

Roberto Guardani

Engenheiro Químico, Escola Politécnica da USP, 1976

**ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA,
TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO E VELOCIDADE
DE SOLIDIFICAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA E SOLU-
BILIDADE DO TERMOFOSFATO MAGNESIANO FUNDIDO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da USP, para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

✱

Orientador: Prof. Dr. Gil Anderi da Silva
Prof. Assistente Doutor do
Departamento de Engenharia
Química da EPUSP.

São Paulo
1982

AGRADECIMENTOS

O trabalho aqui apresentado somente pode ser realizado como consequência da criação, por parte do Centro de Estudos de Fertilizantes (CEFER) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, de uma área de pesquisa e desenvolvimento em processos de produção de fertilizantes por tratamento térmico. Tal área de pesquisas é parte de um programa que objetiva estudar a utilização de recursos naturais brasileiros na produção de fertilizantes adequados às condições existentes em nosso País. Assim sendo, o autor é sinceramente grato à direção do IPT e do CEFER pelo apoio recebido.

Da mesma forma, o autor deseja expressar sinceros agradecimentos às pessoas mencionadas a seguir, as quais tiveram participação direta no desenvolvimento do trabalho.

- Prof. Dr. Jumpei Ando da "Chuo University", Tóquio, pela orientação dada ao trabalho, desde o desenvolvimento da metodologia, planejamento e execução dos testes, até a discussão dos resultados.
- Kazuo Takemura, Fumiaki Matsushima e Masato Watanabe, da "Chuo University", Tóquio, pela assistência na realização dos testes de fusão, bem como nos diversos exames feitos com os produtos e na discussão de resultados.
- Jairo de Sant'Anna Tadeu e Eleno de Paula Rodrigues, da Divisão de Minas e Geologia Aplicada do IPT, pela inestimável colaboração nos exames e fotografias de amostras por microscópio petrográfico.
- Antonio Carlos Joaquim, da Divisão de Metalurgia do IPT, pela assistência nos exames e fotografias de amostras por microscópio eletrônico de varredura.

- Paulo Mori e André Luis Moreira da Silva, da Divisão de Minas e Geologia Aplicada do IPT, pela assistência nos exames de amostras por difração de raio-X.
- Aparecida Escanhuela Russo, do CEFER, IPT, pela atenção, eficiência e paciência durante a datilografia e montagem do trabalho.
- Técnicos do CEFER, IPT pelo apoio e colaboração durante a realização do trabalho.

Agradecimentos especiais são dirigidos ao Prof. Dr. Gil Anderi da Silva, pelo apoio prestado na orientação do trabalho aqui apresentado.

Aknowledgements

The work described in the present text, originated from the creation of a research and development area on processes for production of fertilizers using thermal treatment by the Fertilizers Research Center (CEFER) of IPT - Technological Research Institute of the State of São Paulo, Brazil. That area is part of a program directed to studying the utilization of Brazilian natural resources in the production of fertilizers which are suited for use under the existing conditions in the country. Therefore, the author directs sincere thanks to the direction of IPT and CEFER for the incentive received.

Grateful acknowledgements are directed to some persons who played an assential role in the development of the work and are listed bellow.

- Prof. Dr. Jumpei Ando, from Chuo University, Tokyo, for orientating the work, from the development of the methodology, planning and execution of tests, to the discussion of results.
- Kazuo Takemura, Fumiaki Matsushima and Masato Watanabe, from Chuo University, Tokyo, for their assistance in the fusion tests, as well as in many examinations made in the products and in discussing the results.
- Jairo de Sant'Anna Tadeu and Eleno de Paula Rodrigues, from the Mines and Applied Geology Division of IPT, for their colaboration in examining and photographing samples by petrographic microscope.
- Antonio Carlos Joaquim, from the Metallurgy Division of IPT, for his assistance in examining and photographing samples by scanning electron microscope.

- Paulo Morì and André Luis Moreira da Silva, from the Mines and Applied Geology Division of IPT, for their assistance in examining samples by X-ray diffraction.
- Aparecida Escanhuela Russo, from CEFER, IPT, for her attention, efficiency and patience during typing and assembling the final text.
- People from CEFER, IPT, for their incentive and assistance during the development of the work.

Special thanks are directed to Prof. Dr. Gil Anderi da Silva, for the incentive received through his role as advisor for the work here described.

RESUMO

O presente trabalho constitui-se em estudo, realizado em escala de laboratório, relativo à produção de fertilizante fosfatado do tipo "termofosfato magnésiano fundido" utilizando as seguintes matérias-primas: concentrado fosfático de Catalão (GO), ser_upentinito e quartzito.

O trabalho visa verificar a influência das seguintes variáveis básicas de processo sobre a estrutura e propriedades do produto:

- composição química da mistura de matérias-primas alimentada ao forno de fusão;
- temperatura de processamento dessa mistura, na etapa de fusão;
- velocidade de resfriamento do produto à saída do forno de fusão.

As condições necessárias para obtenção de produtos com alta disponibilidade de fósforo aos vegetais são discutidas, com base nos resultados obtidos.

Conforme é mostrado, o principal fator responsável pela disponibilidade do fósforo contido no produto é a quantidade de cristais de fluorapatita presentes, os quais provem do concentrado fosfático. Esses cristais formam-se e aumentam de dimensões durante o resfriamento do produto, ao sair do forno. A velocidade de cristalização aumenta com o aumento do teor de P_2O_5 , além de ser maior quando não é utilizado quartzito na mistura de matérias-primas. Porém, o produto pode ficar saturado em sílica quando se utiliza grande quantidade de quartzito na mistura, sem haver efeito positivo sobre a solubilidade do fósforo.

Quando o produto contém 22% de P_2O_5 a cristalização intensifica-se de tal forma que é necessário fundir a mistura a temperatura mais alta que a normal e resfriar rapidamente o produto para minimizar a quantidade de cristais presentes.

ABSTRACT

A study was made on production of fused magnesium phosphate fertilizer in laboratory scale, based on the utilization of the following Brazilian raw materials: phosphate rock concentrate from Catalão (State of Goiás), serpentinite and quartzite.

The objective of the work was to investigate the effect of the following basic process variables on the structure and properties of the product:

- chemical composition of the raw mix, which is fed to the furnace;
- processing temperature, at the fusion step;
- product cooling velocity, as the melt comes out from the fusion furnace.

The necessary conditions are discussed to obtain products with high phosphorus availability to plants, based on the results of the tests.

As shown in the text, the main factor affecting phosphorus solubility in the product is the amount of fluorapatite crystals, originated from the phosphate concentrate. Those crystals are formed again, and may increase in size, during the cooling step, as the melt comes out from the fusion furnace. The higher the P_2O_5 concentration of the melt, the faster is the crystallization of the fluorapatite. Also, the crystallization rate is higher when no quartzite is added to the raw mix. However, one may not add too much quartzite in order to reduce crystallization rate, because the product may become saturated in silica, with no increase in phosphorus solubility.

When the product contains as much as 22% P_2O_5 , the mentioned crystallization rate is so high that it becomes necessary to fuse the raw mix at a higher than normal temperature, followed by fast cooling of the melt, in order to minimize the amount of fluorapatite crystals formed.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. TERMOFOSFATO MAGNESIANO FUNDIDO: ESTADO DA ARTE	4
2.1 - Meios de solubilização do fósforo para utilização como fertilizante	4
2.2 - Breve histórico sobre as pesquisas em produção de termo-fosfato magnésiano fundido	8
2.3 - Descrição sumária do processo de produção de termo- fosfato magnésiano fundido	9
2.4 - Características do termo-fosfato magnésiano fundido	11
2.5 - Fatores que influenciam a solubilidade do termo-fosfa to magnésiano fundido	14
2.5.1 - Fusão e cristalização	14
2.5.2 - Estrutura da fase vítrea	17
3. OBJETIVOS	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 - Matérias-primas	20
4.1.1 - Rocha fosfatada	20
4.1.2 - Serpentinó	23
4.1.3 - Quartzito	23
4.2 - Equipamentos	23
4.2.1 - Fornos	23
4.2.2 - Medidor de temperatura para os testes de fu são	25
4.2.3 - Suportes para os corpos de prova da primei- ra etapa	25
4.2.4 - Cadinhos	26
4.2.5 - Analisador termo-diferencial	26

4.2.6 - Balança termo-gravimétrica	26
4.2.7 - Microscópio eletrônico de varredura	26
4.2.8 - Difratorômetro de raios-X	26
4.2.9 - Microscópio petrográfico	26
4.3 - Métodos	27
4.3.1 - Relação das misturas de matérias-primas estudadas	27
4.3.2 - Método para a determinação das temperaturas relacionadas à fusão das misturas	28
4.3.3 - Testes de fusão das misturas	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 - Temperaturas de amolecimento (TA) e de fluidificação (TF) das misturas	35
5.2 - Fusão das misturas - primeira etapa	37
5.2.1 - Resultados dos testes de fusão	37
5.2.2 - Discussão sobre a estrutura dos produtos e sua relação com a solubilidade dos mesmos .	41
5.3 - Fusão das misturas - segunda etapa	67
6. RESUMO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	73
6.1 - Resumo dos resultados	73
6.2 - Conclusões	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: Fluxograma simplificado do processo de produção de termofosfato magnesiano fundido 10
- FIGURA 2: Estrutura do termofosfato magnesiano fundido 13
- FIGURA 3: Diagrama de fases do sistema $\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MgO}$, para o termofosfato magnesiano fundido 16
- FIGURA 4: Análise térmica diferencial da rocha fosfatada ... 22
- FIGURA 5: Análise termogravimétrica da rocha fosfatada 22
- FIGURA 6: Análise térmica diferencial do serpentinito 24
- FIGURA 7: Análise termogravimétrica do serpentinito 24
- FIGURA 8: Aspecto dos cilindros durante os testes de determinação de TA e TF 31
- FIGURA 9: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 180 vezes 44
- FIGURA 10: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 500 vezes 46
- FIGURA 11: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 15000 vezes 47
- FIGURA 12: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 16-1 L. Aumento de 450 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior) 49

- FIGURA 13: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 16-1 L. Aumento de 1300 vezes 50
- FIGURA 14: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-1, fração A-2. Aumento de 5000 vezes 51
- FIGURA 15: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1, fração A-2. Aumento de 180 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior) 53
- FIGURA 16: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1 L. Aumento de 180 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior) 54
- FIGURA 17: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1 L (detalhe). Aumento de 720 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior) 55
- FIGURA 18: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-1 L. Aumento de 1600 vezes 56
- FIGURA 19: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-1 L. Aumento de 5000 vezes 57
- FIGURA 20: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3, fração A-2. Aumento de 180 vezes .. 59
- FIGURA 21: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3 L. Aumento de 180 vezes 60

- FIGURA 22: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3 L (detalhe). Aumento de 720 vezes .. 61
- FIGURA 23: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 16-3 L. Aumento de 5000 vezes 62
- FIGURA 24: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de partículas passantes em papel filtro, na solubilização em ácido cítrico da amostra 16-3 L. Aumento de 5000 vezes 64
- FIGURA 25: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-3 L. Aumento de 5000 vezes 65
- FIGURA 26: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-3, fração A-2. Aumento de 15000 vezes 66
- FIGURA 27: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-3 L. Aumento de 180 vezes (foto superior) e 450 vezes (foto inferior)..... 68
- FIGURA 28: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-3 L. Aumento de 5.000 vezes 69

TABELA 1 - Composições químicas das matérias-primas (% em massa)	21
TABELA 2 - Relação das misturas preparadas para os testes de fusão	29
TABELA 3 - Resultados dos testes de determinação das temperaturas associadas à fusão das misturas	36
TABELA 4 - Resultados dos testes de fusão realizados a TF+100°C	39
TABELA 5 - Aspectos dos resíduos insolúveis em ácido cítrico das amostras testadas	42
TABELA 6 - Resultados de exames por difração de raio-X de resíduos insolúveis em ácido cítrico de amostras selecionadas	43
TABELA 7 - Resultados dos testes de fusão da segunda etapa .	71

1 - INTRODUÇÃO

O suprimento de fertilizantes fosfatados para a agricultura brasileira tem representado, nos últimos anos, uma significativa evasão de divisas do País. Como exemplo, em 1976 o consumo aparente de fosfato (P_2O_5) foi de 1.235 mil toneladas, tendo sido produzidos no Brasil 66% desse total, ou seja, 813 mil toneladas. Da produção nacional apenas 18%, ou seja, 145 mil toneladas de P_2O_5 , foram obtidas a partir de rochas fosfatadas nacionais, sendo o restante proveniente de matéria-prima importada (1).

Essa situação provocou um incentivo à exploração e aproveitamento das reservas nacionais de rochas fosfatadas (estimadas em cerca de 2.700 milhões de toneladas, com teor médio de P_2O_5 em torno de 11% (2)) expresso através do Plano Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (3), que estabeleceu a perspectiva de auto-suficiência do País quanto ao suprimento de matérias-primas para os tres nutrientes primários para os vegetais, nitrogênio, fósforo e potássio.

A partir de 1979 já começam a ser notados os efeitos desse incentivo, com a produção nacional prevista de rocha fosfatada situando-se em torno de 606 mil toneladas de P_2O_5 (4).

Praticamente toda essa produção destina-se à fabricação de fertilizantes obtidos através do ataque de rochas fosfatadas por ácidos minerais, como os superfosfatos, MAP e DAP.

No entanto, face às perspectivas de auto-suficiência no abastecimento de rochas fosfatadas, tem surgido a preocupação quanto à necessidade de execução de estudos visando a produção de fertilizantes "mais adequados" às condições de clima, solo e culturas cultivadas em nosso País, como um modo de obter maior eficiência na utilização dos recursos nacionais. De fato, os fertilizantes encontrados no mercado brasileiro são produtos desenvol-

vidos em países de zonas temperadas do hemisfério norte, com agricultura de características diferentes da agricultura brasileira. Assim é que, em 1975, o Grupo de Fertilizantes da FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) publicou um trabalho relacionando diversos estudos julgados de interesse para o Brasil (5). Uma das recomendações da FINEP constitui-se no estudo sobre a produção de termofosfatos.

Este tipo de fertilizante fosfatado é obtido através de tratamento térmico de rochas fosfatadas, com ou sem utilização de outros reagentes. Este tratamento térmico pode constituir-se em calcinação ou fusão de uma mistura de rocha fosfatada com outras matérias-primas. Os termofosfatos apresentam características adequadas à sua utilização na agricultura praticada em solos ácidos, de clima tropical, como na região do cerrado, onde se encontra a maior parte das terras sendo conquistadas para atividades agro-pecuárias no Brasil.

A produção de termofosfatos no País é baseada em processo de fusão, de origem japonesa e sua participação tem sido da ordem de 1,5% da capacidade total de produção de P_2O_5 pela indústria brasileira de fertilizantes (6).

Uma alternativa, proposta pela FINEP, que, aparentemente, se mostra bastante adequada para o caso brasileiro é o desenvolvimento de processos que tornem possível a instalação de unidades produtoras com capacidade relativamente pequena, visando o atendimento de demanda a nível regional (5).

Nesta linha, o presente trabalho constitui-se do estudo, em escala de laboratório, do comportamento de um concentrado fosfático brasileiro, proveniente de Catalão-GO, frente a processo de fusão com adição de sílica e magnésia, para produção de "fosfato fundido de cálcio e magnésio". Foram preparadas misturas de concentrado fosfático, serpentinito e quartzito, visando o estudo das características do produto, em função da composição química e das condições de processamento.

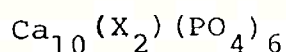
O presente trabalho faz parte de um extenso programa de pesquisas que vem sendo desenvolvido pelo Centro de Estudos de Fertilizantes - CEFER - do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Esse programa constitui-se do estudo de viabilidade técnica e econômica do uso de rochas fosfatadas nacionais, segundo as diferentes opções tecnológicas para obtenção de fertilizantes fosfatados, visando o desenvolvimento de processos que possibilitem um aproveitamento eficiente dos recursos minerais nacionais.

2 - TERMOFOSFATO MAGNESIANO FUNDIDO: ESTADO DA ARTE

2.1 - Meios de solubilização do fósforo para utilização como fertilizante.

A indústria mundial de fertilizantes fosfatados está baseada na utilização dos depósitos naturais de minerais fosfáticos, conhecidos genericamente como "rochas fosfatadas".

Os principais minerais fosfáticos contidos nessas rochas têm a estrutura de "apatita", hexagonal, com fórmula química geral representada como (7):



O íon X^- pode representar a hidroxila (OH^-), cloreto (Cl^-), carbonato ($1/2 \text{CO}_3^{2-}$) ou fluoreto (F^-), quer de maneira individual, quer coletiva, resultando, respectivamente, na hidroxí-apatita, cloro-apatita, carbonato-apatita ou fluorapatita. Esta última é o mineral mais comumente encontrado nas rochas fosfatadas conhecidas.

Pode-se dizer que as apatitas, de maneira geral, apresentam uma estrutura cristalina bastante estável e pouco reativa, onde o fósforo encontra-se numa forma pouco solúvel nas soluções do solo, sendo, portanto, pouco disponível como nutriente vegetal. Assim sendo, é necessário promover a solubilização do fósforo contido na apatita, através da formação de compostos nos quais o fósforo esteja solúvel, disponível aos vegetais. Esta solubilização do fósforo pode ser obtida industrialmente por dois tipos de processos.

a - Via úmida.

