peneira 100 ABNT (100 Mesh ou 0,149 mm). Baseado nos teores de P₂O₅ e K₂O desejados no produto final, os cálculos das formulações mássicas foram realizados para a obtenção de 100 g de produto. A TABELA 4.2 apresenta as proporções tomadas, a composição química esperada para o produto final, as relações NO/FC e RM.

A legislação brasileira atual prevê a garantia de 16,5 % de P₂O₅ solúvel em solução aquosa de ácido cítrico a 2 % nos termofosfatos (MINISTÉRIO da AGRICULTURA s.d.). Apesar disso, trabalhamos também com formulações mássicas de P₂O₅ total desejado no produto abaixo desse valor. Isto se deve ao baixo teor de fósforo presente no fosfato de Irecê se comparado com o teor em concentrados fosfáticos normalmente produzidos (acima de

FIGURA 4.3: DTA (a) e DTG (b) para o fosfato de Irecê;
o valor Δg refere-se à perda em massa.

FIGURA 4.4: Difratoograma de raios-X para sienito de Triunfo.

FIGURA 4.5: DTA (a) e DTG (b) para o sienito Triunfo.

FIGURA 4.6: Difratoograma de raios-X para magnesita.

FIGURA 4.7: DTA (a) e DTG (b) para o magnesita;
o valor Δg refere-se à perda em massa.

TABELA 4.2: Composições massica e quimica calculadas para producao de TKF.

Amostra	NO/FC	RM	M1	M2	M3	P2O5	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MoO	CaO	Na2O	K2O
12.4-6,5	2,70	0,30	46,99	56,87	7,52	12,38	36,61	9,14	2,34	6,34	23,65	1,78	6,49
14-4	3,51	1,24	53,05	35,00	39,71	14,00	24,02	5,76	2,57	20,00	27,04	1,24	4,00
14-5	3,11	0,67	53,05	43,74	22,89	14,00	28,97	7,11	2,40	13,04	26,83	1,55	5,00
14-6	2,79	0,26	53,05	52,49	5,70	14,00	33,92	8,47	2,13	5,93	26,60	1,78	6,00
14-6*	2,79	0,26	53,05	52,49	5,70	14,00	33,92	8,47	2,13	5,93	26,60	1,78	6,00
15-4	3,46	1,10	56,84	35,00	33,54	15,00	23,86	5,74	2,39	17,64	28,70	1,24	4,00
15-5	3,07	0,55	56,84	43,74	16,72	15,00	28,81	7,10	2,23	10,68	28,47	1,49	5,00
15,2-4,4	3,29	0,85	57,60	38,50	25,27	15,21	25,65	6,25	2,18	14,46	28,29	1,24	4,37
15,2-5,5	2,83	0,33	57,60	48,12	7,08	15,21	32,43	8,11	1,95	4,87	28,60	1,49	5,47
16-4	3,43	0,96	60,63	35,00	27,37	16,00	23,69	5,74	2,22	15,28	30,30	1,24	4,00
16-5	3,04	0,43	60,63	43,74	10,55	16,00	28,64	7,10	2,06	8,32	30,11	1,49	5,00
16,2-4,4	3,24	0,07	61,39	38,50	19,40	16,18	25,63	6,29	2,00	11,93	30,06	1,24	4,40
17-4	3,37	0,81	64,42	35,00	20,96	17,00	23,51	5,74	1,92	12,81	31,97	1,24	4,00
17-4*	3,37	0,81	64,42	35,00	20,96	17,00	23,51	5,74	1,92	12,81	31,97	1,24	4,00
17-5	3,01	0,31	64,42	43,74	4,08	17,00	28,46	7,09	1,76	5,83	31,75	1,49	5,00
17-5*	3,01	0,31	64,42	43,74	4,08	17,00	28,46	7,09	1,76	5,83	31,75	1,49	5,00
18-4	3,35	0,67	68,21	35,00	14,79	18,00	23,35	5,73	1,74	10,45	33,61	1,24	4,00
18-4*	3,35	0,67	68,21	35,00	14,79	18,00	23,35	5,73	1,74	10,45	33,61	1,24	4,00

17-4* = Todos os experimentos com permanencia apos fusao de 10 minutos exceto aqueles com asterisco (5 minutos).

M1 = massa rocha fosfatica.

Fe2O3 = ferro total.

M2 = massa rocha potassica.

NO/FC = numero oxigenio/formadores de rede

M3 = massa magnesita.

RM = relacao molar MgO/SiO2

35 % $P_{25}O_{25}$), o que impede de certa forma a realização de experimentos em condições mais satisfatórias.

As misturas homogeneizadas foram colocadas em um cadinho de grafite com capacidade para 100 g, o qual foi introduzido num forno elétrico pré-aquecido a 1400° C. Esta temperatura foi escolhida tendo como base os experimentos de PEREIRA (1987). O tempo de permanência no forno esteve entre 20 e 27 minutos (TABELA 4.3), sendo de 11 a 17 minutos necessários para a fusão das diferentes misturas; tempos de 5 e 10 minutos após a fusão foram adotados para garantir uma boa homogeneidade da massa fundida. Por meio de um orifício presente na parte superior do forno, a leitura de temperatura foi realizada com um pirômetro óptico.

O material fundido foi retirado do forno e rapidamente vertido num balde de 20 litros, com água fria e dispositivo de coleta. Estimativas de fluidez da fusão foram anotadas (TABELA 4.3).

Os produtos assim obtidos foram secos a 60° C, moldos para passante em peneira 100 ABNT e analisadas quanto aos seus teores em $P_{25}O_{25}$ e $K_{25}O$ totais e solúveis em ácido cítrico. A avaliação de solubilidade em cítrico foi determinada após agitação por 30 minutos de 1 g de produto em 100 ml de solução de ácido cítrico a 2% de concentração, a frio, conforme o método oficial para avaliação de $P_{25}O_{25}$ solúvel em ácido cítrico para termofosfatos (MINISTÉRIO da AGRICULTURA s.d., LANARV 1983). Apesar de não considerar o potássio, o método oficial para fósforo pode também ser utilizado para aquele elemento, segundo PEREIRA (1987).

A DRX foi utilizada para a constatação e identificação de fases cristalinas no produto. Além disso, foi realizada uma observação com microscópio petrográfico para aqueles produtos caracterizados por baixa solubilidade em $P_{25}O_{25}$, em $K_{25}O$, ou em ambos, e que, através dos difratogramas apresentaram fases cristalinas.

TABELA 4.3: Condições experimentais das fusões para produção de TKF

Anostra	tfus	Tfus	tpfus	Tsai	Fluidez
12.4-6.5	13	1375	10	1405	Boa
14-4	13	1390	10	1420	Otima
14-5	13	1375	10'	1418	Otima
14-6	17	1390	10	1410	Ruim
14-6*	16	1375	5	1385	Regular
15-4	14	1395	10	1415	Otima
15-5	13	1380	10	1416	Otima
15.2-4.4	12	1360	10	1400	Boa
15.2-5.5	14	1375	10	1400	Boa
16-4	11	1370	10	1410	Otima
16-5	13	1370	10	1398	Otima
16.2-4.4	12	1365	10	1410	Otima
16.2-4.4a	16	1350	10	1375	Boa
16.2-4.4*	12	1365	5	1395	Regular
17-4	13	1380	10	1425	Boa
17-4*	13	1365	5	1390	Boa
17-5	15	1380	10	1410	Pessima
17-5*	14	1385	5	1400	Ruim
18-4	12	1380	10	1415	Boa
18-4*	15	1375	5	1390	Regular

tfus = tempo ate fusao (em minutos).

tpfus = tempo de residencia no forno apos fusao (minutos).

Tfus = temperatura final de fusao (em graus Celsius).

Tsai = temperatura de saida do forno (em graus Celsius).

16.2-4.4a = experimento repetido.

5. RESULTADOS

A TABELA 5.1 mostra os valores de P_{205} e K_{20} totais e solúveis em solução de ácido cítrico, além das perdas verificadas para cada óxido. O número das amostras refere-se aos teores de fósforo e potássio desejados no produto final. Então, para a amostra 14-6 esperava-se 14 % de P_{205} e 6 % K_{20} ; para a amostra 15-4, 15 % de P_{205} e 4 % de K_{20} , e assim por diante.

Tem-se também na TABELA 5.1 os resultados de análise por DRX para os experimentos. Quanto aos difratogramas, a FIGURA 5.1 traz apenas quatro gráficos que, no entanto, são bastantes representativos dos resultados obtidos considerando-se quatro grupos de experimentos: a) aqueles com alta solubilidade de fósforo e potássio (acima de 90 %); b) aqueles com baixa solubilidade de fósforo e alta solubilidade de potássio; c) aqueles com alta solubilidade de fósforo e baixa solubilidade de potássio; d) aqueles com baixa solubilização para os dois elementos.

Os melhores resultados de solubilização obtidos com fosfato de Irecê são aqueles com P_{205} entre 14 e 17 % e teores de K_{20} entre 4 e 5 %, todos com mais de 90 % de solubilidade tanto para fósforo como para potássio, exceto o experimento 17-5. Nessa faixa, os experimentos com tempo de permanência após fusão de 10 minutos mostraram-se os mais eficientes. As perdas em P_{205} ficaram entre 3 e 18 %, enquanto que para K_{20} , entre 4 e 47 %.

6. DISCUSSÃO dos RESULTADOS

Como já foi visto, as propriedades dos termofosfatos fundidos (temperatura de fusão, cristalização da apatita, solubilização em ácido cítrico) devem estar ligadas à sua

TABELA 5.1: Avaliacao de solubilidade citrica, perdas e fases cristalinas dos produtos obtidos.

Amostra	P205(T)	P205(S)	P205(P)	K20(T)	K20(S)	K20(P)	% P205(S)	% K20(S)	DRX
12,4-6,5	11,4	10,3	8	4,45	3,69	32	90	83	-
14-4	12,80	12,40	9	2,67	2,62	33	97	98	-
14-5	12,20	12,10	13	3,49	3,36	30	99	98	-
14-6	11,60	8,31	17	4,25	3,22	29	72	76	Fap
14-6*	12,90	6,42	8	5,04	3,17	16	50	63	Fap
15-4	13,00	12,40	13	2,71	2,70	32	95	100	-
15-5	12,20	11,90	19	3,47	3,44	31	98	99	-
15,2-4,4	13,9	13,3	9	2,59	2,55	41	96	99	-
15,2-5,5	13,9	13,1	9	3,59	3,58	35	94	100	-
16-4	14,0	13,6	13	2,36	2,32	41	97	98	-
16-5	13,4	13,1	16	3,49	3,49	30	98	100	-
16,2-4,4	15,0	14,3	7	2,82	2,81	36	95	100	-
16,2-4,4a	15,2	14,8	6	3,10	3,02	30	97	97	-
16,2-4,4*	15,2	14,6	6	2,87	2,84	35	96	99	-
17-4	15,20	14,10	11	2,49	2,38	38	93	96	-
17-4*	16,40	16,20	4	3,81	1,39	5	99	36	ni
17-5	14,40	7,80	15	3,84	3,50	23	54	91	Fap
17-5*	16,30	6,12	4	4,46	3,10	11	38	70	Fap
18-4	15,30	11,00	15	2,09	1,64	48	72	78	Fap
18-4*	16,80	14,40	7	3,35	1,62	16	86	48	Fap

P205(T),K20(T) = porcentagem em oxido total.

P205(S),K20(S) = porcentagem em oxido soluvel em citrico.

P205(P),K20(P) = porcentagem de perda do elemento.

%P205(S),%K20(S) = porcentagem de solubilizacao do oxido.

DRX = fase cristalina identificada por difratometria de raios-X.

ni = fase nao identificada.

- = nao detectada.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 5.1: Difractogramas de raios-X para os ensaios realizados; (a) alta solub. $P_{25}O_{10}$ e $K_{25}O$; (b) baixa solub. $P_{25}O_{10}$ e alta solub. $K_{25}O$; (c) alta solub. $P_{25}O_{10}$ e baixa solub. $K_{25}O$; (d) baixa solub. p/ambos óxidos.

composição química própria, a qual define diretamente as estruturas presentes no vidro formado. Neste sentido, têm destaque P, Si, Al e Fe, seja pela sua capacidade de formar unidades estruturais básicas como também pela sua relação com a ocorrência de imiscibilidade líquida. Nossa análise não poderia deixar de atentar para essas peculiaridades. Porém não negligenciamos a influência dos outros elementos principais presentes como Mg e Ca. Ao potássio deve caber um papel menos importante como elemento que por si próprio define estruturas mas, sem dúvida, deve participar dessas estruturas como os outros elementos.