Neste caso, é efetuado o ataque da apatita através de um ácido

forte. Os processos industriais de solubilização de rochas fosfatadas por via úmida seguem, atualmente, tres caminhos (7):

a.1 - ataque com ácido clorídrico. A rocha fosfatada e o ácido clorídrico reagem para formar ácido fosfórico e cloreto de cálcio. O ácido é separado da solução de cloreto de cálcio através de extração com um solvente orgânico. Este processo, desenvolvido em Israel, exige alto investimento e alto custo de manutenção devido às condições severas de corrosão reinantes no processo. A produção de ácido fosfórico por este processo é relativamente pequena, estando a maior fábrica (500 t P_2O_5 por dia) localizada em Israel.

a.2 - ataque com ácido nítrico. O ataque da rocha fosfatada por ácido nítrico leva, também, à formação de ácido fosfórico e de nitrato de cálcio, que pode ser separado por resfriamento (para cristalização) e filtração ou centrifugação. Os processos deste tipo visam a produção de fertilizante composto NP ou NPK, ao invés de ácido fosfórico, compreendendo amoniação e secagem, para obtenção de nitrofosfatos. Esses produtos são consumidos em grande escala nos países da Europa (Ocidental e Oriental) e na Ásia, sobretudo na Índia e União Soviética. A produção atual, localizada principalmente na Europa (Ocidental e Oriental) é estimada em 1.775 mil toneladas de P_2O_5 por ano (8).

a.3 - ataque com ácido sulfúrico. Neste caso, a reação entre a rocha fosfatada e o ácido sulfúrico pode produzir produtos diferentes, dependendo da relação estequiométrica entre ácido sulfúrico e fluorapatita, e das condições em que se processa a reação. Assim, podem ser obtidos, como produtos da reação, ácido fosfórico e sulfato de cálcio dihidratado (que é precipitado e separado por filtração), ou, em um segundo caso, com menor consumo de ácido sulfúrico, fosfato monocálcico e sulfato de cálcio dihidratado, constituindo-se estes dois compostos no fertilizante conhecido como superfosfato simples. Além disso, a rocha fosfatada pode reagir com o ácido fosfórico, formando fosfato monocálcico apenas (sem formação de sulfato de cálcio) cons-

tituindo o que se convencionou chamar de superfosfato triplo. Os produtos obtidos através do ataque da rocha fosfatada por ácido sulfúrico constituem a grande maioria dos fertilizantes fosfatados produzidos no mundo.

b. Via térmica

Neste caso, obtém-se a destruição da estrutura da apatita através de um aquecimento, na presença de diversos outros materiais, a temperatura suficientemente alta para possibilitar a ocorrência de reações químicas ou transformações físicas na rocha fosfatada. Os produtos resultantes de processos via térmica tem participação relativamente pequena na produção mundial de fertilizantes fosfatados. São as seguintes as formas adotadas industrialmente, até o presente, para solubilizar o fósforo por tratamento térmico:

b.1 - volatilização do fósforo da rocha fosfatada. Neste caso é efetuada uma reação química, a cerca de 1.500°C , em fornos elétricos, entre a apatita, sílica e carbono, com produção de fósforo elementar (no estado gasoso), monóxido de carbono e uma escória de silicato de cálcio. O fósforo assim produzido é, em seguida, oxidado para P_2O_5 e absorvido em água, resultando em ácido fosfórico com elevada pureza. Devido aos altos custos de produção, com alto consumo de energia, o ácido fosfórico produzido por este processo tem sido destinado à utilização em outros setores industriais, onde é necessário ácido com elevada pureza. O ácido fosfórico obtido por processo via úmida é economicamente mais vantajoso para aplicação na indústria de fertilizantes.

b.2 - calcinação (9). Aqui, ocorrem reações químicas no estado sólido, que resultam na remoção do flúor da fluorapatita, com a formação de compostos solúveis. Esta desfluorização pode ser obtida através do aquecimento de misturas de rocha fosfatada com sílica e vapor d'água ou adicionando sais de metais alcalinos, (principalmente sódio), de forma a combinar o fósforo na forma de fosfato tricálcico- α , ou fosfato de cálcio e sódio (CaNaPO_4),

que são solúveis nas soluções do solo, embora sejam insolúveis em água. O flúor pode ser retirado na forma de fluoreto de hidrogênio (HF), ou permanecer no produto, na forma de fluoreto de sódio (NaF).

Exemplos de produtos obtidos por processo de calcinação são os "Fosfatos Calcinaados Desfluorizados", obtidos por reação química entre rocha fosfática, sílica e vapor d'água a cerca de 1.400°C; destinam-se, atualmente, principalmente à complementação de alimentação animal, em função do baixo teor de fluor (cerca de 0,01%). Produtos deste tipo apresentam cerca de 21% de P_2O_5 total, e 19% de P_2O_5 solúvel. Há, também, os termofosfatos tipo "Rhenania", obtidos através da calcinação, a cerca de 1.250°C de misturas de rocha fosfatada, sais de sódio e sílica. Os termofosfatos tipo Rhenania contêm, em geral, cerca de 28% de P_2O_5 total, e 25 a 27% solúvel. São produzidos na Europa (Occidental e Oriental) e sua produção atual é estimada em 265 mil toneladas de P_2O_5 por ano (8). Além destes, há um termofosfato calcinado produzido no Japão, a partir de misturas de rocha fosfatada, sílica, ácido fosfórico e sais de sódio, contendo cerca de 40% de P_2O_5 total e 37% de P_2O_5 solúvel. Sua produção é estimada em 40 mil toneladas de P_2O_5 por ano.

b.3 - desfluorização por fusão (9). A retirada do fluor da estrutura da apatita com formação de fosfato tricálcico, conforme descrita em b.2, foi efetuada pela TVA - "Tennessee Valley Authority" - através de processo de fusão em fornos verticais aquecidos a óleo (10). O produto, chamado "Fosfato Tricálcico Fundido", continha cerca de 28% de P_2O_5 total e 22% de P_2O_5 solúvel. Foram produzidas pela TVA, em plantas de demonstração, cerca de 48 mil toneladas de P_2O_5 , por este processo, entre 1945 e 1955.

b.4 - fusão com materiais contendo sílica e magnésia. Através da fusão da rocha fosfatada, em mistura com materiais contendo sílica e magnésia, seguida do resfriamento rápido do material fundido, ocorre a formação de uma fase vítrea, solúvel nas soluções

do solo, embora insolúvel em água. O produto, conhecido como "termofosfato magnésiano fundido" ou "fosfato fundido de cálcio e magnésio", tem obtido considerável sucesso comercial. Sendo este o assunto do presente trabalho, informações mais detalhadas serão fornecidas nos itens seguintes deste capítulo.

2.2 - Breve histórico sobre as pesquisas em produção de "termofosfato magnésiano fundido".

Conforme citado por Walthall e Bridger (11), as primeiras referências sobre investigações relativas à produção de fertilizante fosfatado, através da fusão de misturas de rocha fosfatada com silicatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, datam do início do século XX. Durante as primeiras décadas deste século foram realizados vários trabalhos sobre o assunto. Porém, nenhum desses processos chegou a ser utilizado em escala comercial.

Walthall e Bridger, que trabalhavam para a TVA, publicaram, em 1943, os resultados de seus estudos sobre fusão de rocha fosfatada do Tennessee com olivina (silicato de magnésio, com fórmula $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$) realizados a temperaturas de cerca de 1450-1550°C em fornos elétricos em escala pequena (11). Através da fusão de uma mistura de 100 partes (em massa) de rocha do Tennessee (com cerca de 33% de P_2O_5) e 46 partes de olivina, foi obtido um fertilizante com 22,8% de P_2O_5 total e 21,4% de P_2O_5 solúvel. Neste processo, a solubilização do fósforo parecia não depender da remoção do flúor, uma vez que apenas 25 a 30% do flúor contido na rocha era volatilizado.

A produção, em escala comercial, de "termofosfato magnésiano fundido" iniciou-se em 1948 nos EUA (12, 13) através da fusão de misturas de rocha fosfatada com olivina em fornos elétricos do tipo "arco direto". Porém, aparentemente, as características

do produto, que poderiam significar vantagens para aplicação em solos ácidos de climas tropicais, resultaram em seu insucesso comercial quando aplicado nos solos alcalinos de clima temperado, que ocupam vasta área dos EUA. Dessa forma, a produção foi suspensa alguns anos mais tarde.

Durante a década de 50, e até o início dos anos 60, foi publicado um bom número de trabalhos sobre tecnologia de produção de termofosfato magnesiano fundido, no Japão, por uma equipe de pesquisadores coordenados pelo Dr. Jumpei Ando. Esses trabalhos abrangeram principalmente aspectos como composição, estrutura e solubilidade do produto, além de estudos sobre refratários adequados ao processo, entre outros. Ando publicou, em 1959, um resumo dos principais resultados dessas investigações (14), que constitui um conjunto das mais valiosas informações técnicas sobre o assunto.

No Japão, o produto obteve grande sucesso. A produção iniciou-se em 1950 (14) e, atualmente, são produzidas de 500 a 600 mil toneladas por ano de produto contendo de 18 a 25% de P_2O_5 (15).

O termofosfato magnesiano fundido é produzido nos seguintes países: Japão, Coreia do Sul, África do Sul, China e Brasil. O total produzido no mundo é estimado em cerca de 1.600 mil toneladas por ano (15).

2.3 - Descrição sumária do processo de produção de termofosfato magnesiano fundido.

A figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo utilizado industrialmente para produção do termofosfato magnesiano fundido (16). A primeira etapa consiste do preparo da mistura a partir das matérias-primas; estas são constituídas por rocha fosfatada e materiais que contenham sílica e magnésia (como os silicatos de magnésio naturais). Por motivos técnicos, relacio-

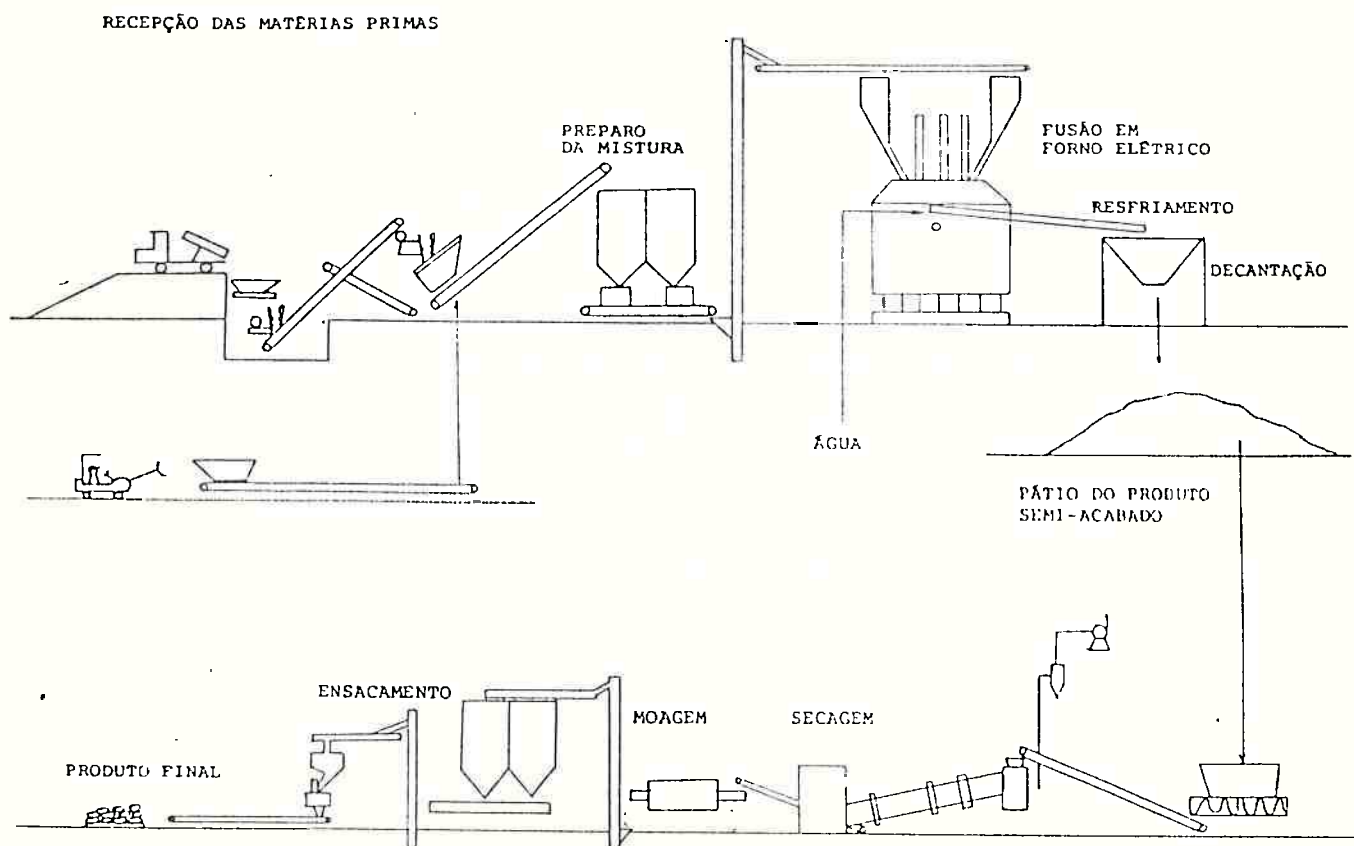


FIGURA 1: Fluxograma simplificado do processo de produção de termofosfato magnésiano fundido (16).

nados com a operação de fusão, a mistura deve ser alimentada aos fornos com granulometria tal que cerca de 90% da mesma esteja, na faixa entre 6 mm e 50 mm, aproximadamente, ficando o restante abaixo de 6 mm.

São utilizados fornos elétricos, do tipo "arco direto", ou então fornos aquecidos a óleo. A temperatura de operação situa-se entre 1400 e 1500°C. Tanto a alimentação da mistura, quanto a descarga do forno podem ser operações contínuas ou intermitentes. Ao sair do forno, o material fundido é resfriado rapidamente, com jatos de água, numa operação conhecida por "quenching".

Nessa operação, são formados grãos do produto, com tamanho inferior a 2 mm, de aspecto vítreo e coloração, em geral, esverdeada. Os grãos são então separados da água e levados a um pátio para drenagem da água restante. Do pátio, o produto semi-acabado é levado a um secador rotativo e, daí, para um moinho de bolas.

Após ser moído, o produto final é ensacado e enviado para expedição.

2.4 - Características do termofosfato magnesiano fundido (17):

O termofosfato magnesiano fundido apresenta composição química típica variando no seguinte intervalo:

16 a 22% de P_2O_5
25 a 35% de CaO
15 a 20% de MgO
20 a 30% de SiO_2
0,5 a 1% de Fe_2O_3
1 a 2% de Al_2O_3
3,5 a 4,5% de FeO
1 a 1,5% de F

Normalmente, de 90 a 95% dos componentes acima são solúveis em solução aquosa de ácido cítrico, um dos métodos utilizados para avaliação da disponibilidade do fósforo aos vegetais. O produto é insolúvel em água, e apresenta característica alcalina (com valor de pH ao redor de 8).

Com o aquecimento da mistura das matérias-primas a uma temperatura superior àquela de fusão (conforme descrito no item 2.3), os diferentes íons presentes adquirem suficiente mobilidade para causar o desaparecimento dos cristais inicialmente existentes. Em seguida, é efetuado um resfriamento rápido do material fundido para evitar que haja tempo suficiente para a cristalização do material.

Dessa forma, a maior parte do produto apresenta-se numa forma vítrea, solúvel. São encontradas apenas pequenas quantidades de cristais de fluorapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) e forsterita (Mg_2SiO_4).

A figura 2 apresenta uma ilustração da estrutura dessa fase vítrea (17). Conforme se observa, existem cadeias de polissilicatos de alguns meros de SiO_4 , cujo comprimento varia de 5 a 10 Å. Assim como o silício, o fósforo apresenta-se na forma de ânion ortofosfato (PO_4^{3-}). Porém, como este íon é proveniente de ácido mais forte que o íon silicato, apresenta-se isolado no vidro, enquanto o silicato está polimerizado. Distribuídos nessa estrutura, o cálcio (Ca^{2+}) e o magnésio (Mg^{2+}) estão cercados por átomos de oxigênio de acordo com seus números de coordenação (6 para o Mg^{2+} e de 6 a 8 para Ca^{2+}). O mesmo ocorre com o ferro (na forma de Fe^{2+}) e parte do alumínio (Al^{3+}). Este último, da mesma forma que o cátion férrico (Fe^{3+}), pode ligar-se em cadeia polimérica com o SiO_4 . Entretanto, os teores de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 no termofosfato normalmente não chegam a totalizar 3% e sua influência nas características do fertilizante é desprezível. O flúor (F^-) apresenta-se combinado com o silício na cadeia de polissilicato, substituindo o oxigênio.

Portanto, o termofosfato magnesiano fundido é constituído, em

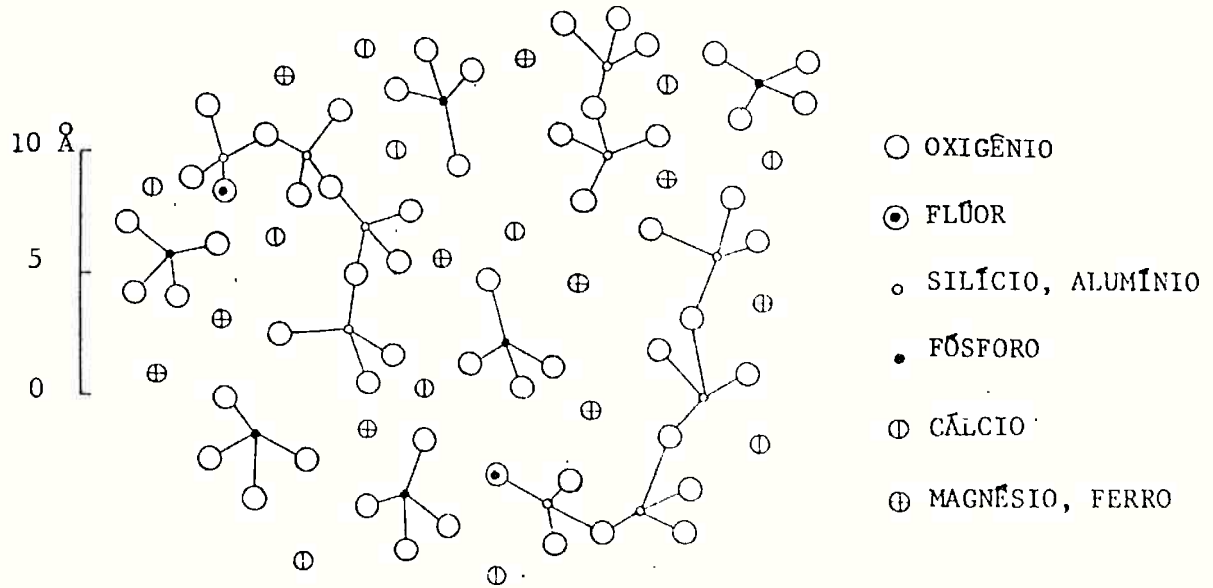


FIGURA 2: "ESTRUTURA" DO TERMOFOSFATO MAGNESIANO FUNDIDO (17),

sua maior parte, por uma fase vítrea. As pequenas quantidades de cristais presentes devem sua existência à fusão insuficiente da mistura de matérias-primas ou ao resfriamento lento demais do material fundido.

2.5 - Fatores que influenciam a solubilidade do termofosfato magnésiano fundido.

Conforme descrito em 2.4, o termofosfato magnésiano fundido é essencialmente um vidro. A sua solubilidade depende dos seguintes fatores:

- a) quantidade de cristais de apatita presentes;
- b) estrutura da fase vítrea.

Estes dois fatores estão relacionados com os aspectos apresentados a seguir.

2.5.1 - Fusão e cristalização (14).

A existência de substâncias cristalinas no produto prejudica a sua solubilidade, uma vez que os diversos íons, quando arranjados em cristais, apresentam-se numa forma bastante estável, insolúvel nas soluções ácidas existentes no solo. Assim sendo, as operações de fusão e resfriamento devem ser efetuadas de maneira eficiente, para minimizar a quantidade de cristais presentes no produto.