Tendo isso em mente, foram construídos alguns diagramas de variação dos elementos segundo os seguintes enfoques:

a) além de estar relacionado ao parâmetro NO/FC definido por ANDO (1959), o grau de polimerização (ou estruturação) dos produtos vítreos formados foi também avaliado pelo parâmetro NBO/T proposto por MYSEN (1983). O método de cálculo para os dois parâmetros pode ser consultado no Apêndice presente neste estudo;

b) tanto o cálculo de NO/FC como o de NBO/T desconsideram uma série de efeitos eventualmente provocados sobre a estrutura da fusão por P, Si, Al e Fe. Levando-se em conta tais efeitos sobre a solubilidade do fósforo e do potássio em ácido cítrico, agrupamos P e Fe de um lado e Si e Al de outro;

c) acreditamos que cálcio e magnésio devem influenciar a solubilização do fósforo (ANDO 1958);

d) levamos também em conta os experimentos efetuados por PEREIRA (1987), realizados em condições semelhantes às nossas, com a intenção de obtermos uma análise mais rica. Esses experimentos são identificados pelas abreviações P18-4 (18 % $P_{25}O_{10}$ e 4 % $K_{25}O$ total) e P16-5 (16 % $P_{25}O_{10}$ e 5 % $K_{25}O$ total). Deve ser ressaltado que, enquanto os experimentos de PEREIRA não indicaram nenhuma fase cristalina por DRX, todos os nossos experimentos com

solubilidade de P_2O_5 abaixo de 90 % mostraram a presença de fluorapatita. Estes experimentos não foram considerados nos gráficos.

Com relação à temperatura de fusão alcançada pelos nossos experimentos, elas sempre estiveram acima de $1300^{\circ}C$ apesar de apresentarem teores mais elevados de magnésio se comparados aos experimentos P18-4 e P16-5, todos representados na FIGURA 6.1 (a e b). É de certa forma surpreendente que isso aconteça pois trabalhamos com valores de RM mais próximos de 1 e, muitas vezes, com teores de fósforo semelhantes e até menores do que aqueles trabalhados por PEREIRA. O método de determinação de temperaturas adotado PEREIRA foi entretanto mais preciso, com a realização de corpos de prova. Não podemos avaliar até que ponto isso possa ter comprometido as leituras por nós realizadas. Lembramos porém que os materiais utilizados são distintos mineralogicamente. PEREIRA utilizou o Verdete de Cedro como fonte de potássio, rocha constituída por illita-glaucônita, enquanto em nosso caso a utilização de sienito envolveu feldspato potássico. Acreditamos também que o controle da temperatura é realizado pela relação entre a solubilização do P_2O_5 em fusões silicatadas, representada na FIGURA 3.5. Para os nossos experimentos ela não é comprovável, e para os experimentos P18-4 e P16-5, se ela se confirma, apresenta-se superposta pelo efeito do magnésio.

As FIGURAS 6.2 (a e b) e 6.3 (a e b) apresentam a variação de solubilidade do fósforo e do potássio em ácido nítrico em função de NO/FC e de NBO/T. Para os experimentos realizados neste estudo parece não haver qualquer relação entre esses parâmetros e a solubilidade. Já para os experimentos P18-4 e P16-5 essa relação aparece, principalmente no caso do potássio e com uma dispersão maior dos pontos no caso do fósforo. Tanto para NO/FC como para NBO/T, quanto menor o seu valor, mais polimerizada é a estrutura da fusão. Nossos experimentos tem portanto um grau de polimerização menor do que aqueles realizados por PEREIRA e, talvez, por isso não haja uma relação entre solubilidade e NO/FC ou NBO/T. Abaixo de NO/FC=3,0 e NBO/T=2,1 essa relação pode ser percebida. Quanto maior o grau de

NO/FC x RM e TEMPERATURA de FUSAO

Dados de PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.1a: Grau de polimerização NO/FC, relação molar MgO/SiO₂ e variação de temperatura; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987). Milliátomos = % peso x 1000 x n^o cations/ peso molecular óxido.

NO/FC x SOLUBILIDADE do P2O5

Dados de PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.2a: Grau de polimerização NO/FC e variação de solubilidade do fósforo; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987); % $P_{22}O_{55}$ calc. = $P_{22}O_{55}$ total programado.

NO/FC x SOLUBILIDADE do K2O

FIGURA 6.3a: Grau de polimerização NO/FC e variação de solubilidade do potássio; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
% P_{2O_5} calc. = P_{2O_5} total programado.

FIGURA 8.3b: Grau de polimerização NBO/T e variação de solubilidade do potássio; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
 % P_{205} calc. = P_{205} total programado.

polimerização, menor a solubilidade do fósforo e do potássio. Parece que para experimentos com o mesmo grau de polimerização, apresentam maiores solubilidades aqueles com menor teor de P_{205} total. Este é um aspecto interessante pois experimentos com diferentes teores de fósforo podem apresentar graus de polimerização semelhantes e vice-versa, o que está ligado, sem dúvida às diferentes composições das matérias primas utilizadas.

Os diagramas das FIGURAS 6.4, 6.5 e 6.6 relacionam Ca, Mg, P, Fe, Si e Al à solubilidade do fósforo. Novamente aqui, para nossos experimentos não são discriminadas tendências. No caso dos experimentos P18-4 e P16-5 essa relação é visível. Mas acreditamos que o controle de solubilidade é mais eficientemente realizado pelas proporções de P, Si, Al e Fe, elementos formadores de rede, tendo menor peso os efeitos provocados por Ca e Mg.

Deve-se chamar a atenção para o fato de que, nas condições experimentais empregadas, caracterizadas por alta temperatura e baixa fugacidade de O_2 , o Fe deve estar presente na sua maior parte (senão totalmente) como Fe^{3+} ; neste caso ele é um elemento modificador de rede, mas que pode apresentar efeitos sobre a fusão de maneira similar ao fósforo, favorecendo a ocorrência de imiscibilidades.

Os vidros com os maiores valores de P+Fe e Si+Al geralmente apresentam os menores resultados de solubilização; é exatamente isso o que mostram os diagramas das FIGURAS 6.7 e 6.8, tanto para fósforo como para potássio.

Outro fato notável nas FIGURAS 6.7 e 6.8 são as diferenças entre as solubilidades do fósforo e do potássio na região de altos valores de P+Fe e Si+Al. Para um vidro, cuja estrutura se imagina o mais homogênea possível, sem a presença de fases cristalinas, esperava-se um comportamento bastante semelhante do fósforo e do potássio perante a solubilização em ácido cítrico. Os gráficos das FIGURAS 6.9 (a e b) mostram que isso não acontece para aqueles experimentos com maior grau de

P+Fe x Ca e SOLUBILIDADE do P₂O₅

Dados do PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.4: P+Fe x Ca e solubilidade do fósforo: símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
Miliátomos = % peso x 1000 x nº cations/ peso molecular óxido

Si+Al x Ca e SOLUBILIDADE do P2O5

Dados de PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.5: Si+Al x Ca e solubilidade do fósforo; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
 Milliátomos = % peso x 1000 x
 n° cations/ peso molecular óxido

P+Fe x Mg e SOLUBILIDADE do P2O5

Dados de PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.6: P+Fe x Mg e solubilidade do fósforo; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
 Milíatomos = % peso x 1000 x
 nº cations/ peso molecular óxido

Si+Al x P+Fe e SOLUBILIDADE do P2O5

FIGURA 6.7: Si+Al x P+Fe e solubilidade do fósforo; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
 Millátomos = % peso x 1000 x
 nº cations/ peso molecular óxido

Si+Al x P+Fe e SOLUBILIDADE do K2O

Dados de PEREIRA (1987) e deste estudo

FIGURA 6.8: Si+Al x P+Fe e solubilidade do potássio; símbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987).
 Millátomos = % peso x 1000 x
 n° cations/ peso molecular óxido

NO/FC x %P₂O₅s-%K₂O_s (Dif. de Solub.)

Dados do PEREIRA (1987)

FIGURA 6.9a: Grau de polimerização NO/FC e diferença de solubilidade entre fósforo e potássio; experimentos de PEREIRA (1987).

NBO/T x %P2O5s-%K2Os (Dif. de Solub.)

Dados de PEREIRA (1987)

FIGURA 6.9b: Grau de polimerização NBO/T e diferença de solubilidade entre fósforo e potássio; experimentos de PEREIRA (1987).

polimerização, ou seja, aqueles experimentos com altos valores de P+Fe e Si+Al. Como já foi visto, no estudo de fusões silicatadas e fosfossilicatadas, uma das características de fusões polimerizadas é a ocorrência de imiscibilidade líquida, principalmente quando fósforo e silício estão conjuntamente envolvidos. Portanto, é bastante possível, senão certo, que os experimentos P16-5 apresentem todos o fenômeno de imiscibilidade. Os experimentos P18-4 também parecem apresentar imiscibilidades, mas em menor escala, se bem que de forma progressiva com o aumento de Si+Al. Existem alguns indícios adicionais que realmente confirmam a ocorrência de imiscibilidades: os vidros com solubilização elevada em ambos os elementos são geralmente translúcidos, enquanto aqueles com solubilização menor apresentam-se geralmente opalescentes, com aspecto pontilhado e comumente mostram turvação da solução de ataque cítrico.

Fotomicrografias realizadas com microscópio eletrônico também corroboram a existência de dois líquidos imiscíveis. No caso da FIGURA 6.10, trata-se de um resíduo insolúvel do ataque realizado com ácido cítrico sobre termofosfato magnesiano fundido dos experimentos de GUARDANI (1982), onde pequenas bolinhas, constituídas por Si e Al, repousam em superfícies em depressão no vidro. A FIGURA 6.11, presente no trabalho de BAILLIF et al. (1988), foi tirada do resíduo insolúvel do ataque cítrico sobre termofosfato potássico fundido produzido por PEREIRA (1987); novamente a existência de bolinhas, constituídas por Si, Al e K, corroboram a existência de imiscibilidade líquida, resultando em baixos valores de solubilização do vidro formado.

A associação de K a estruturas com Si e Al está bastante de acordo com o exposto em bibliografia consultada. Mas por que as bolinhas são constituídas por esses elementos e não por P, Ca e Fe? VOGEL (1960) advoga que a presença de estruturas celulares em vidros está muito ligada à maior organização das mesmas. A resposta do potássio à solubilização é mais afetada provavelmente por isso: os resultados obtidos por PEREIRA podem indicar que até 85 % de todo o potássio presente está segregado num líquido aluminossilicatado disseminado na fusão. A

FIGURA 6.10: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de resíduo de ataque cítrico realizado sobre TMF. Aumento de 2500 vezes. Foto cedida gentilmente por R. GUARDANI.

FIGURA 6.11: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de resíduo de ataque cítrico realizado sobre TKF. Escala na borda superior da foto (20 UM= 2×10^{-5} m) (BAILLIF et al. 1988).

solubilização do fósforo acaba sendo reduzida pois o vidro, no todo, está mais estruturado, dificultando o ataque do ácido cítrico. Outro fato interessante é que os experimentos com maior conteúdo de Fe apresentam os piores resultados de solubilização de fósforo e de potássio, confirmando as tendências desse elemento como promotor de imiscibilidades.

Esta maior estabilidade do potássio nas estruturas vítreas formadas é também confirmada pelos seus menores valores de perda decorrentes (FIGURA 6.12), mesmo quando as temperaturas de fusão são mais elevadas, como é o caso dos experimentos 16-5.

Supõe-se que as perdas de fósforo devem estar associadas a fenômenos de redução, com formação de ferro-ligas, além de volatilização. Relativamente aos experimentos P18-4 e P16-5 nossas perdas são menores (FIGURA 6.13). Apesar de termos trabalhado com temperaturas de fusão maiores, as maiores proporções de Fe nos experimentos P18-4 e P16-5 devem ser um fator mais eficiente do que a temperatura para provocar um aumento nas perdas de fósforo, pois esse experimentos mostram as maiores perdas do elemento.

Os difratogramas realizados para os experimentos com mais de 90 % de solubilidade para fósforo e potássio não mostraram a presença de fases cristalinas. Entretanto, como pode ser visto na FIGURA 5.1a, sempre foi notada uma elevação do ruído de fundo ("background") na faixa de 2θ entre 30° e 35° . A maioria dos compostos fosfáticos cristalinos com cálcio (e magnésio) têm seus picos de reflexão mais importantes concentrados nessa faixa de 2θ , o que poderia provocar esse tipo de feição nos difratogramas.

Para os experimentos com baixa solubilidade de P_2O_5 , a presença de fluorapatita é sempre notada. Algumas fotomicrografias foram tomadas por observação no microscópio petrográfico (FIGURAS 6.14, 6.15, 6.16, 6.17). Temos cristais alongados, em formas esqueléticas, com disposição radial, originando figuras em mosaico; isto está de acordo com as

FIGURA 6.13: Grau de polimerização NBO/T e variação de perda de fósforo. Simbolos cheios, experimentos deste estudo; grupos P16-5 e P18-4, experimentos de PEREIRA (1987); % P₂O₅ calc. = P₂O₅ total programado.

FIGURA 6.14: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de agulhas de fluorapatita, com formas esqueléticas em mosaico. Experimento 18-4*. Aumento de 150 vezes

FIGURA 6.15: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada com terminações em haltere. Experimento 17-4*. Aumento de 380 vezes

FIGURA 6.16: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada, com terminações em haltere e formas radiais. Experimento 18-4*. Aumento de 380 vezes.