Na fusão propriamente dita, a viscosidade do material no estado líquido é influenciada por certos componentes do termofosfato magnésiano fundido. Quando a viscosidade do líquido é alta, há dificuldades de escoamento que prejudicam a operação de resfriamento, tornando-a mais lenta, causando diminuição da solubilida

de do produto. Os fatores que influenciam a viscosidade do líquido são:

- a) teor de Al_2O_3 . Quando há mais de cerca de 10% de Al_2O_3 , ocorre a formação de cristais de espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) no interior do líquido; no entanto, o teor de Al_2O_3 no produto normalmente não ultrapassa 2%;
- b) razão molar entre os teores de MgO e SiO_2 ; esta relação para o produto situa-se, normalmente, em torno de 1. Quando seu valor é menor do que 1, o líquido, rico em SiO_2 , perde fluidez. Por outro lado, valores maiores do que 1 elevam a temperatura de fusão das misturas e dão caráter alcalino ao líquido, o que facilita a cristalização de apatita e de silicatos de magnésio.

Além da apatita, que é o principal mineral constituinte da rocha fosfatada, os minerais encontráveis na mistura de matérias-primas alimentada ao forno para fusão são, normalmente, a serpentina ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e a olivina ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$), além de, algumas vezes, quartzo (SiO_2).

A serpentina decompõe-se a cerca de 650°C, perdendo água combinada e, entre 800 e 900°C, forma-se forsterita (Mg_2SiO_4) e, a temperaturas mais altas, parte desta transforma-se em enstatita (MgSiO_3) pela absorção de sílica do sistema. Portanto, os minerais principais que podem estar presentes na mistura no momento anterior à fusão são: apatita, forsterita, enstatita, olivina e quartzo.

A figura 3 apresenta um diagrama de fases que ilustra os principais minerais que podem cristalizar-se a partir do material fundido, com o resfriamento (14). Assim é que, para misturas ricas em rocha fosfatada (portanto ricas em P_2O_5 , CaO e F), é grande a tendência a que uma quantidade considerável de apatita seja cristalizada, diminuindo sensivelmente a solubilidade do fósforo no produto. Isto ocorre quando o termofosfato contém mais de 20% de P_2O_5 , sendo necessário efetuar o resfriamento de forma

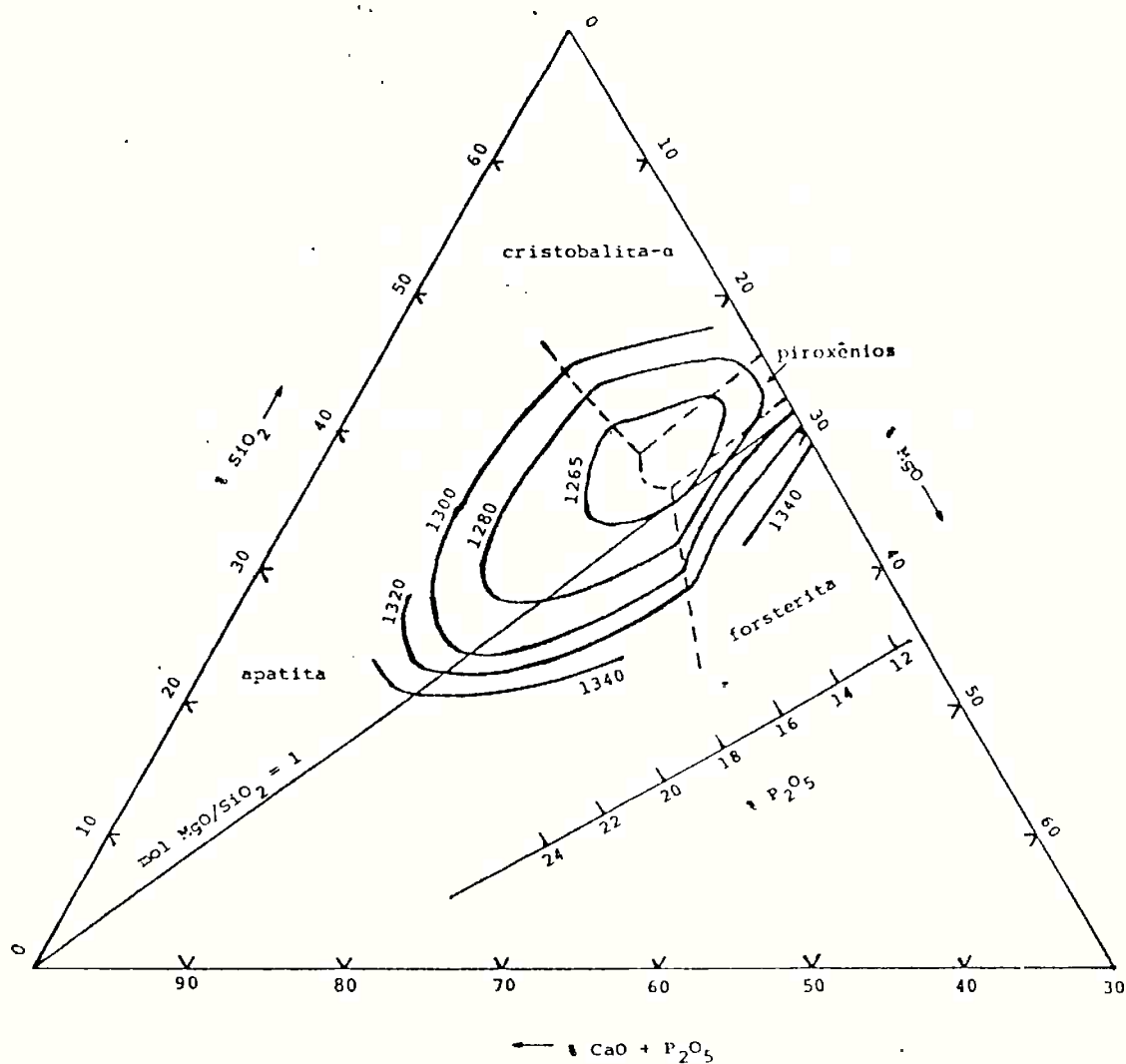


FIGURA 3: Diagrama de fases do sistema $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$, para o termofosfato magnésiano fundido (14). Porcentagens mássicas dos componentes, temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

bastante rápida, com jatos de água que quebrem o material em pequenos grãos. Mesmo assim, ocorre alguma cristalização, e o produto final apresenta MgO e SiO₂ mais solúveis que P₂O₅. Quando o produto contém menos de cerca de 16% de P₂O₅, com o resfriamento, há a tendência de cristalização de silicatos de magnésio (como forsterita e enstatita) ou ainda diopsídio (CaMgSi₂O₆) e cristobalita (SiO₂). Neste caso, a velocidade de cristalização da apatita é menor e o fósforo apresenta-se com alta solubilidade, mesmo quando o resfriamento é feito mais lentamente.

A cristalização da apatita pode ocorrer, também, através da substituição de um ou mais íons que a compõem por outros com raio iônico aproximado. Entre os componentes principais do termofosfato magnésiano fundido, pode ocorrer substituição de Ca²⁺ por Fe²⁺; portanto, quando há alto teor de FeO no sistema, o resfriamento deve ser efetuado de maneira rápida.

2.5.2 - Estrutura da fase vítrea (14, 17):

Conforme apresentado em 2.4 e ilustrado na figura 2, os seguintes, entre os principais componentes do termofosfato magnésiano fundido, podem formar cadeias poliméricas no vidro: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e P₂O₅. Os seguintes íons dispõem-se no vidro, circundados por oxigênio (ou fluor), de acordo com sua carga e raio iônico: Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺.

A razão entre o número total de átomos de oxigênio (NO) e o número total de íons formadores de cadeias poliméricas (FC) pode ser utilizada como indicação da estrutura do vidro, pois está relacionada com o comprimento das cadeias poliméricas. Assim sendo, temos os seguintes valores para a razão NO/FC, em função do número de íons (meros) em uma cadeia polimérica:

número de meros na cadeia polimérica	NO/FC
1	4
2	3,5
3	3,3
4	3,25
.	.
.	.
.	.
n	$3+(1/n)$

Valores de NO/FC maiores que 3,5 em uma determinada amostra de termofosfato indicam a existência de íons RO_4 livres no vidro. Por outro lado, valores de NO/FC próximos de 3 indicam a existência de cadeias longas. O valor 3 significa que há íons RO_3 , os quais são cadeias infinitas (ou anéis) de íons RO_4 , no vidro.

Entre os componentes formadores de cadeias poliméricas, pode-se dizer que, para termofosfato magnesiano fundido com composição "normal" (isto é, próxima dos valores apresentados em 2.4), as quantidades de Fe_2O_3 e Al_2O_3 são pequenas (sua soma vale cerca de 2% no produto). Além disso, o íon ortofosfato (PO_4^{3-}) é ácido mais forte que o silicato, ficando dissociado, enquanto este último polimeriza-se. Assim, o silício é responsável pela quase totalidade das cadeias poliméricas existentes no produto. Essas cadeias tem normalmente comprimento que varia entre 5 e 10 Å. Quando há grande quantidade de SiO_2 no termofosfato, as cadeias de polissilicato atingem comprimento superior a 10 Å. Essas cadeias conferem ao vidro baixa solubilidade em soluções de ácidos fracos. Isto pode ocorrer quando o produto apresenta razão molar entre os teores de MgO e SiO_2 menor que cerca de 0,7.

Embora valores de NO/FC maiores que 3,5 e próximos de 4 confirmaram ao vidro alta solubilidade, ao mesmo tempo significam que o produto é demasiadamente alcalino, o que facilita a cristalização de apatita.

3 - OBJETIVOS

O presente trabalho constitui-se em um estudo, em escala de laboratório, de produção de termofosfato magnesiano fundido, utilizando, como matéria-prima fosfática, concentrado fosfático procedente de Catalão-GO. Além desta, as demais matérias-primas utilizadas são: serpentinito e quartzito.

O objetivo é estudar o efeito da variação da composição química da mistura de matérias-primas, bem como das condições de processamento da mesma, sobre a estrutura e propriedades do termofosfato magnesiano fundido.

O estudo consta da preparação de um conjunto de misturas com composição química variando com base nos critérios descritos no Capítulo 4, para utilização em testes de fusão.

De modo específico, o objetivo do presente trabalho é a verificação das características de solubilidade e da estrutura dos produtos, como função de:

- composição química;
- temperatura de processamento;
- velocidade de resfriamento, a partir do estado fundido.

Em um aspecto mais amplo, dada a sua natureza, o estudo aqui apresentado objetiva fornecer informações básicas essenciais para um eventual programa de desenvolvimento de processos industriais de produção de termofosfato magnesiano fundido.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Matérias-primas

No presente estudo são utilizadas tres matérias-primas: rocha fosfatada, serpentinito e quartzito, cujas características principais estão descritas a seguir. A tabela 1 apresenta as composições químicas (componentes principais) dessas matérias-primas.

4.1.1 - Rocha fosfatada

Trata-se de um concentrado fosfático, produto de processo de beneficiamento por flotação do minério da jazida de Catalão-GO. A amostra aqui utilizada foi produzida em escala semi-industrial pela empresa "Goiás Fertilizantes S.A. - Goiasfértil", com sede na cidade de Goiânia-GO. O minério de Catalão-GO é de origem ígnea, intemperizado. O concentrado contém, entre os minerais presentes, mais de 90% de apatita. Os demais minerais contidos são: quartzo (SiO_2), ilmenita (FeTiO_3), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e diversos silicatos, todos em quantidades relativamente pequenas (19, 20). A apatita presente é uma hidroxi-fluorapatita ligeiramente carbonatada, com cristais grandes e "bem formados" (20).

As figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, as análises térmica diferencial e termogravimétrica da rocha fosfatada. Não houve transformações sensíveis na amostra até cerca de 1300°C. A partir desse valor, a curva do termograma inclina-se para baixo, indicando início de sinterização. A perda de massa total, desde a temperatura ambiente até 1150°C, foi de menos de 2%.

A rocha fosfatada foi recebida na forma de pó, com cerca de 80% passante em malha de 0,149 mm (ABNT 100).

TABELA 1 - Composições químicas das matérias-primas (% em massa).

Matéria-prima	Perda ao fogo	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	F	Ni
rocha fosfatada	2,0	39,5	51,8	-	0,4	1,7	0,9	2,6	-
serpentinó	11,8	-	-	35,8	2,3	10,5	38,1	-	0,4
quartzito	-	-	-	-	-	-	99,6	-	-

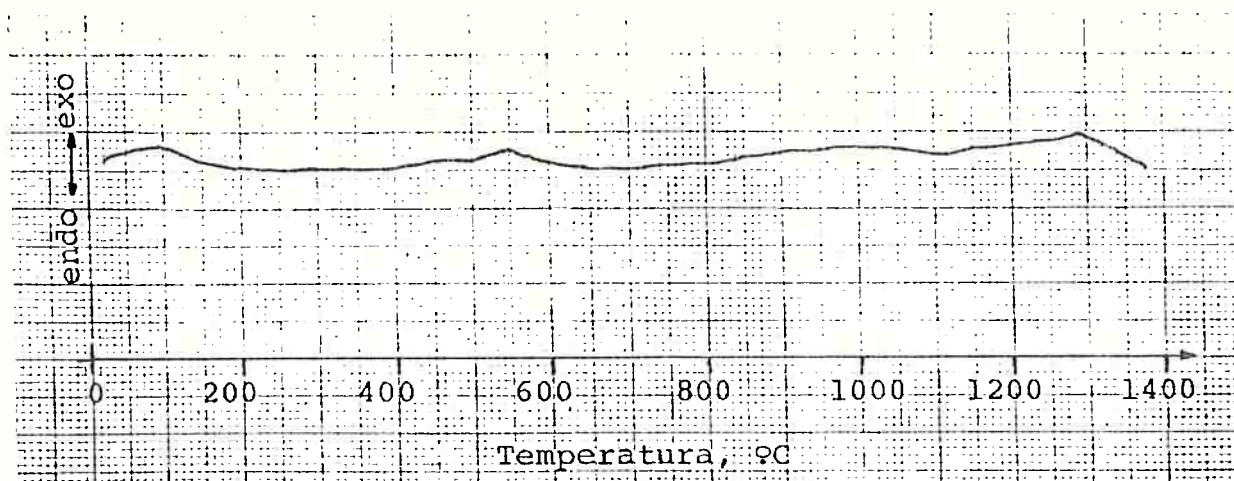


FIGURA 4: Análise térmica diferencial da rocha fosfatada (velocidade de aquecimento: 10°C/min).

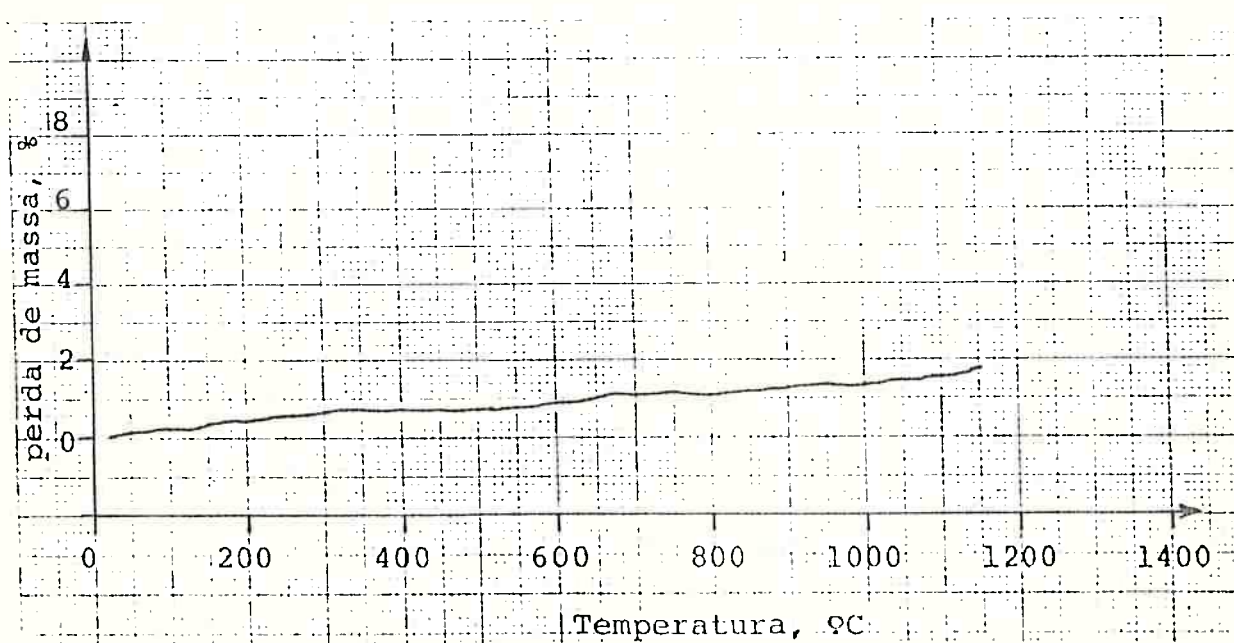


FIGURA 5: Análise termogravimétrica da rocha fosfatada (velocidade de aquecimento: 10°C/min).

4.1.2 - Serpentinito

A amostra é originária do município de Morrinhos-GO. Embora apresente teor de ferro relativamente alto para este tipo de rocha, esse ferro apresenta-se quase todo como magnetita (Fe_3O_4) como mineral associado à serpentina ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). As figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, as análises térmica diferencial e termogravimétrica realizadas com a amostra. Entre 650°C e 800°C ocorreu a liberação da água combinada, responsável pela perda de 11% da massa inicial. A 820°C houve cristalização de forsterita (Mg_2SiO_4), com um pico exotérmico. O comportamento da amostra em relação às análises térmicas, bem como a presença de 0,4% de níquel na mesma, indicam que o mineral constituinte é uma serpentina níquelífera, em que parte do Mg^{2+} é substituído por Ni^{2+} (18).

O serpentinito foi recebido na forma de blocos com cerca de 4 a 6 cm de diâmetro, sendo, em seguida, britado e moído até passar totalmente em malha de 0,177 mm (ABNT 80).

4.1.3 - Quartzito

O quartzito, fornecido pela Divisão de Tratamento de Minérios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, foi recebido já na forma moída, passante em malha de 0,177 mm (ABNT 80).