FIGURA 6.17: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) de fluorapatita alongada com terminações em haltere. Experimento 17-4*. Aumento de 380 vezes

considerações de WYLLIE et al. (1962) e assim, são cristais de fluorapatita que se originaram no momento do resfriamento rápido sofrido pela fusão. A presença de cavidades nesses cristais já tinha sido observada por GUARDANI (1982) com o auxílio de microscopia eletrônica (FIGURA 6.18). Nas FIGURAS 6.15, 6.16 e 6.17, o que nos chama a atenção, além da disposição dos cristais em cruz, são as suas terminações retangulares, originando formas como "haltere" ou "gravata borboleta". Na bibliografia por nós consultada não foi relatada qualquer feição semelhante a esta. Não saberíamos dizer que espécie de fenômeno essa morfologia reflete.

Para aqueles experimentos caracterizados por baixos teores de magnésio e altos teores de fósforo (14-6, 17-5, 18-4) a presença de fluorapatita equidimensional foi constatada e associada a dois fatores possíveis:

a) fusão parcial da mistura, e portanto, esses cristais representam um resíduo da fusão, associado a baixos teores de Mg, ou a teores de P e Si que impeçam a fusão total;

b) cristalização da fase fosfatada a partir da fusão em condições de equilíbrio com a massa fundida (WYLLIE et al. 1962).

Não podemos assegurar qual deles é o responsável pelas feições observadas, pois também não conseguimos distinguir pelo microscópio petrográfico quais as feições resultantes. A observação e compreensão mais segura poderia ser obtida com auxílio de microscopia eletrônica; a FIGURA 6.19, obtida por GUARDANI (1982), com TMF, mostra cristais de fluorapatita equidimensionais que devem ter se formado em condições de equilíbrio com a fusão.

Para aqueles experimentos onde a solubilidade do potássio foi baixa, a DRX, apesar de fornecer algumas possibilidades sobre a presença de fases cristalinas, não permitiu uma boa identificação das mesmas (FIGURA 5.1c). Estes experimentos apresentaram algumas vezes um grau de polimerização

FIGURA 6.18: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) com cristais de fluorapatita alongados com cavidades centrais, em TMF. Aumento de 800 vezes. Foto gentilmente cedida por R. GUARDANI.

FIGURA 6.19: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) com cristais de fluorapatita equidimensionais em TMF. Aumento de 2500 vezes. Foto gentilmente cedida por R. GUARDANI.

semelhante àquele alcançado pelos experimentos de PEREIRA (1987). Mas a ocorrência de imiscibilidade líquida, mesmo que em menor escala, é discutível. São experimentos com perdas mais elevadas de potássio, teores ora menores ora maiores de P_2O_5 , e solubilidades de fósforo por vezes menores, resultantes pela presença de apatita. Se houve fusão parcial da apatita, o mesmo poderá ter ocorrido com os minerais potássicos aluminossilicatados.

Excetuando-se aqueles casos onde a presença de fluorapatita foi constatada, a maioria dos experimentos apresentou viscosidades suficientemente baixas para permitir um resfriamento rápido eficiente, segundo os procedimentos aqui adotados. Eventualmente esses experimentos possam ter oferecido condições para o aparecimento de fluorapatita quando do resfriamento, mas em proporções muito reduzidas visto que nem os difratogramas nem os resultados de solubilização indicam maiores interferências nesse sentido. Para aqueles experimentos com fluorapatita, a presença da fase cristalina, quer por fusão parcial, quer por cristalização, dificulta ainda mais a possibilidade de um resfriamento efetivo por aumento de viscosidade.

A cristalização de fases nos termofosfatos fundidos deve ser fortemente influenciada pelas estruturas possivelmente existentes na fusão. Esta hipótese está baseada no fato de que, próximo ao líquido de um sistema, a primeira fase cristalina a ocorrer mostra uma estrutura que de certa forma mimetiza a estrutura do líquido do qual se origina naquelas condições (HESS 1977). No caso do termofosfato magnesiano fundido, ANDO (1959) parece estar atento para estas questões ao relacionar o valor do parâmetro NO/FC à existência de estruturas que vão desde anéis (valores próximos de 3,0) até ions RO_4 livres (valores próximos de 4,0). O diagrama de fases proposto, no caso dos minerais silicatados, conta com a presença de olivina, piroxênios e cristobalita (FIGURA 3.1). O fator que vai determinar qual fase cristaliza é o conteúdo de sílica. Dessa forma, jamais teremos cristobalita se a composição do sistema não oferecer algo em

torno de 40 % de SiO_2 . Nessas condições, forsterita é uma fase impossível visto que o grau de polimerização da fusão é muito elevado para permitir a existência de ilhas de tetraedros de SiO_4^{4-} . Portanto, dada a composição de um termofosfato fundido, a fusão deve ser constituída por um certo número finito de estruturas possíveis. No caso do termofosfato potássico fundido, são mais elevados os teores de Si e Al, elementos importantes estruturalmente e, por isso, espera-se a existência de estruturas mais polimerizadas, talvez com a possibilidade de cristalização de algum feldspatóide, só que em temperaturas mais baixas (CRAIEVICH et al. 1983).

Os valores de NBO/FC calculados para termofosfato potássico fundido são geralmente menores do que aqueles calculados para termofosfato magnesiano fundido. Os valores de NBO/T calculados considerariam para o TKF a presença de estruturas constituídas por monômeros, dímeros e cadeias, no caso de nossos experimentos, com valores de NBO/T entre 2,1 e 4,0. No caso dos experimentos P18-4 e P16-5, com valores NBO/T entre 1,0 e 2,1, a existência de monômeros, cadeias e folhas é esperada, segundo MYSEN (1983). Entretanto, o cálculo proposto por MYSEN foi idealizado a partir de trabalhos realizados em sistemas onde a concentração de P_2O_5 não ultrapassa 3 % em peso, e onde o principal elemento a apresentar coordenação tetraédrica é o silício. A ocorrência de imiscibilidades aqui aventada atesta que a influência do fósforo, aliada a teores maiores de silício, acrescenta complicações ao modelo proposto por MYSEN, e as fusões podem realmente apresentar um grau de polimerização muito mais elevado do que aquele calculado através dos parâmetros aqui considerados. Em qualquer hipótese, a porção fosfatada da fusão poderá mostrar estruturas em cadeias e folhas devido às limitações impostas pela dupla ligação de um dos oxigênios presente no radical PO_4^{3-} (GALEENER & MIKKELSEN 1979).