4.2 - Equipamentos

4.2.1 - Fornos

Para a primeira etapa dos testes, isto é, determinação das tem-

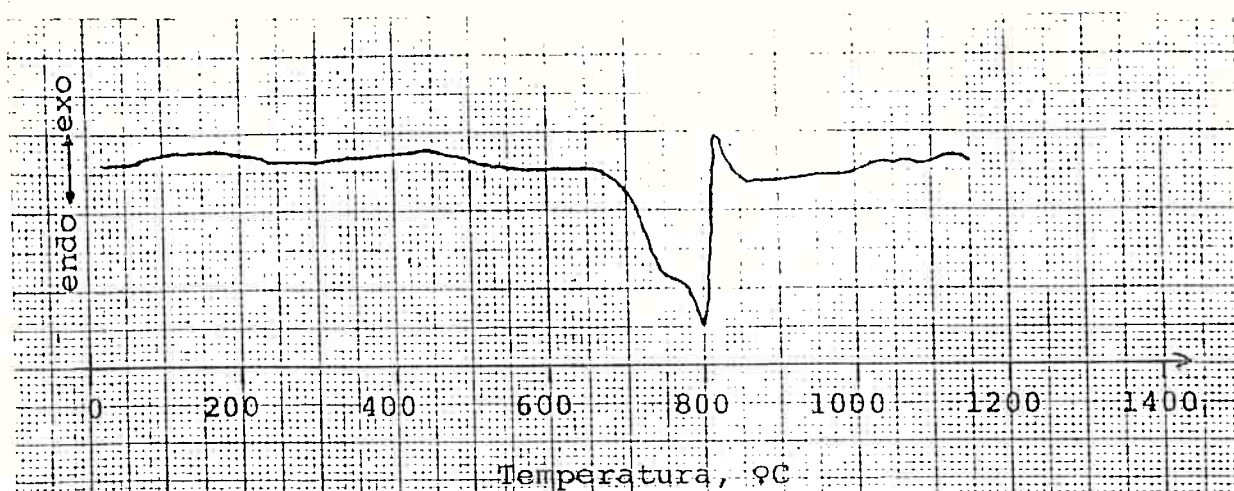


FIGURA 6: Análise térmica diferencial do serpentinito (velocidade de aquecimento: 10°C/min).

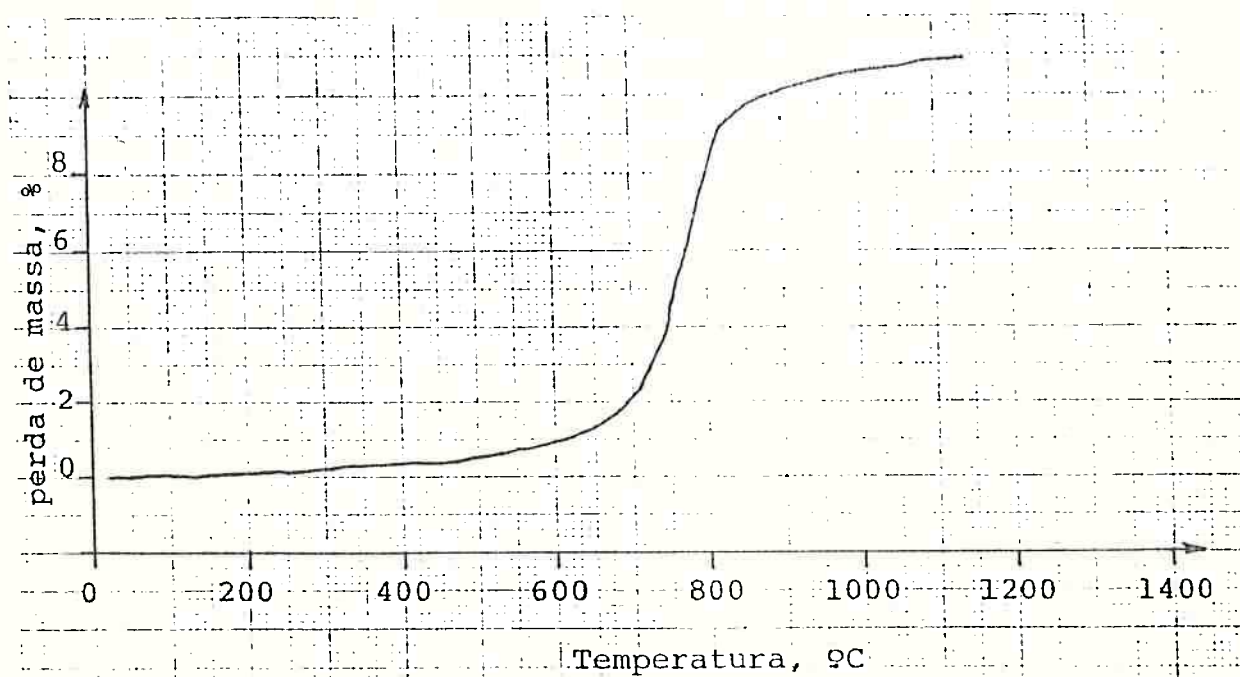


FIGURA 7: Análise termogravimétrica do serpentinito (velocidade de aquecimento: 10°C/min).

peraturas de amolecimento e fluidificação das misturas, foi utilizado um forno marca "Harrop", modelo "GTF-30-PD". Trata-se de um forno elétrico, com câmara cilíndrica horizontal aberta, com 3,8 cm de diâmetro e 53 cm de comprimento, provido de 06 termopares de platina/platina-ródio localizados em vários pontos do tubo e junto da amostra. É provido, também, de controlador automático de temperatura e de programador para aquecimento. Opera até a temperatura de 1600°C.

Para os testes de fusão propriamente ditos, foi utilizado um forno elétrico, aquecido por meio de resistências de carbeto de silício, o qual foi construído pelo autor. Trata-se de um forno tipo mufla, com abertura pela parte superior, tendo a câmara as seguintes dimensões: 12 cm de largura, 12 cm de comprimento e 17 cm de profundidade. É provido de controle automático de temperatura e opera à temperatura de até 1600°C. A abertura da câmara pela parte superior do forno possibilita que, durante a realização dos testes de fusão, a temperatura da amostra possa ser medida diretamente, com um pirômetro ótico, através de um orifício existente na porta do forno.

4.2.2 - Medidor de temperatura para os testes de fusão.

A medição da temperatura das amostras foi efetuada com um pirômetro ótico marca "Leeds & Northrup", modelo "8631-C", através do orifício existente na porta do forno. A precisão na leitura para esse equipamento, na faixa de temperatura em que os testes foram realizados, é de $\pm 7^\circ\text{C}$.

4.2.3 - Suportes para os corpos de prova da primeira etapa.

Para a determinação das temperaturas de amolecimento e de fluidificação das misturas (ver item 4.3) foram preparados corpos

de prova, os quais foram apoiados em navículas de alumina com dimensões externas de 92 mm de comprimento, 13 mm de largura e 10 mm de altura. A altura interna das navículas é de 5 mm. Estas navículas foram adotadas após verificação, em testes preliminares, de que não ocorre nenhuma interação com as misturas, ficando uma interface bastante nítida entre a navícula e o material testado, após o ensaio.

4.2.4 - Cadinhos

Para os testes de fusão propriamente ditos, foram utilizados, como recipientes para as amostras, cadinhos de carbono marca "Salamander", modelo "AN-F1" com capacidade para cerca de 100 g de mistura. Estes cadinhos foram utilizados com base em informações da literatura (14).

4.2.5 - Analisador termo-diferencial, marca "Shimadzu", modelo "DT-2B", utilizando como referência alumina- α , termopar de platina/platina-ródio.

4.2.6 - Balança termo-gravimétrica, marca "Shimadzu", modelo "TG-20", com termopar de cromel-alumel.

4.2.7 - Microscópio eletrônico de varredura e microsonda eletrônica de raios-X, marca "JEOL", modelo "JXA-50A".

4.2.8 - Difratorômetro de raio-X, marca "Rigaku", modelo "Geigerflex", com tubo de cobalto, radiação $K\alpha_1$.

4.2.9 - Microscópio petrográfico, marca "Zeiss", modelo "Fotomi

croscópio III".

4.3 - Métodos

A metodologia utilizada na execução de todo o trabalho foi baseada em informações obtidas na literatura (14) e em conhecimento adquirido durante estágio de treinamento do autor na Universidade de Chuo, Japão, sob orientação do Prof. Jumpei Ando(21).

Consta, inicialmente, da determinação das temperaturas associadas à fusão de misturas das matérias-primas, com composição química variável. Em seguida, com base nos resultados dessa etapa inicial, são realizados os testes de fusão.

4.3.1 - Relação das misturas de matérias-primas estudadas

Foi preparado um conjunto de 12 misturas das tres matérias-primas - rocha fosfatada, serpentinito e quartzito - segundo os critérios a seguir mencionados.

- a - Teor de P_2O_5 calculado dos produtos. O intervalo de variação do teor de P_2O_5 nos produtos foi fixado entre o mínimo de 16% e o máximo de 22%. O valor de 16% foi fixado com base no fato de ser este o limite mínimo para o qual poder-se-ia considerar o termofosfato magnésiano fundido como produto "comercializável". Para valores menores que 16%, além de ocorrer a elevação da temperatura de fusão das misturas, os produtos são demasiado pobres em fósforo, apresentando desvantagens quanto a custos de produção e transporte. O limite máximo de 22% de P_2O_5 nos produtos deve-se ao fato de ser este um valor bastante alto para termofosfato magnésiano fundido produzido a partir das matérias-primas utilizadas no presente estudo. Para teores de P_2O_5 acima de 22%, a

concentração de fósforo, cálcio e flúor no sistema é tão alta que torna muito difícil a obtenção de produtos com alta solubilidade, devido à rápida cristalização de fluorapatita. Além disso, ocorre a elevação da temperatura de fusão das misturas.

- b - Razão molar MgO/SiO_2 . O valor máximo obtível para esta variável é de 1,4 para teores de P_2O_5 entre 16 e 22% nos produtos, quando não é utilizado quartzito nas misturas. Este valor é considerado alto para obtenção de produtos com alta solubilidade, uma vez que há facilidade para ocorrer cristalização no sistema. O valor mínimo adotado para a razão molar MgO/SiO_2 é de 0,7. Valores menores que este implicam na obtenção de produtos "saturados" em sílica, o que faz com que ocorra perda de solubilidade dos mesmos.

Assim sendo, foram preparadas misturas com 16, 18, 20 e 22% de P_2O_5 calculado para produtos. Para cada valor do teor de P_2O_5 a razão molar MgO/SiO_2 assume tres valores: 1,4; 1,0 e 0,7. A tabela 2 apresenta a relação de misturas preparadas para os testes, contendo a formulação das mesmas e a composição química calculada para os produtos (componentes principais).

O procedimento experimental envolveu a pesagem das matérias-primas, seguida da mistura destas em almofariz, de modo a obter misturas homogêneas.

4.3.2 - Método para a determinação das temperaturas relacionadas à fusão das misturas.

O procedimento experimental é baseado em Ando (14). Consta, inicialmente, da moldagem das misturas em pequenos cilindros com altura de cerca de 17 mm e 5 mm de diâmetro, através da adição de pequena quantidade de água e prensagem das mesmas com um bastão em um tubo de vidro. Os cilindros são secados e, em seguida,

TABELA 2 - Relação das misturas preparadas para os testes de fusão

Mistura nº	Formulação (% mássica)		(Comp. calculada para os produtos (% mássica))							Rel. molar	
	rocha fos- fatada	serpen- tinito	quartzito	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	F	MgO/SiO ₂
16-1	37,5	62,5	-	16,0	21,0	24,2	1,7	7,8	26,1	1,06	1,4
16-2	37,9	54,0	8,1	16,0	21,0	20,7	1,5	6,7	31,0	1,06	1,0
16-3	38,4	44,7	17,0	16,0	21,0	16,9	1,2	5,6	36,2	1,06	0,7
18-1	42,5	57,5	-	18,0	23,6	22,1	1,6	7,3	23,9	1,19	1,4
18-2	42,9	49,7	7,4	18,0	23,6	18,9	1,4	6,3	28,4	1,19	1,0
18-3	43,4	41,1	15,5	18,0	23,6	15,5	1,2	5,3	33,1	1,19	0,7
20-1	47,4	52,6	-	20,0	26,2	20,1	1,5	6,7	21,8	1,32	1,4
20-2	47,9	45,4	6,7	20,0	26,2	17,2	1,3	5,9	25,8	1,32	1,0
20-3	48,4	37,5	14,1	20,0	26,2	14,0	1,1	5,0	30,1	1,32	0,7
22-1	52,6	47,4	-	22,0	28,9	18,0	1,4	6,2	19,6	1,45	1,4
22-2	53,0	41,0	6,0	22,0	28,9	15,4	1,2	5,5	23,2	1,45	1,0
22-3	53,4	33,9	12,7	22,0	28,9	12,6	1,0	4,7	27,1	1,45	0,7

dispostos verticalmente dentro de uma navícula de alumina. O conjunto é levado a um forno elétrico já previamente aquecido (a cerca de 600°C). Em seguida é iniciado o aquecimento dos cilindros à velocidade constante de 5°C por minuto. A temperatura é medida através de um termopar abaixo da navícula. Em testes preliminares essa temperatura foi comparada com a temperatura dos cilindros, medida através de pirômetro ótico, verificando-se não ocorrer variação superior a 10°C entre os valores de ambas. Durante o ensaio, os cilindros eram observados visualmente.

Com o aquecimento, à medida que se aproxima a temperatura na qual cada mistura amolece, os cilindros, primeiramente, diminuem de tamanho e, em seguida, começam a se deformar expandindo-se (com a formação de bolhas de gases). Depois disso, com a continuação do aquecimento, os cilindros continuam a se deformar e finalmente fundem. Foram determinadas, por este método, duas temperaturas:

TA (Temperatura de amolecimento) - Definida como sendo aquela em que ocorre a deformação dos cilindros, com formação de bolhas de gases, e

TF (temperatura de fluidificação) - Definida como sendo aquela na qual o cilindro termina de deformar-se, adquirindo aspecto fluido e atingindo 30% da altura original, ou seja, coincidindo com a altura da navícula.

A figura 8 ilustra o fenômeno. Para cada mistura foram realizados dois testes, para confirmação dos resultados. Quando a variação entre duas medidas era maior que 5°C, um terceiro ensaio era realizado, considerando-se apenas os dois valores com diferença igual ou menor que 5°C. As médias dos valores de TA e TF para cada mistura foram aproximados para os finais 0 ou 5 mais próximos.

Numa fase preliminar, foram realizadas comparações entre os valores de TA e TF determinados pelo método acima descrito e o

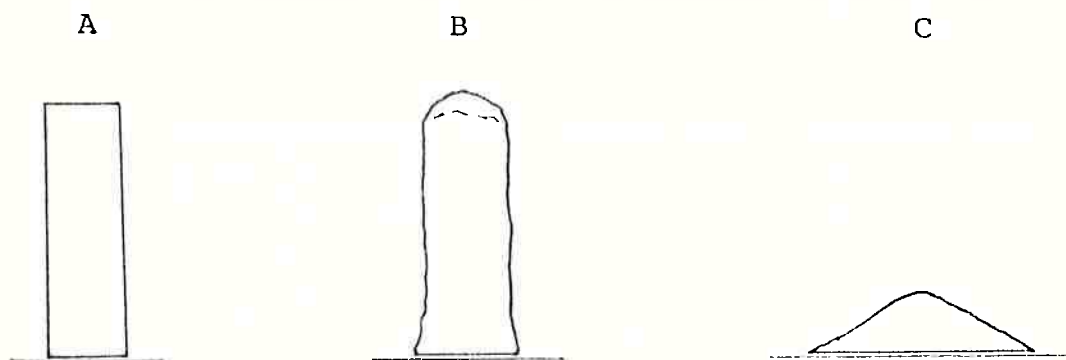


FIGURA 8: Aspecto dos cilindros durante os testes de determinação de TA e TF (tamanho duas vezes maior que o real).

A = aspecto inicial

B = início de deformação (TA)

C = totalmente fundido (TF)

ensaio de fusibilidade, segundo "ASTM D 1857/68" (reaprovado em 1974). Verificou-se que TA representa um valor intermediário entre as temperaturas de "deformação inicial" e de "amolecimento" determinadas por este último método. Ao mesmo tempo, TF representa um valor equivalente a temperatura "hemisférica", também determinada por este último método.

4.3.3 - Testes de fusão das misturas

O procedimento experimental envolvido na realização dos testes de fusão das misturas apresentadas no item 4.3.1 consta, inicialmente, da adição de pequena quantidade de água às mesmas, de forma a promover sua aglomeração em pelotas com diâmetro entre 5 e 10 mm, embora permaneçam cerca de 10% de material na forma de pó. Essa aglomeração não necessita ser efetuada de forma rigorosa, uma vez que visa apenas evitar que a mistura, ao ser levada ao forno para fusão, sofra o fenômeno de "sopro" de pó para fora do cadinho, devido à liberação de gases associada ao início da fusão.

Após serem pelotizadas, as misturas são secadas a 100°C e, em seguida, cerca de 100 g de cada mistura são colocados em um cadinho de carbono o qual é levado ao forno elétrico para fusão. Este já se encontra pré-aquecido a uma temperatura cerca de 50°C acima daquela definida para cada teste.

Após introdução do cadinho com a mistura no forno, transcorrem-se cerca de 8 a 10 minutos até que todo o material esteja no estado fundido. A partir deste momento, a amostra permanece por mais 10 minutos no forno, para garantir que haja homogeneidade de temperatura.

A temperatura da amostra é controlada com pirômetro ótico, através de um orifício na porta do forno, a qual situa-se na parte superior deste.

A amostra não deve permanecer no forno, no estado fundido, por um tempo superior a cerca de 10 minutos, pois isto pode acarretar perdas sensíveis de fósforo por volatilização, devido à redução por contato entre a amostra e a parede do cadinho. Normalmente, em testes de laboratório, a perda de fósforo atinge cerca de 5 a 10% do total inicialmente presente na mistura.

Após completado o tempo de permanência no forno, o cadinho é retirado do forno. Parte de seu conteúdo é vertida em um recipiente com água (resfriamento rápido) e parte é vertida em uma panela de ferro (resfriamento lento, ao ar). Ao ser vertido em água o material assume a forma de grãos com aspecto vítreo e cor esverdeada. A parte da amostra resfriada ao ar demora cerca de 15 segundos para esfriar até uma temperatura de cerca de 600°C e apresenta-se com aspecto opaco.

A parte da amostra resfriada em água é retirada do recipiente e secada a 100°C. Em seguida, é feita a separação dos grãos maiores que 2 mm daqueles menores que 2 mm. Normalmente, na operação comercial do processo, o material, ao sair do forno, é atingido por jatos de água, resultando em grãos menores que 2 mm. Porém, em laboratório, são obtidos grãos bem maiores, também.

Portanto, essa separação é necessária para a obtenção de amostras com características representativas de produtos industriais.

Finalmente, as frações resfriadas em água (+ 2 mm e - 2 mm) e ao ar de cada amostra são moídas até passarem em malha de 0,149 mm (ABNT 100) e enviadas para determinação do teor de P_2O_5 solúvel em solução de ácido cítrico a 2% conforme o método oficial de referência (30 minutos de extração, relação 1 g de amostra para 100 ml de extrator, método gravimétrico "Quimociac" - fosfomolibdato de quinoleína) (22).

Os resíduos insolúveis em ácido cítrico, de diversas amostras foram coletadas e enviadas para exame por difração de raio-X e

por microscópio eletrônico de varredura. Além disso, vários produtos foram examinados por microscópio petrográfico.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Temperaturas de amolecimento (TA) e de fluidificação (TF) das misturas.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos na etapa inicial do trabalho experimental, em que foram determinadas as temperaturas associadas à fusão das misturas apresentadas na tabela 2.

Conforme se observa, para cada teor de P_2O_5 , TF diminui com a diminuição da razão molar MgO/SiO_2 de 1,4 para 1,0 e aumenta quando essa razão diminui de 1,0 para 0,7. Entre as misturas estudadas, a mistura 16-2 é a que apresenta os menores valores, tanto para TA (1170°C) quanto para TF (1195°C). As misturas 18-3 e 20-3 apresentam os maiores valores para TF, ou seja, 1260°C.

Da mesma forma que a temperatura de fluidificação, o intervalo entre o início e o final da fusão, expresso através de $TF - TA$, apresenta valor menor quando a razão molar MgO/SiO_2 é igual a 1,0. Essas misturas fundem de maneira mais "definida" que as demais, passando rapidamente do estado sólido para o estado líquido. A mistura 22-2 apresenta o menor valor para $TF - TA$, ou seja, 15°C. A diferença entre TF e TA aumenta sensivelmente com a diminuição da razão molar MgO/SiO_2 de 1,0 para 0,7. Esse aumento é menos sensível para as misturas com 16% de P_2O_5 do que para as demais.

Os resultados apresentados na tabela 3 ilustram uma das razões para adição de SiO_2 , MgO e R_2O_3 à rocha fosfática, ou seja, a diminuição acentuada da temperatura de fusão, a qual, para a fluorapatita pura, é de 1615 a 1622°C e, para a hidroxiapatita pura, de 1614°C (23).

Observa-se, além disso, o efeito pronunciado que a razão molar

TABELA 3 - Resultados dos testes de determinação das temperaturas associadas à fusão das misturas.

Mistura Nº	Temperatura de amo- lecimento, TA (°C)	Temperatura de flui- dificação, TF (°C)	TF - TA (°C)
16-1	1185	1230	45
16-2	1170	1195	25
16-3	1185	1220	35
18-1	1185	1220	35
18-2	1180	1215	30
18-3	1180	1260	80
20-1	1185	1220	35
20-2	1180	1205	25
20-3	1190	1260	70
22-1	1185	1230	45
22-2	1185	1200	15
22-3	1180	1250	70

MgO/SiO₂ tem sobre a fusão das misturas estudadas. Outras variáveis como por exemplo, o teor de P₂O₅ das amostras, tem efeito menos pronunciado.

5.2 - Fusão das misturas - primeira etapa

5.2.1 - Resultados dos testes de fusão

As misturas relacionadas na tabela 2 foram processadas, inicialmente, a uma temperatura tal que possibilitasse o escoamento do material fundido do cadinho, proporcionando, ao mesmo tempo, a obtenção de um suficiente grau de desarranjo entre os íons presentes no sistema, com a destruição de qualquer estrutura cristalina que pudesse estar presente. Com base nas condições normais de operação de processos industriais de produção de termofosfato magnésiano, foi adotada a temperatura de 100°C acima da temperatura de fluidificação (TF) de cada mistura como sendo a temperatura de processamento.

Após a fusão e resfriamento, os produtos tem coloração esverdeada, devido à presença de íons Fe²⁺. Os produtos resfriados em água apresentam-se granulados, com aspecto vítreo.

Durante a realização dos testes, foram observadas diferenças entre as características de fluidez das amostras. Assim, amostras com razão molar MgO/SiO₂ igual a 1,4 apresentam maior dificuldade em fluir que as demais. Por outro lado, amostras com razão molar MgO/SiO₂ igual a 0,7, apesar de fluírem com relativa facilidade, apresentam tendência à formação de "fios" de material solidificado ao serem vertidas do cadinho. Aparentemente, o alto teor de sílica destas amostras favorece a formação desses fios, enquanto que amostras muito alcalinas, como aquelas com razão molar MgO/SiO₂ igual a 1,4, ao fundirem, transformam-se em líquido relativamente mais viscoso.

Após a fusão e resfriamento, os produtos foram classificados de acordo com os critérios seguintes:

- resfriados em água, grãos menores que 2 mm (código "A-2").
- resfriados em água, grãos maiores que 2 mm (código "A+2").
- resfriados lentamente, ao ar (código "L").

Esses produtos, após serem secados e moídos até passar em malha de 0,149 mm (ABNT 100) foram enviados para determinação do teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico.

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos. Estão apresentados, para cada produto, o teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico e a solubilidade, sendo esta definida, no presente trabalho, como o quociente, expresso em porcentagem, entre o teor de P_2O_5 solúvel (determinado analiticamente) e o teor de P_2O_5 total calculado.

É importante observar que o autor optou por não apresentar a solubilidade com base nos teores de P_2O_5 total analisados nos produtos. Isto se deve ao fato de ocorrer certa perda de fósforo por volatilização, como consequência de reação de redução pelo carbono. Esta reação se faz sentir mais acentuadamente em escala de laboratório, onde são utilizados cadinhos de carbono, devido ao fato de haver uma grande área de contato entre a amostra e o cadinho. Para o presente trabalho, as análises de P_2O_5 total nos produtos indicaram que cerca de 5 a 8% do fósforo inicialmente contido nas misturas é perdido por volatilização. Uma vez que essas perdas não são verificadas em proporção sensível em processos industriais (devido à ausência do contato entre o material fundido e o revestimento interno do forno), o autor optou por considerá-las incapazes de influenciar os resultados do trabalho aqui apresentado.

A partir dos resultados apresentados na tabela 4, observa-se que, através do resfriamento rápido das amostras com água, a partir do estado fundido, é possível obter produtos com mais de

TABELA 4 - Resultados dos testes de fusão realizados a TF + 100°C (1)

Amostra	Razão molar MgO/SiO ₂	Fração A-2		Fração A+2		Fração L	
		PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)
16-1	1,4	14,6	91	14,7	92	13,6	85
16-2	1,0	15,5	97	15,4	96	14,4	90
16-3	0,7	14,6	91	14,3	89	14,3	89
18-1	1,4	18,0	100	17,4	97	6,5	36
18-2	1,0	17,6	98	17,6	98	17,0	94
18-3	0,7	15,1	84	15,2	84	14,6	81
20-1	1,4	18,7	93	18,6	93	5,2	26
20-2	1,0	19,2	96	19,6	98	17,1	85
20-3	0,7	19,2	96	19,1	95	18,5	92
22-1	1,4	17,7	80	16,9	77	4,8	22
22-2	1,0	17,6	80	17,6	80	13,2	60
22-3	0,7	17,9	81	17,3	79	9,5	43

(1) fração A-2: produto resfriado em água, grãos menores que 2 mm;
 fração A+2: produto resfriado em água, grãos maiores que 2 mm;
 fração L: produto resfriado ao ar.

PS = P₂O₅ solúvel; PT = P₂O₅ total calculado.

90% de solubilidade, contendo de 16 a 20% de P_2O_5 . Apenas a amostra 18-3 apresenta solubilidade menor que 90% (84%),

Para todas as amostras não há variação relativa maior que cerca de 5% entre as solubilidades dos produtos resfriados em água com grãos menores e maiores que 2 mm. Quando o material entra em contato com a água, tornando-se granuloso, os grãos pequenos esfriam rapidamente, enquanto os grãos maiores, embora sofram resfriamento rápido na superfície, demoram mais tempo que os primeiros para ter a parte central esfriada. Portanto, há condições mais favoráveis para recristalização no centro dos grãos. No entanto, essa diferença entre as velocidades de resfriamento não causou queda sensível na solubilidade dos produtos. É importante mencionar que, para produtos com concentrações de fósforo próximas daquelas dos produtos aqui estudados, variações de até $\pm 0,5$ nos valores absolutos das porcentagens de P_2O_5 solúvel são consideradas normais, dentro da precisão de trabalho do laboratório de análises químicas no qual foram executadas as análises de P_2O_5 solúvel.

Durante a realização das análises químicas de determinação dos teores de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico nos produtos, observa-se um fenômeno de turvação da solução de ácido cítrico durante a extração (primeira etapa do método de análise) das amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 0,7. As partículas que ficam em suspensão na solução, responsáveis pela turvação da mesma, passam através de papel filtro médio (retículo de 8 μm), utilizado na etapa de filtração (segunda etapa do método de análise). O fenômeno de turvação aparenta ser mais intenso para as amostras resfriadas ao ar do que para aquelas resfriadas em água, indicando que a quantidade de partículas em suspensão depende da velocidade de resfriamento da amostra.

Durante a realização das mesmas análises, após ser realizada a filtração das amostras, com a separação dos resíduos insolúveis em ácido cítrico, observa-se que resíduos insolúveis de diferentes amostras apresentam cor e aspecto diferentes, podendo ser

de cor esverdeada ou, então, um pó branco muito mais fino que a amostra original. Estas observações estão sumarizadas na tabela 5. O aspecto dos resíduos não depende da velocidade de resfriamento das amostras.

As razões para a ocorrência dos fatos mencionados são discutidas a seguir, de forma a relacioná-las com as características de solubilidade de amostras com diferentes composições químicas (com base nos resultados apresentados na tabela 4).

5.2.2 - Discussão sobre a estrutura dos produtos e sua relação com a solubilidade dos mesmos.

A partir dos resultados apresentados na tabela 4, observa-se que a solubilidade das amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4 diminui, em função da diminuição da velocidade de resfriamento, de modo mais acentuado que a solubilidade das demais amostras. De acordo com a tabela 5, os resíduos insolúveis daquelas amostras apresentam aspecto de pó fino e branco.

Os resíduos insolúveis em ácido cítrico de diversas amostras foram examinados por difração de raio-X. Foram selecionados os resíduos de amostras com baixa solubilidade (de acordo com a tabela 4) e daquelas que apresentam alta solubilidade, mesmo com o resfriamento ao ar, como as amostras 16-2, 18-2 e 20-3. A tabela 6 apresenta os resultados desses exames. Nota-se que alguns resíduos insolúveis são constituídos exclusivamente por uma fase amorfa, enquanto outros contêm cristais de fluorapatita, ou forsterita, ou ambos os compostos.

Através da comparação entre as tabelas 5 e 6, pode-se concluir que o aspecto branco e fino dos resíduos está associado à presença de cristais. As amostras 16-2 e 18-2 apresentam resíduos vítreos, mesmo quando resfriadas lentamente, ao ar. A figura 9 é uma fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra

TABELA 5 - Aspectos dos resíduos insolúveis em ácido cítrico das amostras testadas.

Amostra	Aspecto do resíduo
16-1	branco, fino
16-2	verde
16-3	verde
18-1	branco, fino
18-2	verde
18-3	verde
20-1	branco, fino
20-2	branco, fino
20-3	branco, fino
22-1	branco, fino
22-2	branco, fino
22-3	branco, fino

TABELA 6 - Resultados de exames por difração de raio-X de resíduos insolúveis em ácido cítrico de amostras selecionadas.

Amostra	Constituintes observados ⁽¹⁾
16-1 L	FO, V
16-2 L	V
16-3 L	V
18-1 L	FA, FO, V
18-2 L	V
18-3 L	V
20-1 L	FA, FO, V
20-2 L	FA, V
20-3 L	FA, V
22-1 A-2	FA, FO
22-1 A+2	FA, FO
22-1 L	FA, FO
22-2 A-2	FA
22-2 A+2	FA
22-2 L	FA
22-3 L	FA

(1) FA = fluorapatita, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$;

FO = forsterita, Mg_2SiO_4 ;

V = vidro

TABELA 6 - Resultados de exames por difração de raio-X de resíduos insolúveis em ácido cítrico de amostras selecionadas.

Amostra	Constituintes observados (1)
16-1 L	FO, V
16-2 L	V
16-3 L	V
18-1 L	FA, FO, V
18-2 L	V
18-3 L	V
20-1 L	FA, FO, V
20-2 L	FA, V
20-3 L	FA, V
22-1 A-2	FA, FO
22-1 A+2	FA, FO
22-1 L	FA, FO
22-2 A-2	FA
22-2 A+2	FA
22-2 L	FA
22-3 L	FA

(1) FA = fluorapatita, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$;

FO = forsterita, Mg_2SiO_4 ;

V = vidro

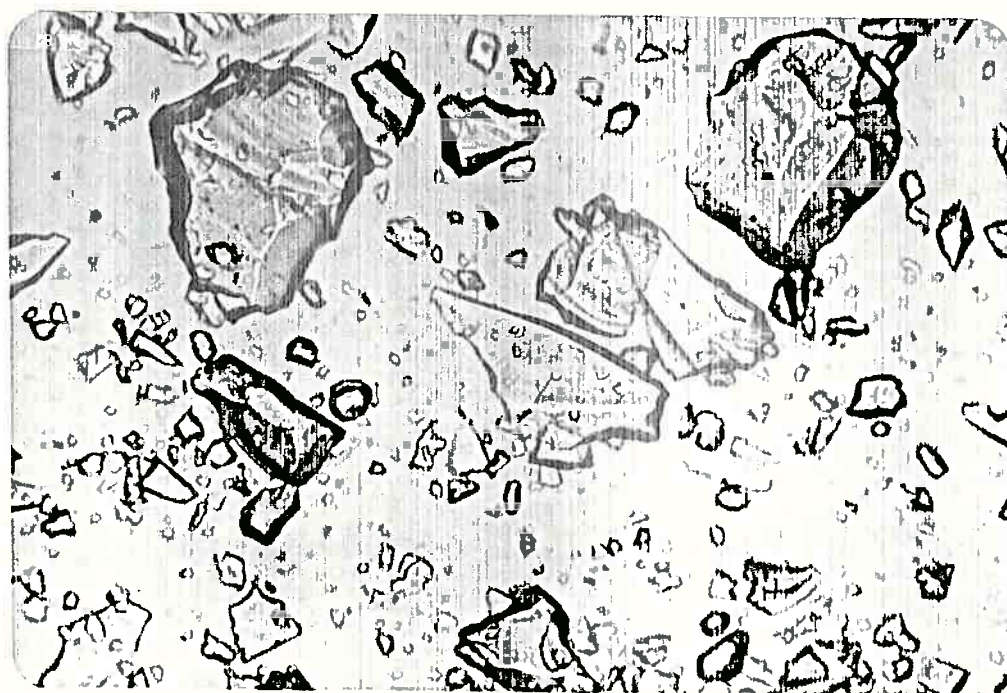


FIGURA 9: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 180 vezes. Líquido com índice de refração 1,48.

18-2, fração A-2, com aumento de 180 vezes, mostrando o aspecto do material vítreo. O índice de refração desse vidro foi determinado como sendo de aproximadamente 1,62. As figuras 10 e 11 são fotomicrografias da mesma amostra, obtidas com microscópio eletrônico de varredura, com aumentos de 500 vezes e 15.000 vezes respectivamente; nas quais pode-se observar em detalhe a superfície do vidro.

A seguir são discutidas as características de produtos com diferentes composições químicas, agrupados com base no valor da razão molar MgO/SiO_2 . Em primeiro lugar, são abordados os produtos em que essa razão molar tem o maior valor obtível para o caso presente, ou seja, 1,4. Em seguida são abordados os produtos em que essa variável tem o menor valor considerado no presente trabalho, ou seja, 0,7. Portanto, são considerados os dois extremos para a razão molar MgO/SiO_2 .

a - Amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4.

De acordo com a tabela 6, esses produtos apresentam, quando resfriados ao ar, resíduos constituídos sempre por cristais, juntamente com vidro. Isto indica que há, neste caso, maior tendência para formação de cristais durante o resfriamento do que para as demais amostras. Assim, a diminuição da solubilidade com a diminuição da velocidade de resfriamento, deve-se à formação de cristais.

A amostra 16-1 L apresenta resíduo insolúvel constituído por vidro e cristais de forsterita, não ocorrendo cristalização de fluorapatita. Isto significa que todo o fósforo nela contido está na fase vítrea não havendo, portanto, perda de solubilidade desse elemento. O fato de o produto não apresentar solubilidade alta, mas de 85% (ver tabela 4), parece indicar que o vidro, neste caso, não é completamente solúvel. No entanto, o autor acredita que a presença de cristais insolúveis em meio ao vidro

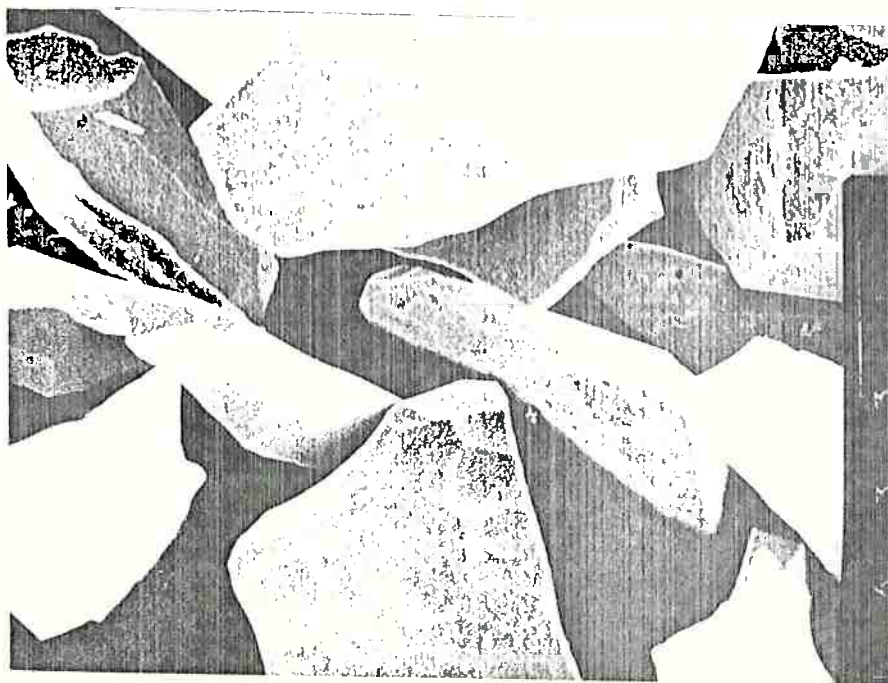


FIGURA 10; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 500 vezes.