Seria interessante saber se a existência de dois líquidos imiscíveis, um fosfático outro silicático, favoreceria a cristalização da apatita, ao ponto de tornar inútil qualquer tentativa para se impedir a formação da fase cristalina por meio

de um resfriamento rápido. A simples ocorrência de imiscibilidades não é o fator determinante do processo de cristalização, mas o efeito do $P_{25}O_{10}$ como agente nucleador eficaz é conhecido (CRAIEVICH et al 1983, ZHICHU et al. 1989). Nos experimentos P16-5, onde a ocorrência de imiscibilidade é bastante provável, não houve constatação de apatita. Logicamente a cristalização da fase fosfatada depende da temperatura e também do grau de imiscibilidade atingido, ou seja, até que ponto o líquido fosfossilicático inicial mantém sua homogeneidade.

Existem elementos aqui não considerados que também influenciam a ocorrência de imiscibilidade. É o caso do titânio, que apesar de provavelmente presente em baixas concentrações nos nossos experimentos pode provocar mudanças na estrutura. O sódio, que compete com o potássio para a eventual participação em estruturas com Si e Al, pode apresentar influências sobre a ocorrência de imiscibilidades.

7. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados neste estudo para a produção de termofosfato potássico fundido, e que envolveram a utilização de fosfato de Irecê (BA), juntamente com sienito de Triunfo (PE) e magnesita, apresentaram resultados de solubilização de fósforo e potássio em solução de ácido cítrico acima de 90 % para aqueles experimentos que compreenderam teores de $P_{25}O_{10}$ entre 14 e 17 % e de K_2O entre 4 e 5 % (exceto o experimento 17-5). Para teores maiores de qualquer um dos óxidos não foi possível impedir a presença de fluorapatita, seja por fusão parcial, seja por cristalização da fase fosfatada a partir da fusão. Resultados melhores não foram alcançados pela relativa inflexibilidade no cálculo das proporções mássicas das misturas.

As perdas de fósforo verificadas entre 3 e 18 % estão associadas a processos de redução, com formação de liga ferro-fósforo, e volatilização. As perdas de potássio alcançaram valores entre 4 e 47 % estando relacionados a processo de volatilização.

As características dos termofosfatos fundidos, tanto o magnesiano como o potássico, dependem principalmente da sua estrutura vítrea, definida pela composição química própria. Nesse sentido, as maiores influências são devidas aos elementos formadores de rede P, Si, Al e também Fe. Ao conteúdo desses elementos estão ligados fatores como a ocorrência de imiscibilidade líquida, solubilização do fósforo e do potássio em ácido cítrico, perdas de fósforo e potássio, e cristalização da apatita.

A ocorrência de imiscibilidades é favorecida pela elevação dos teores de P, Si, Al e Fe. Dessa forma, apesar de permitir um maior teor de elementos considerados como impurezas nos processos de solubilização por via úmida, o processo de produção de termofosfato potássico fundido também oferece restrições quanto ao conteúdo desses elementos, pois a ocorrência de imiscibilidades provoca uma redução da solubilização do fósforo em ácido cítrico e deve favorecer a cristalização da apatita; diminui as perdas de potássio, mas diminui também a solubilização desse elemento em ácido cítrico. A realização de nossos experimentos em condições redutoras desfavorece tanto a ocorrência de imiscibilidades como a cristalização da apatita.

A presença de apatita em termofosfatos fundidos pode ser devida à fusão parcial da mistura inicial, à cristalização a partir da fusão, ou a ambos os casos. A análise da morfologia dos cristais de apatita pode fornecer as chaves para a compreensão dos fenômenos acima citados. Assim, apatita que cristaliza em condições de equilíbrio com a fusão é equidimensional, ao passo que aquela que cristaliza graças ao resfriamento rápido mostra-se alongada, em formas esqueléticas e com a presença de cavidades centrais no sentido do alongamento.

Para futuros estudos, sugerimos explorar de outra maneira as relações entre P, Si, Al, Fe, Mg e Ca. A utilização de diagramas ternários talvez possa retratar o efeito de imiscibilidades de forma previsível, considerando-se também o conteúdo de K, Na e Ti.

APÊNDICE

Cálculo de NO/FC

Um exemplo de cálculo de NO/FC é mostrado abaixo com o experimento 15-4. Dada a composição química calculada (1ª coluna), a 2ª coluna é obtida por divisão da 1ª coluna pelos respectivos pesos moleculares das espécies consideradas e multiplicada por 1000. A 3ª coluna se consegue por multiplicação da 2ª coluna pelo número de oxigênios dos óxido envolvidos. O fluor se comporta como oxigênio. A 4ª coluna é obtida por multiplicação da 2ª coluna pelo número de cations dos respectivos óxidos formadores de rede. O parâmetro NO/FC é obtido por divisão da soma da 3ª coluna pela soma da 4ª coluna.

Óxido	(%)	(%)/PM	Oxig.	Cations
P_{205}	15,00	106	530	212
SiO_2	23,86	397	794	397
Al_2O_3	5,74	56	168	112
Fe_2O_3	2,39	15	45	30
MgO	17,64	438	438	-
CaO	28,70	512	512	-
K_2O	4,00	43	43	-
F	1,04	55	55	-

$$NO = \frac{2585}{751} = 3,44$$

Cálculo de NBO/T

Um exemplo de cálculo de NBO/T é mostrado abaixo com o experimento 15-4. Dada a composição química calculada (1ª coluna), a 2ª coluna é obtida por divisão da 1ª coluna pelos respectivos pesos moleculares das espécies consideradas e multiplicada por 1000. A 3ª coluna se consegue por multiplicação da 2ª coluna pelo número de oxigênios dos óxido envolvidos. A 4ª coluna é obtida por multiplicação da 2ª coluna pelo número de cations dos respectivos óxidos formadores de rede. O valor NBO é obtido pela soma da 3ª coluna ao passo que o valor T é obtido pela soma da 4ª coluna. O parâmetro NBO/T é obtido pela fórmula abaixo.