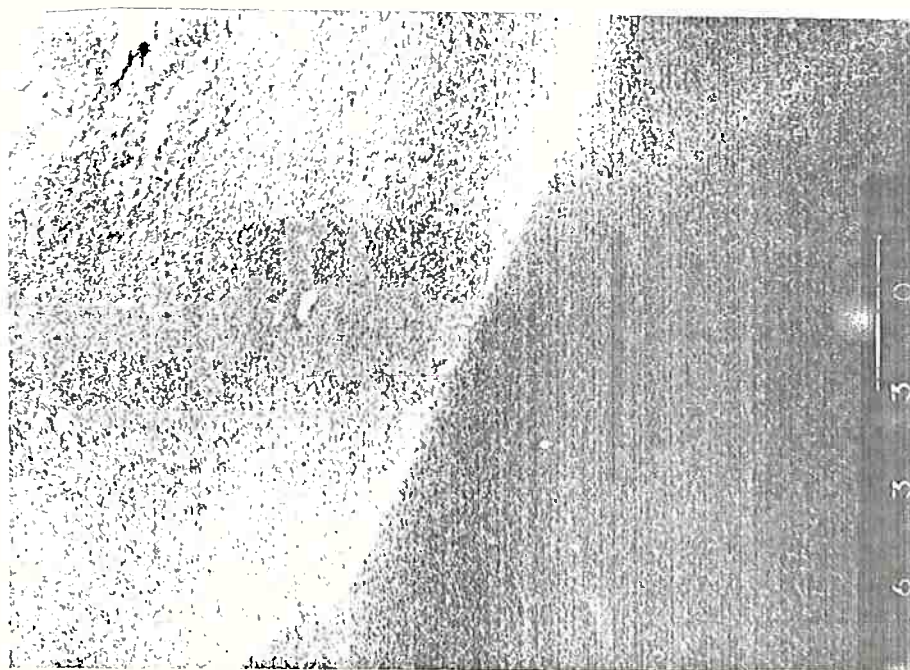


FIGURA 11; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) da amostra 18-2, fração A-2. Aumento de 15000 vezes.

pode dificultar o ataque do mesmo pelo ácido cítrico, uma vez que ocultam parte da sua superfície. A figura 12 mostra fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 16-1 L com aumento de 450 vezes, onde aparecem cristais de forsterita dentro de uma partícula de vidro. A figura 13 é uma fotomicrografia, por microscópio eletrônico de varredura, do resíduo insolúvel em ácido cítrico da mesma amostra (aumento de 1300 vezes); o ácido cítrico ataca o vidro, deixando expostos os cristais de forsterita.

Portanto, para baixas concentrações de fósforo (em torno de 16% de P_2O_5), mesmo quando o resfriamento é feito de forma menos brusca, não ocorre cristalização de apatita no produto e o mesmo não sofre perda de seu valor fertilizante. Porém, o magnésio apresenta-se menos solúvel.

Para concentrações maiores de P_2O_5 observa-se, a partir da tabela 6, que os resíduos insolúveis das frações resfriadas ao ar contêm fluorapatita cristalizada, além de forsterita, resultando em produtos com solubilidade baixa (ver tabela 4). O aumento da concentração de P_2O_5 no produto, acompanhado pelo aumento da concentração dos íons Ca^{2+} e F^- , parece tornar mais rápido o processo de cristalização de fluorapatita. Este fato pode ser visualizado através da figura 14, onde é apresentada uma fotomicrografia por microscópio eletrônico de varredura da amostra 18-1, fração A-2, com aumento de 5000 vezes. São vistos cristais pequenos de fluorapatita.

O mesmo fenômeno é observado, de forma mais intensa, para produtos com 22% de P_2O_5 . Neste caso, mesmo quando o produto é resfriado rapidamente com água, a solubilidade não ultrapassa 80% (ver tabela 4). Além disso, o produto resfriado ao ar apresenta solubilidade de apenas 22%, indicando que, neste caso, a solubilidade depende da velocidade de resfriamento em muito maior grau que para as amostras menos concentradas em P_2O_5 . Conforme mostra a tabela 6, os resíduos insolúveis em ácido cítrico das tres frações da amostra 22-1 são compostos por fluorapatita e

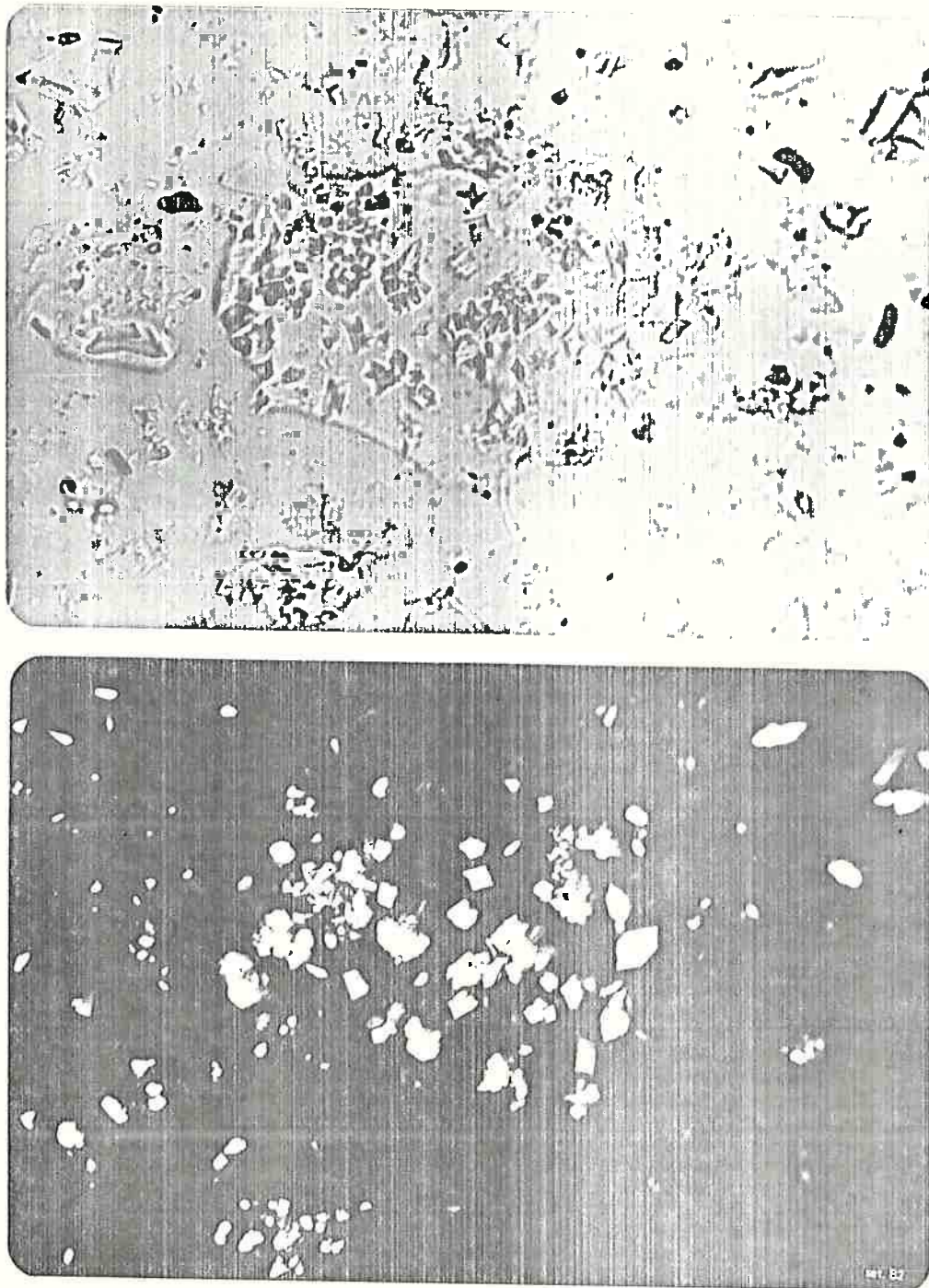


FIGURA 12: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 16-1 L. Aumento de 450 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior). Líquido com índice de refração 1,62.

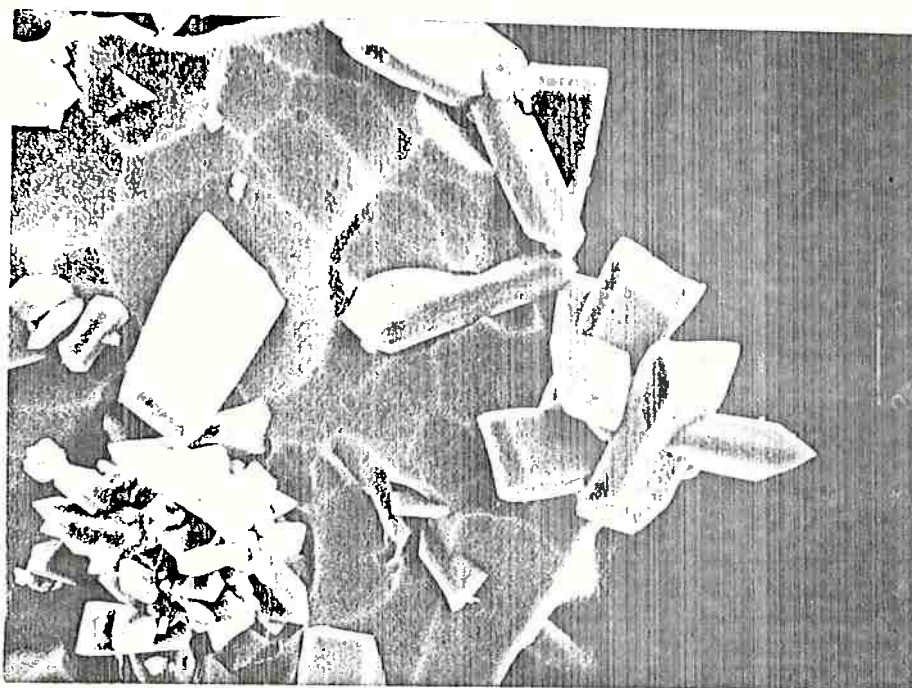


FIGURA 13; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 16-1. Aumento de 1300 vezes.

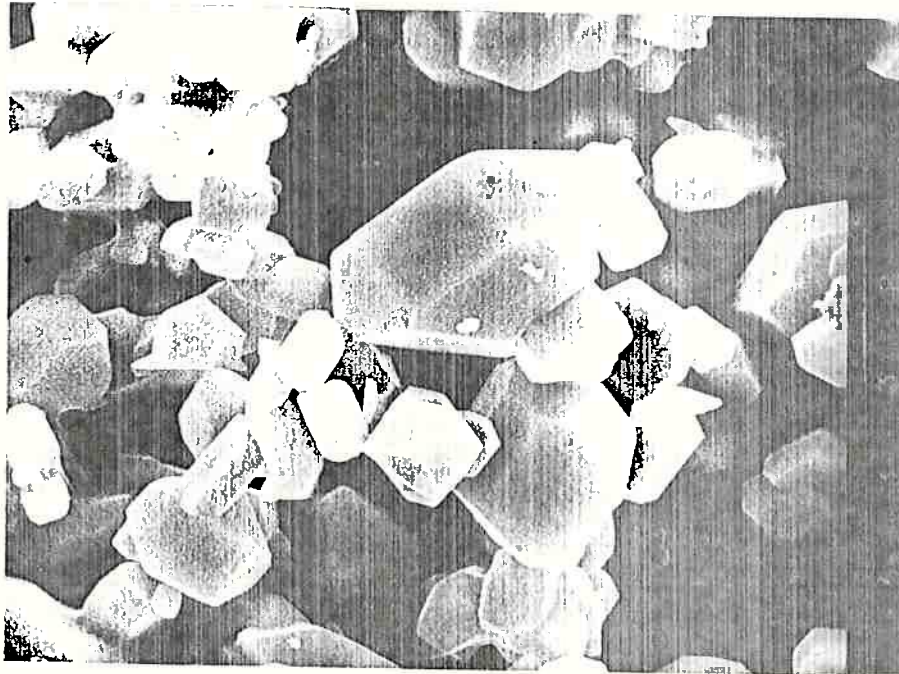


FIGURA 14: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-1, fração A-2. Aumento de 5000 vezes.

por forsterita. Nesses resíduos, a fluorapatita é o principal componente. Essa situação pode ser visualizada através do exame das amostras por microscopia. A figura 15 mostra fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1, fração A-2, com aumento de 180 vezes. Podem ser vistos cristais de fluorapatita dentro do vidro. Aparece também, na figura, um grande cristal de fluorapatita que não chegou a fundir. É clara a diferença de tamanho entre este cristal e os demais. A figura 16 mostra fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1 L com aumento de 180 vezes, onde aparece também um cristal de fluorapatita que não chegou a fundir. A comparação entre esta figura e a figura 15 permite observar a maior quantidade de cristais presentes na amostra 22-1 L, a qual foi resfriada ao ar. A figura 17 mostra fotomicrografias (microscópio petrográfico) de um detalhe da amostra 22-1 L, com aumento de 720 vezes. Além de um cristal grande de fluorapatita que não chegou a fundir, nota-se uma partícula de vidro que contém grande quantidade de cristais, um deles em posição tal que permite verificar a forma hexagonal de sua seção basal (parte esquerda da foto). O resíduo insolúvel em ácido cítrico da amostra 22-1 L foi examinado por microscópio eletrônico de varredura. As figuras 18 e 19 apresentam fotomicrografias desses resíduos, com aumentos de 1600 vezes e de 5000 vezes, respectivamente. Conforme se observa, há grande quantidade de cristais pequenos de fluorapatita. Apresenta particular interesse a presença de orifícios na parte central de suas seções basais. A única citação encontrada pelo autor sobre a presença desses orifícios é fornecida por Young (24). Segundo esse pesquisador, os orifícios originam-se do ataque do cristal de apatita por ácido fraco, o qual age sobre uma região de instabilidade desse cristal, paralela ao "eixo c" do mesmo.

b - Amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 0,7. —

As amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 0,7 apresentam, co

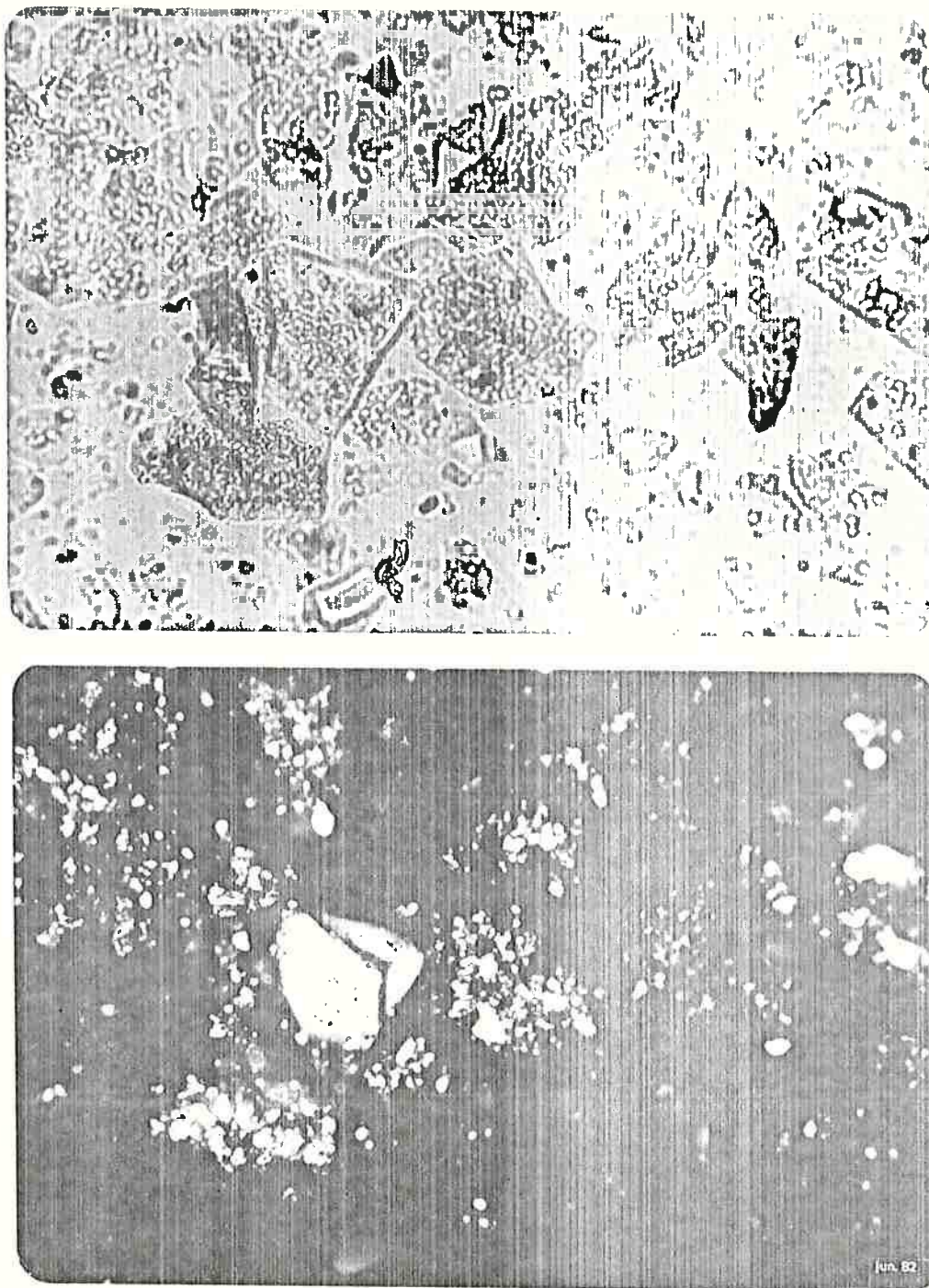


FIGURA 15: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1, fração A-2. Aumento de 180 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior). Índice de refração do meio de imersão: 1,62.

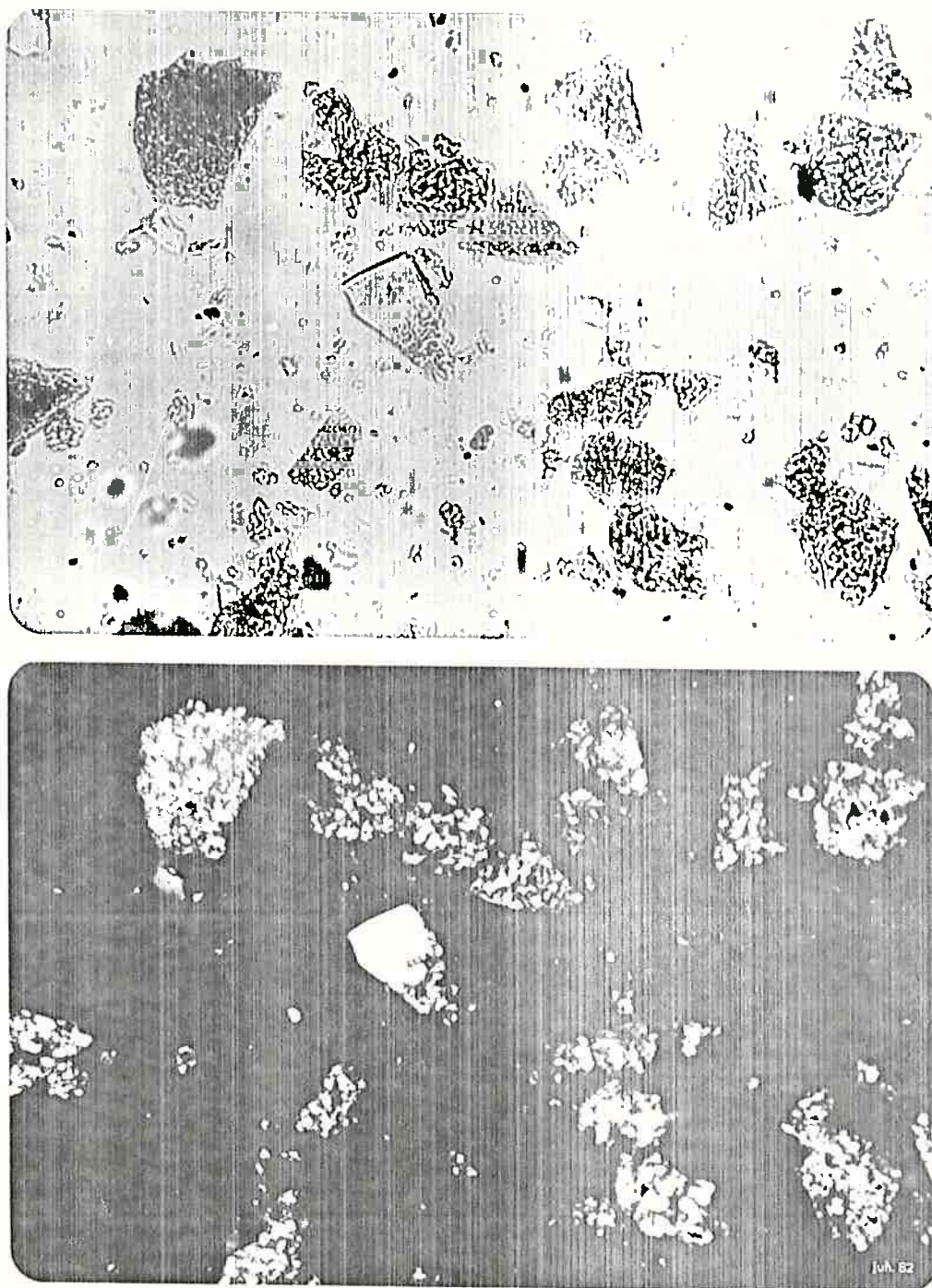


FIGURA 16: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1 L. Aumento de 180 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior). Índice de refração do meio de imersão: 1,62.

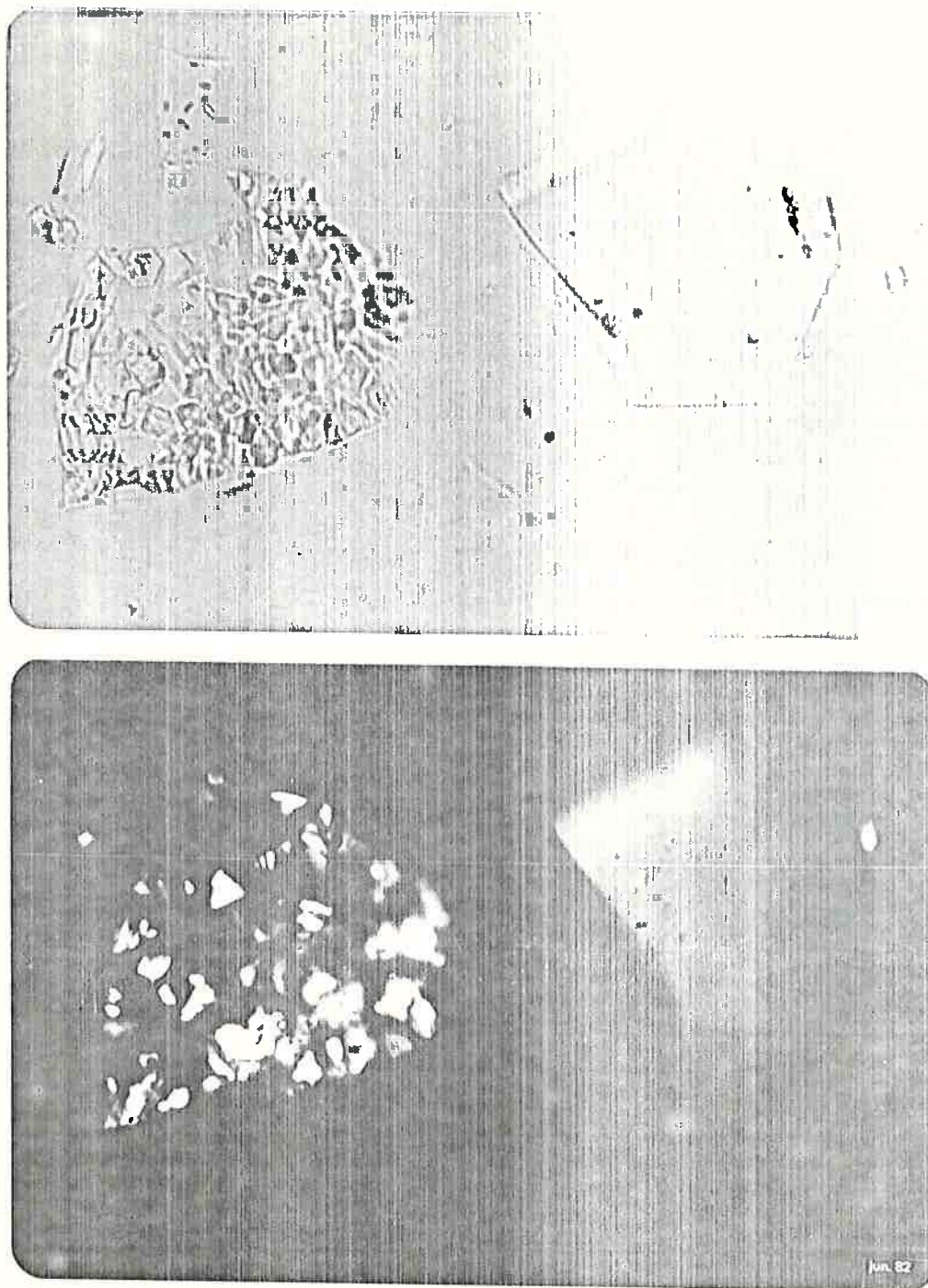


FIGURA 17: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-1 L (detalhe). Aumento de 720 vezes. Nicóis paralelos (foto superior) e cruzados (foto inferior). Líquido com índice de refração 1,62.

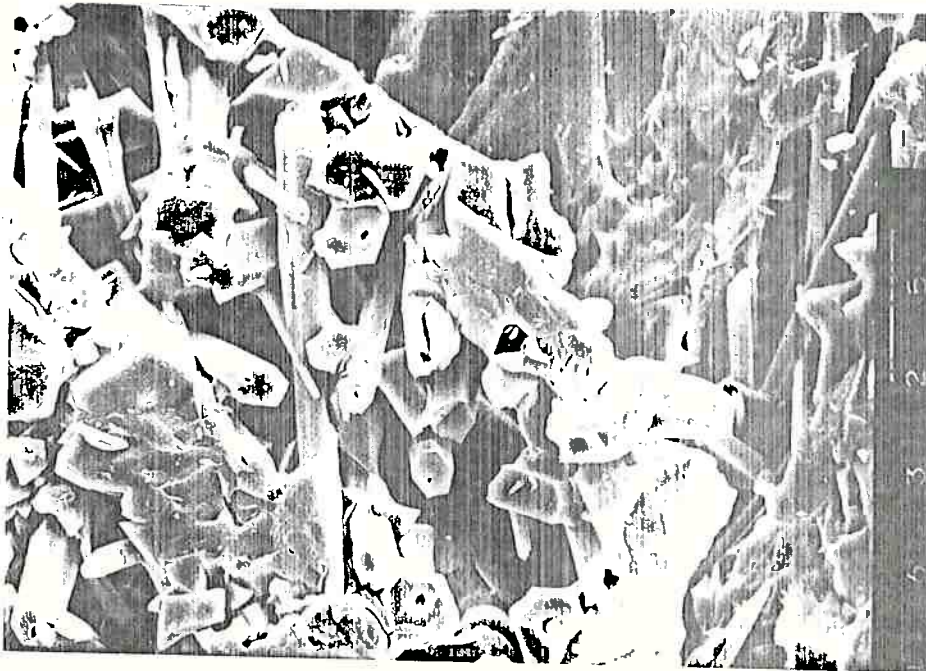


FIGURA 18: Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-1 L. Aumento de 1600 vezes.

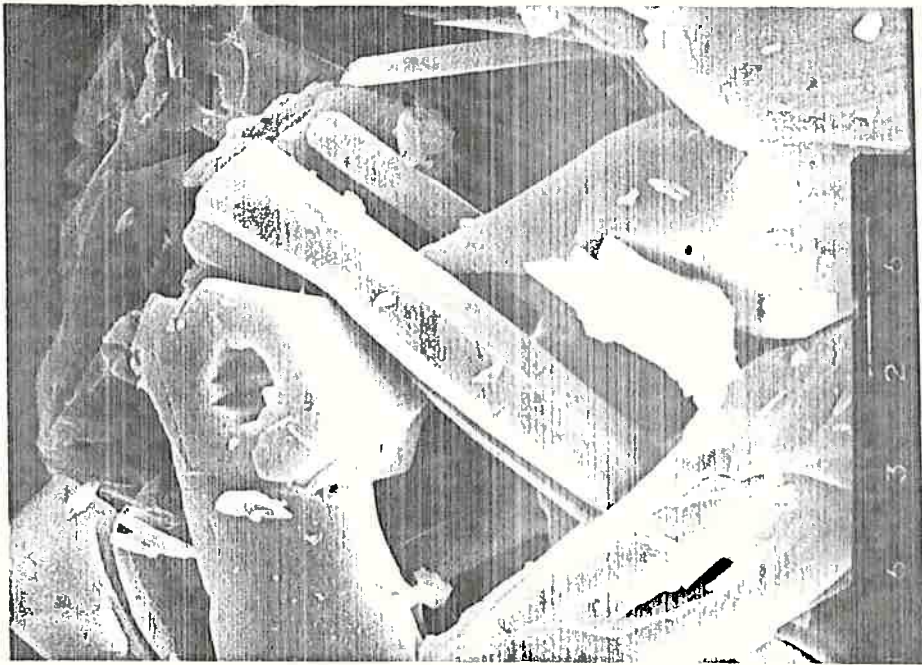


FIGURA 19; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-1 L. Aumento de 5000 vezes.

mo características comuns, as seguintes:

- a solubilidade depende da velocidade de resfriamento dos produtos, mas em grau menor do que o observado para as demais amostras;
- os produtos, ao serem solubilizados por solução de ácido cítrico, apresentam o fenômeno de turvação, mencionado no item 5.2.1.

As razões para a ocorrência desses fatos são discutidas a seguir.

De acordo com a tabela 6, observa-se que, ao contrário das amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4, há menos tendência à ocorrência de cristalização. Os resíduos insolúveis em ácido cítrico das amostras 16-3 L e 18-3 L mostram-se amorfos, quando examinados por difração de raios-X.

A figura 20 apresenta uma fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3, fração A-2, com aumento de 180 vezes; a amostra é essencialmente vítrea. A figura 21 apresenta uma fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3 L, com aumento de 180 vezes. Nota-se que a amostra resfriada ao ar apresenta-se menos transparente, indicando que há transformações na estrutura do produto com o resfriamento lento, ainda que o mesmo continue amorfo. A figura 22 é um detalhe da figura 21 (aumento de 720 vezes), onde pode ser notada a existência de pequenas partículas esféricas dentro de uma partícula vítrea.

O resíduo insolúvel em ácido cítrico da amostra 16-3 L foi examinado através de microscópio eletrônico de varredura. A figura 23 apresenta uma fotomicrografia desse resíduo, com aumento de 5000 vezes. Nota-se a presença de grande quantidade de partículas com tamanho variando entre 0,2 e 0,8 μm . As partículas que entraram em suspensão durante a extração da amostra com ácido cítrico, causando turvação da solução, foram deixadas sedimentar



FIGURA 20: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3, fração A-2. Aumento de 180 vezes. Líquido com índice de refração 1,48.

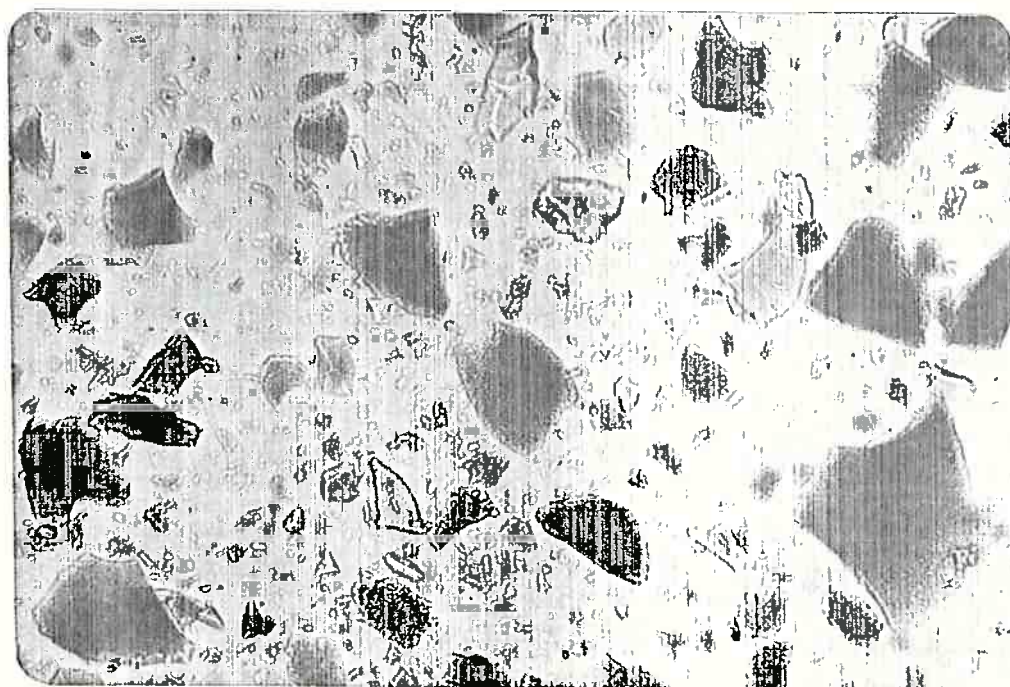


FIGURA 21: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3 l. Aumento de 180 vezes. Líquido com índice de refração 1,62.

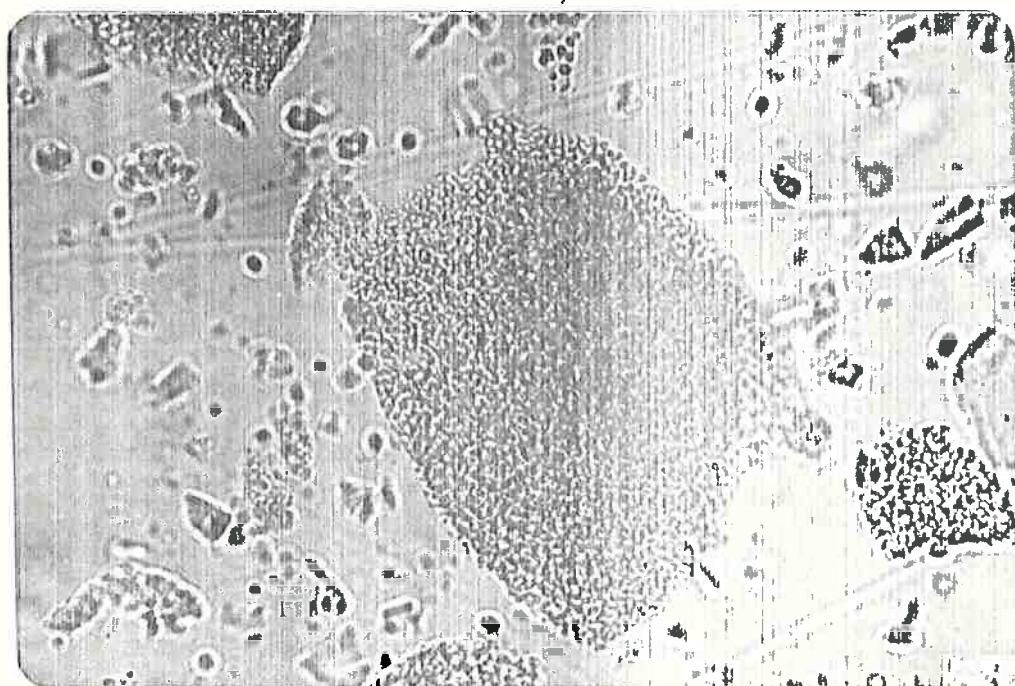


FIGURA 22: Fotomicrografia (microscópio petrográfico) da amostra 16-3 I. (detalhe). Aumento de 720 vezes. Líquido com índice de refração 1,62.

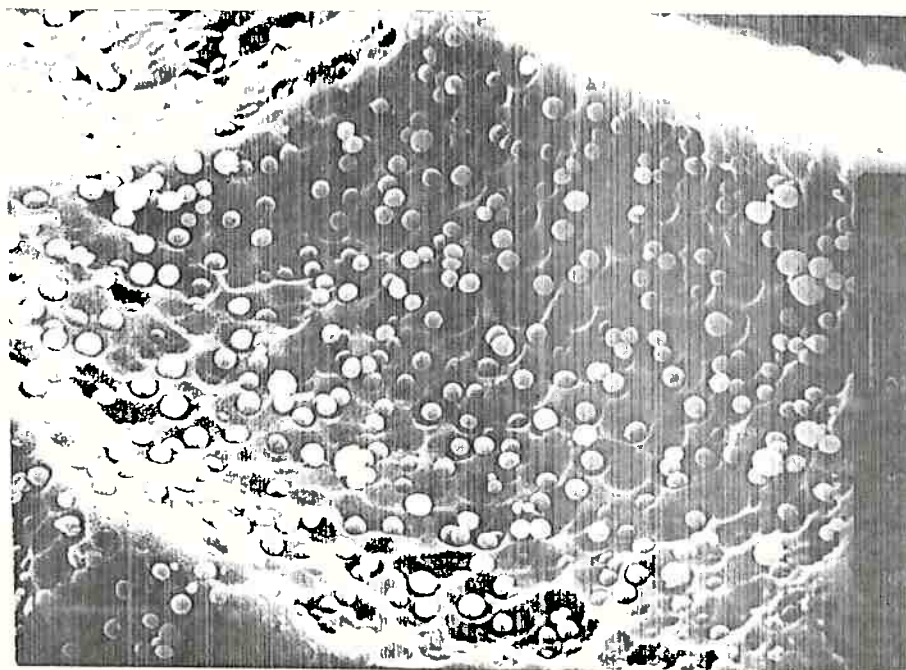


FIGURA 23; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 16-3 B. Aumento de 5000 vezes.

e separadas da solução. O exame dessas partículas por difração de raios-X indicou serem vítreas. A figura 24 apresenta uma fotomicrografia dessas partículas por microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 5000 vezes. Observa-se que são os grãos presentes no vidro que entram em suspensão e, devido ao seu pequeno tamanho, passam através do papel filtro (ver item 5.2.1). Através de análise por microsonda eletrônica de raios-X, observou-se que esses grãos são compostos principalmente por silício, com pequenas quantidades de alumínio. Este fato parece estar em concordância com o que afirmam Ando et alii (17), isto é:

- a sílica apresenta-se no vidro sob a forma de íons polissilicato, com cerca de 4 meros;
- o alumínio pode substituir o silício na cadeia de polissilicato;
- quando o termofosfato magnésiano fundido contém grande quantidade de SiO_2 , o íon polissilicato torna-se longo demais, causando diminuição na velocidade de dissolução do vidro.