Óxido	(%)	(%)/PM	Oxig.	Cations
P_2O_5	15,00	106	530	212
SiO_2	23,86	397	794	397
Al_2O_3	5,74	56	168	112
FeO	2,39	15	45	-
MgO	17,64	438	438	-
CaO	28,70	512	512	-
Na_2O	1,24	20	20	-
K_2O	4,00	43	43	-
			-----	----
NBO =			2550	T= 721
			NBO/T = $(NBO \times 2 - T \times 4) / T$	
			NBO/T = 3,07	

$$FeO = Fe_2O_3 \times 0,8997$$

Obs: NO/FC e NBO/T apresentam diferenças de cálculo. No cálculo de NO/FC consideramos todo o Fe presente como elemento formador de rede, além do fluor como substituto para o oxigênio. Porém não consideramos Na. No cálculo de NBO/T consideramos todo o Fe como modificador de rede, levando em conta o Na, mas negligenciando o fluor. Para uma melhor padronização de trabalhos futuros, acreditamos que tanto o Na como o fluor devem ser considerados para ambos os parâmetros. No caso do Fe, acreditamos que esse elemento esteja realmente como modificador de rede nas condições aqui adotadas para a realização dos experimentos. É verdade também que tais diferenças introduzem modificações pequenas no cálculo, mas que não podem ser deixadas de lado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, E. B.; FARJALLAT, J. E. S.; VALARELLI, J. V.; YOSHIDA, R. (1978) Fontes alternativas de potássio (Projeto IPI). In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 30., Recife, 1978. Anais. Recife/SBG. v.4, p. 1696-1705.
- ANDO, J. (1958) Phase diagrams of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 systems. Bulletin Chemical Society Japan, 31(2): 201-205.
- ANDO, J. (1959). Studies on fused calcium magnesium phosphate fertilizer. Report of the Faculty of Engineering D-2, nº8, 30p., Tokyo Chuo University.
- ANDO, J. et al. (1961). Structure and solubility of fused magnesium phosphate. In: ANNUAL SEMINAR OF NIPPON KAGAKU KAI, 14, 15p., Tokyo.
- ANUÁRIO Mineral Brasileiro. DNPM (1988) 17: p.221-227
- BAILLIF, P.; VALARELLI, J. V.; TOURAY, J. G. (1988). Etude comparative de la solubilité de deux verres silico-phosphates d'intérêt agronomique; données de l'analyse XPS. Comptes Rendus Academie Sciences Paris, t. 308, série II, 1135-1141.
- BOMFIM, L. F. G. (1986). Fosfato de Irecê (BA): um exemplo de mineralização associado a estromatólitos do Precambriano Superior. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 34., Goiânia, 1986, Anais, Goiânia, SBG. v.5, p. 2154-2167.
- BRAUN, W. A. G. (1980) Relações fosfato-solo-planta e termofosfatos. Fertilizantes, 1: 3-8 (CEFER/IPT).
- BUROCRACIA adia start-up (1986) Minérios, Extração e Processamento, 10(109): 50-53.

- CASSOLA, H. L. & CASSOLA, M. S. (1988). Pesquisa de reagentes e definição de rota de processo por flotação - fosfato de Irecê - BA. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13., São Paulo. v. 1, p.117-130.
- CEKINSKI, E. (1989) Caracterização tecnológica do concentrado fosfático de Anitápolis frente aos processos de calcinação e fusão. São Paulo. 91p. (Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica/USP).
- CHIEN, S. H. (1978) Reactions of phosphate rocks, rhenania phosphate, and superphosphate with an acid soil. *Soil Science Society American Journal*, 42(5): 705-708.
- GRAJEVICH, A. F.; ZANOTTO, E. E.; JAMES, P. F. (1983) Kinetics of sub-liquidus phase separation in silicate and borate glasses. A review. *Bulletin de Mineralogie*, 106(1-2): 169-184.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMANN, J. (1980) An introduction to the Rock Forming Minerals, London, LONGMAN, 528p.
- ETCHEBEHERE, M. L. C.; KULLER, M. L.; COSTA, V. L. C.; SINTONI, A. (1987) Fontes alternativas de potássio no NE. *Brasil Mineral*, (42): 23-24.
- FERREIRA, V. P. & SIAL, A. N. (1986). The peralkalic magmatism in the precambrian Cachoeirinha-Salgueiro foldbelt, Northeast Brazil: geochemical aspects. *Revista Brasileira Geociências*, 16(1): 73-85.
- FINN, C. W. F.; FRAY, D. J.; KING, T. B.; WARD, J. G. (1976) Some aspects of structure in glassy silicophosphates. *Physics Chemistry Glasses*, 17(3): 70-76.
- FLICOTEAUX, R. & LUCAS, J. (1984) Weathering of Phosphate Minerals. In: NRIAGU, J. O. & MOORE, P. B. (eds) *Phosphate Minerals*. New York, Springer-Verlag, p. 292-317.

- GALEENER, F. L. & MIKKELSEN, J. C. (1979) The Raman spectra and structure of pure vitreous P_2O_5 . *Solid State Communications*, 30(8): 505-510.
- GOEDERT, W. J. & LOPES, A. S. (1987) Eficiência agronômica de fertilizantes fosfatados para culturas anuais, perenes, pastagens e reflorestamento. In: SEMINÁRIO SOBRE RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO, SÃO PAULO, IBRAFOS, 1987, p.24-49.
- GUARDANI, R. (1982). Estudo do efeito da composição química, temperatura de processamento e velocidade de solidificação sobre a estrutura e solubilidade do termofosfato magnésiano fundido. São Paulo. 79p. (Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica/USP).
- GUARDANI, R. & VALARELLI, J. V. (1981). Processo de produção de termofosfato potássico. BRASIL - Patente Industrial 8.108.511, 10p.
- GUARDANI, R. & VALARELLI, J. V. (1984) Fosfato de Patos de Minas: estudos experimentais para sua utilização na indústria de fertilizantes. *Fertilizantes*, 6(1): 1-10 (CEFER/IPT).
- HESS, P. C. (1971) Polymer model of silicate melts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 35(3): 289-306.
- HESS, P. C. (1977). The structure of silicate melts. *Canadian Mineralogist*, 15(2), 162-178.
- KOGARKO, L. N.; KRIGMAN, L. D.; KROT, T. V. (1988) The solubility and geochemistry of phosphorus in magmas. *Geochemistry International*, 25(2): 1-12.
- KOGARKO, L. N.; KRIGMAN, L. D.; PETROVA, Ye. N.; SOLOVOVA, I. P. (1977) Phase equilibria in the fluorapatite-nepheline-diopside system and the origin of the Khibiny apatite deposits. *Geochemistry International*, 14(1): 27-38.

- LANARV (1983) Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes - métodos oficiais. 104p. Ministério da Agricultura.
- LEBEAU, M. J. (1988) Matériaux vitreux et vitrocristallins basaltiques contenant des cendres radioactives simulées. Comportement à la lixiviation. Documents et Travaux du Centre Géologique et Géophysique de Montpellier, 15: 1-229p.
- LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. (1964) Phase Diagrams for Ceramists. Columbus, American Ceramic Society. 2v.
- MALAVOLTA, E. (1979) Tecnologia de fertilizantes para o Brasil - subsídios. In: SIMPÓSIO SOBRE TECNOLOGIA. São Paulo, 1979. Anais. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, p.59-80 (Public. ACIESP, 18).
- MALAVOLTA, E. & PONCHIO, C. O. (1987) Utilização eficiente do fósforo no sistema solo-planta. In: SEMINÁRIO SOBRE RECUPRAÇÃO DO FÓSFORO, SÃO PAULO, IBRAFOS, 1987, p.75-132.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (s. d.) Inspeção da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura. Brasília, Ministério Agricultura, 88p. (Legislação).
- MOULTON, R. W. (1947) Phosphate fertilizer by olivine phosphate fusion. Chemical Engineering Progress, 43(4) 163-164.
- MOULTON, R. W. (1948) Electric furnace fertilizer: Ca-Mg-phosphate. Chemical Engineering, 56, 102-104.
- MYSEN, B. O. (1983) The structure of silicate melts. Annual Review Earth Planetary Sciences, 11: 75-97.
- MYSEN, B. O.; RYERSON, F. J.; VIRGO, D. (1981) The structural role of phosphorus in silicate melts. American Mineralogist, 66(1-2): 106-117.

- MYSEN, B. O. & VIRGO, D. (1985a) Solubility mechanisms of fluorine in $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2\text{-F}$, $\text{SiO}_2\text{-AlF}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-NaF}$ melts at 1 atm. Abstracts with Programs, Geological Society America, 17(7): 672-673.
- MYSEN, B. O. & VIRGO, D. (1985b) Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ at 1 atm. Contributions Mineralogy Petrology, 91(3): 205-220.
- MYSEN, B. O.; VIRGO, D.; KUSHIRO, . (1981) The structural role of aluminium in silicate melts - a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. American Mineralogist, 66(7-8): 678-701.
- MYSEN, B. O.; VIRGO, D.; SEIFERT, F. A. (1984) Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids. American Mineralogist, 69(9-10): 834-847.
- NASH, W. P. (1972) Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion. American Mineralogist, 57(5-6): 877-886.
- NASLUND, H. R. (1983) The effect of oxygen fugacity on liquid immiscibility in iron-bearing silicate melts. American Journal Science, 283(10): 1034-1059.
- OLIVEIRA, M. (1988). Potássio. Petromisa atingirá capacidade em 1990. Brasil Mineral, (58), 42-50, setembro.
- PEREIRA, S. C. C. (1987). Caracterização tecnológica do Verdete de Cedro do Abaeté (MG) na produção de termofosfato potássico fundido. São Paulo. 183p. (Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica/USP).
- PETROMISA: A primeira mina de potássio do País (1986). Brasil Mineral, (36): 184-191.

- PHILPOTTS, A. R. (1967). Origin of certain iron-titanium oxide and apatite rocks. *Economic Geology*, 62(3), 303-315.
- PHILPOTTS, A. R. (1979) Silicate liquid immiscibility in tholeiitic basalts. *Journal Petrology*, 20(1): 99-118.
- PHILPOTTS, A. R. (1982) Composition of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contributions Mineralogy Petrology*, 80(3): 201-218.
- POTÁSSIO: Petromisa produzirá 55 mil t/ano (1986). *Brasil Mineral*, (30): 23-24.
- PROGRAMA NACIONAL DE FERTILIZANTES : 1987/1995 . Folha de São Paulo, 04 ago. 1987.
- RYERSON, F. J. & HESS, P. C. (1978). Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42(6A): 921-932.
- RYERSON, F. J. & HESS, P. C. (1980). The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44(4): 611-624.
- SADOWSKI, G. R. (1973) O batólito quartzo-sienítico da Serra da Baixa Verde, Pernambuco. *Boletim IG*, (4): 39-46.
- SEIFERT, F.; MYSEN, B. O.; VIRGO, D. (1982) Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2 - $NaAl_2O_3$, SiO_2 - $CaAl_2O_4$ and SiO_2 - $MgAl_2O_4$. *American Mineralogist*, 67(7-8): 696-717.
- SIAL, A. N. (1986) Granite-types in northeast Brazil: current knowledge. *Revista Brasileira Geociências*, 16(1): 54-72.
- TÁVORA, E. M. (1984) O potássio de Sergipe. *Brasil Mineral*, (6): 12-15.

- VALARELLI, J. V., GUARDANI, R., CEKINSKI, E. & PEREIRA, S. C. C. (1987). Plano para produção de fertilizantes no NE. *Brasil Mineral*, (42): 20-22.
- VALARELLI, J. V., PEREIRA, S. C. C., BAILLIF, P., THOMASSIN, J. H. & TOURAY, S. C. (1988). Cinética de dissolução de vidros fosfáticos em água e ácido cítrico estudada por XPS (ESCA). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES, São Paulo, 1988. Anais. São Paulo. CEFER/IPT. v. 1, p.295-306.
- VISSER, W. & KOSTER van GROOS, A. F. (1978) Effects of $P_{2}O_{5}$ and TiO_{2} on the miscibility gap in $K_{2}O-FeO-Al_{2}O_{3}-SiO_{2}$. *EOS. Abstracts*, 59: 401.
- VOGEL, W. (1960) The cellular structure of glass. In: CONFERENCE ON THE STRUCTURE OF GLASS, 3., Leningrad, 1959, Proceedings, New York, Consultants Bureau. v. 2, p. 17-25.
- WALTHALL, J. H. & BRIDGER, G. L. (1943) Fertilizer by fusion of rock phosphate with olivine. *Industrial Engineering Chemistry*, 35(7): 774-777.
- WATSON, E. B. (1979). Apatite saturation in basic to intermediate magmas. *Geophysical Research Letters*, 6(12), 937-940.
- WATSON, E. B. (1980). Apatite and phosphorous in mantle source regions: an experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25Kbar. *Earth Planetary Science Letters*, 51(2), 322-335.
- WYLLIE, P. J.; COX, K. G.; BIGGAR, G. M. (1962) The habits of apatite in synthetic systems and igneous rocks. *Journal Petrology*, 3(2): 238-243.
- ZACHARIASEN, W. H. (1932) The atomic arrangement in glass. *Journal American Chemical Society*, 54(10): 3841-3851.

ZHICHU, Y.; YONGHUA, Z.; QUANQING, C. (1989) Effect of nucleating agents ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 and P_2O_5 on the nucleation and crystallization of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system glass fiber. Chinese Science Abstracts, 8(2): 5.