Porém, além disso, com o resfriamento lento do produto, esses íons parecem agrupar-se na forma das partículas. Este fato não encontra descrição na literatura consultada.

Esse mesmo fenômeno ocorre em amostras com 18% de P_2O_5 . A figura 25 apresenta uma fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel em ácido cítrico da amostra 18-3 L, com aumento de 5000 vezes. Nota-se a presença de grãos com aspecto e tamanho similares aos grãos presentes na amostra 16-3 L (figura 23). Porém, mesmo quando é feito o resfriamento com água, a amostra pode conter esses grãos. A figura 26 mostra uma fotomicrografia, por microscópio eletrônico de varredura, do resíduo insolúvel da amostra 18-3 fração A-2, com aumento de 15000 vezes, onde aparecem grãos com cerca de 0,07 μm de diâme-

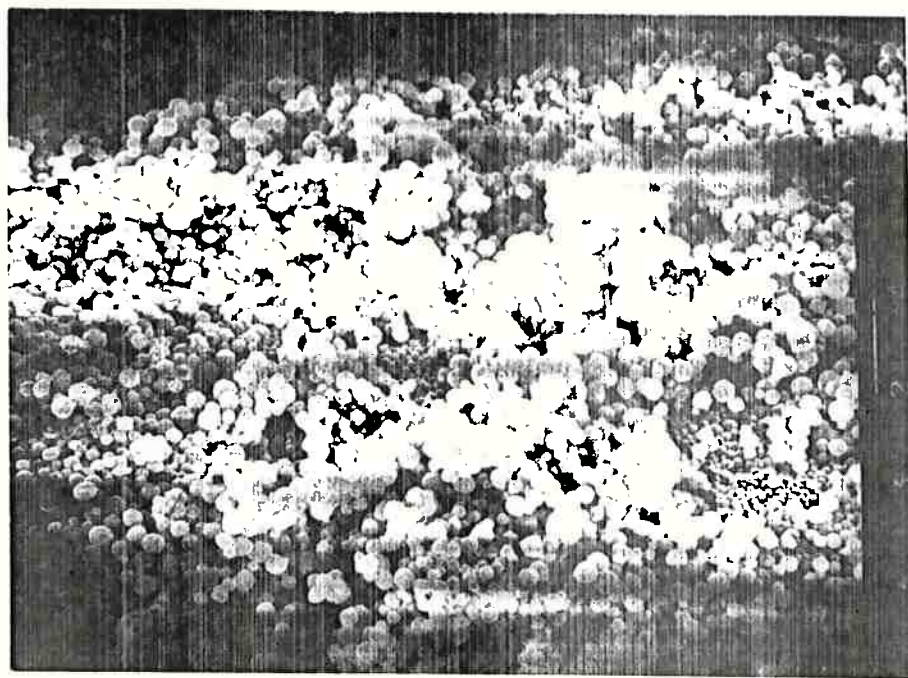


FIGURA 24; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) de partículas pasantes em papel filtro, na solubilização em ácido cítrico da amostra 16-3 L. Aumento de 5000 vezes.

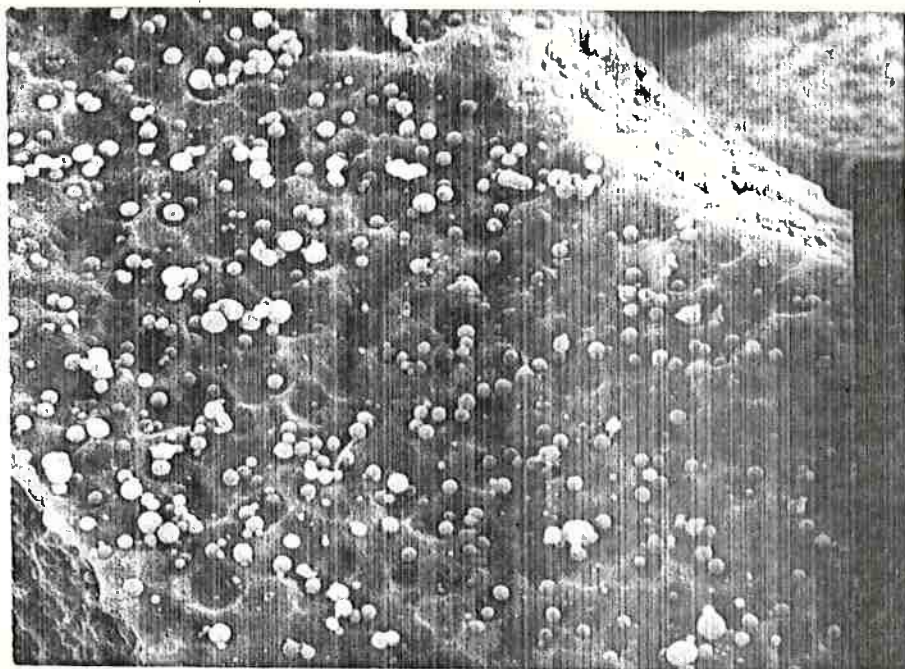


FIGURA 25; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-3 L. Aumento de 5000 vezes.

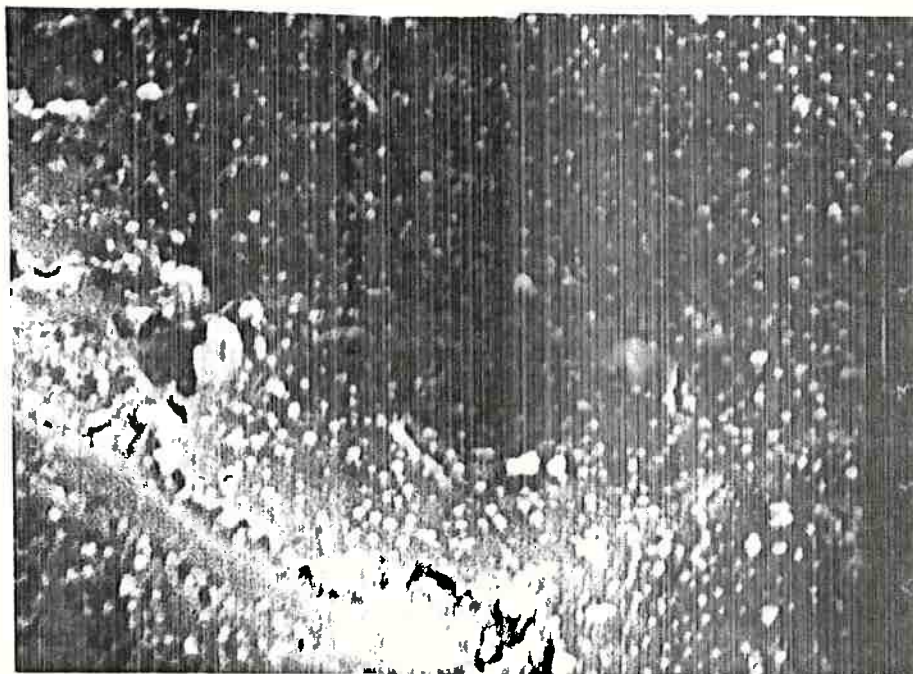


FIGURA 26; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 18-3, fração A-2. Aumento de 15000 vezes.

tro. Assim, aparentemente, as partículas esféricas presentes nessas amostras crescem em tamanho quando o resfriamento é efetuado de forma mais lenta.

Para concentrações maiores de P_2O_5 , os produtos resfriados ao ar apresentam resíduos insolúveis em ácido cítrico constituídos por fluorapatita, além de vidro (ver tabela 6). A figura 27 apresenta fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-3 L, com aumentos de 180 e 450 vezes respectivamente, mostrando a presença de cristais aciculados dentro de partículas de vidro. Ao contrário do que ocorre com a amostra 22-1 L (ver figuras 16 e 17), neste caso a cristalização parece seguir certa orientação. O formato dos cristais de apatita presentes na amostra 22-3 L, bem como a existência de orientação no crescimento dos cristais, pode ser observado na figura 28, a qual apresenta uma fotomicrografia do resíduo insolúvel dessa amostra, obtida por microscópio eletrônico de varredura (aumento de 5000 vezes). A comparação entre a figura 28 e as figuras 18 e 19 permite concluir que, além de haver cristalização de fluorapatita de forma orientada, os cristais presentes na amostra 22-3 L são mal formados e menores que aqueles presentes na amostra 22-1 L. A figura 28 mostra também a presença de partículas esféricas com cerca de 0,2 a 0,4 μm de diâmetro.

5.3 - Fusão das misturas - segunda etapa

Na segunda etapa dos testes de fusão estudou-se o efeito da variação na temperatura de processamento de algumas das misturas relacionadas na tabela 2 sobre a solubilidade dos produtos em ácido cítrico.

Assim, as misturas que resultam em produtos com solubilidade maior que 95%, com base nos resultados apresentados na tabela 4 para a fração A-2 (a qual é representativa de produtos obtidos industrialmente), foram fundidas a uma temperatura superior em

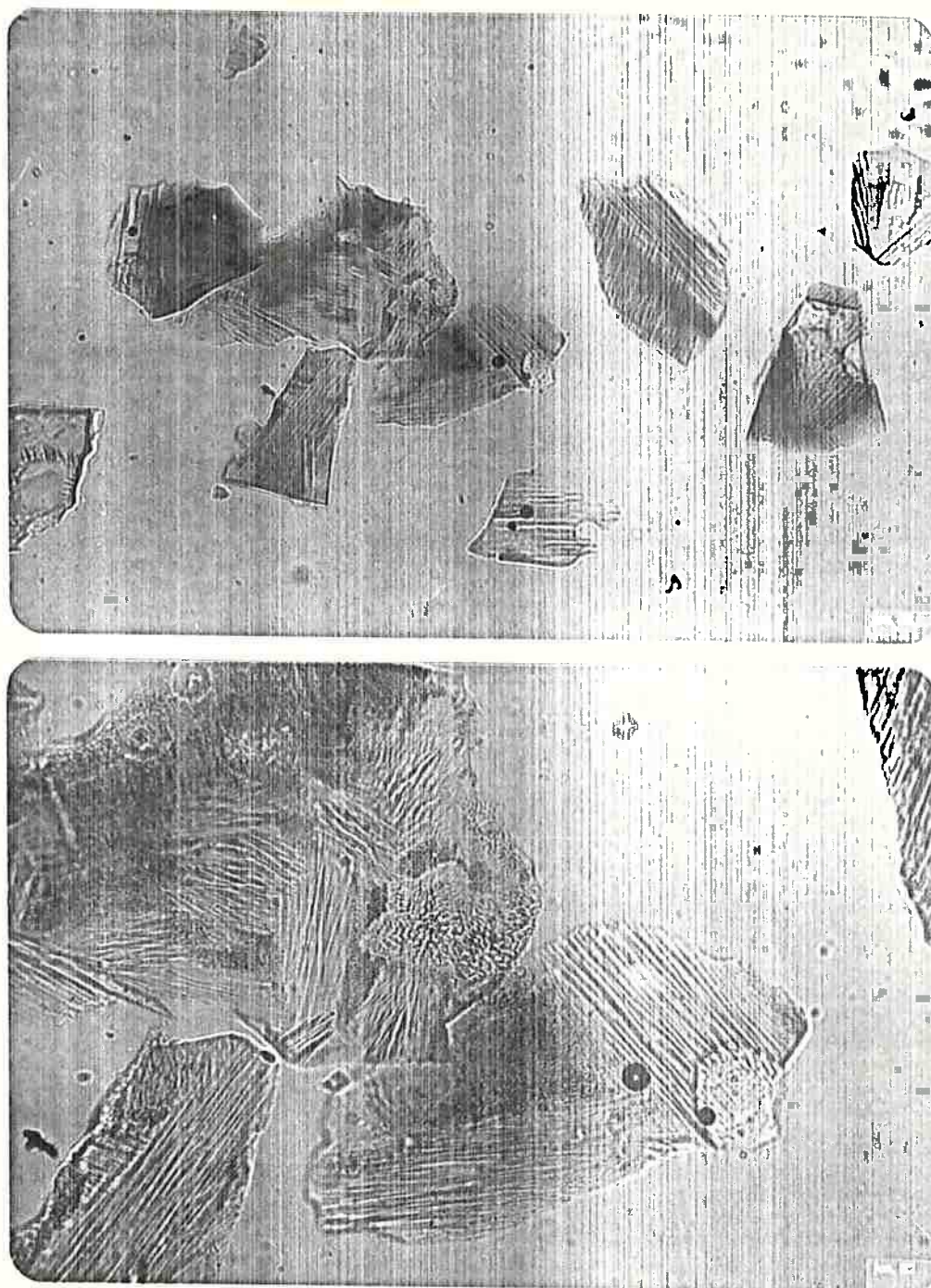


FIGURA 27: Fotomicrografias (microscópio petrográfico) da amostra 22-3 l. Aumento de 180 vezes (foto superior) e 450 vezes (foto inferior). Líquido com índice de refração 1,62.

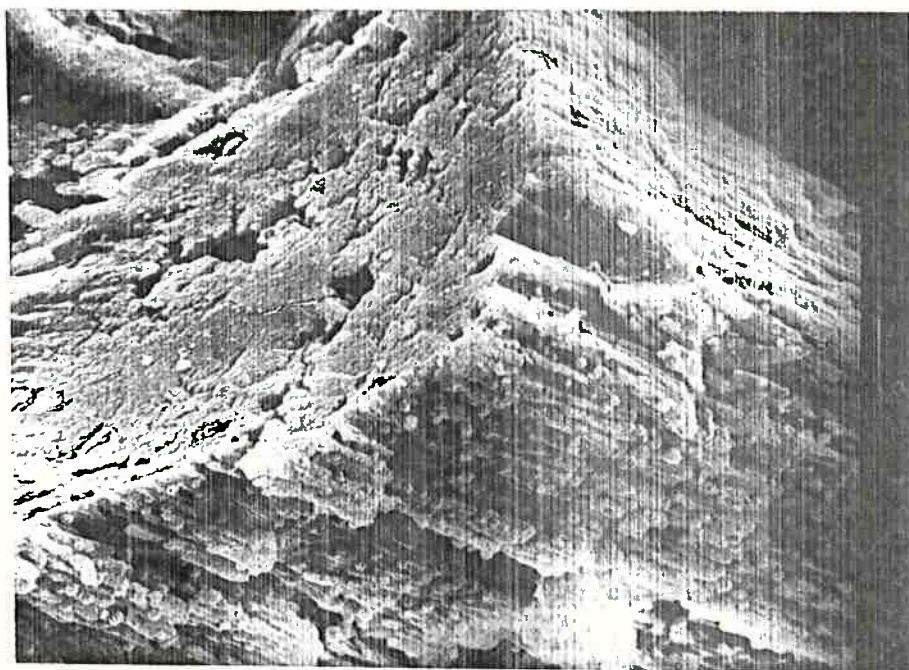


FIGURA 28; Fotomicrografia (microscópio eletrônico de varredura) do resíduo insolúvel da amostra 22-3 L. Aumento de 5000 vezes.

50°C a TF. Foram selecionadas as amostras 16-2, 18-1, 18-2, 20-2 e 20-3.

Por outro lado, as misturas com alta concentração de P_2O_5 , isto é, 22-1, 22-2 e 22-3, as quais apresentam os menores valores para solubilidade em ácido cítrico, foram fundidas a uma temperatura superior em 150°C a TF.

Após a fusão e resfriamento com água, foi separada de cada amostra a fração com grãos menores que 2 mm. Os produtos, após serem secados e moídos até passar em malha de 0,149 mm (ABNT 100), foram enviados para determinação do teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico.

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos.

Conforme se observa, a amostra 18-1, ao ser processada a TF + 50°C, apresentou-se demasiadamente viscosa, não sendo possível seu escoamento do cadinho, ao ser retirada do forno. Este fato está em concordância com a observação mencionada em 5.2.1, de que amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4 apresentam maior dificuldade em fluir que as demais.

A amostra 18-2 apresenta solubilidade maior que 95%, mesmo quando processada a TF + 50°C. A pouca sensibilidade da solubilidade desta amostra em relação à variação na temperatura de processamento representa importante vantagem na operação de um forno industrial, onde variações na temperatura podem ocorrer com frequência. O mesmo pode ser dito com respeito à amostra 20-3, embora para esta amostra a solubilidade apresente valor ligeiramente menor.

A fusão das misturas 22-1 e 22-2 a TF + 150°C resulta em produtos com solubilidade de 95% e 96% respectivamente, indicando ser possível a obtenção de produtos com alto teor de P_2O_5 e alta solubilidade, desde que o processamento ocorra a temperatura mais alta que o valor usual (TF + 100°C). No entanto, nota-se

TABELA 7 - Resultados dos testes de fusão da segunda etapa (1).

Amostra (frações A-2)	TF (°C)	Temperatura de processamento											
		TF + 50°C			TF + 100°C			TF + 150°C					
		PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)	PS (%)	PS/PT (%)
16-2	1195	14,7	92	15,5	97	-	-	-	-	-	-	-	-
18-1	1220	(2)	-	18,0	100	-	-	-	-	-	-	-	-
18-2	1215	17,3	96	17,6	98	-	-	-	-	-	-	-	-
20-2	1205	17,5	87	19,2	96	-	-	-	-	-	-	-	-
20-3	1260	18,9	94	19,2	96	-	-	-	-	-	-	-	-
22-1	1230	-	-	17,7	80	20,9	95	-	-	-	-	-	-
22-2	1200	-	-	17,6	80	21,1	96	-	-	-	-	-	-
22-3	1250	-	-	17,9	81	19,5	89	-	-	-	-	-	-

(1) PS = teor de P₂O₅ solúvel;

PT = teor de P₂O₅ total calculado;

PS/PT = solubilidade.

(2) - a amostra não escoou do cadinho

que a solubilidade dessas amostras é muito sensível à variação da temperatura de processamento, pois para elevação de 50°C nesta, a solubilidade varia de 80% para 95%. Este fato representa um fator desfavorável para o processamento industrial, uma vez que pequenas variações na temperatura de operação do forno causam variações significativas na qualidade do produto.

6 - RESUMO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Este capítulo traz o resumo dos resultados apresentados no capítulo 5, bem como as conclusões do trabalho.

6.1 - Resumo dos resultados

Uma vez que os resultados diferem em função do valor da razão molar MgO/SiO_2 nas amostras estudadas neste capítulo, eles estão agrupados para cada um dos tres valores assumidos para essa variável.

a) Amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4.

A razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,4 foi obtida, no presente estudo, através da utilização de apenas duas matérias-primas, isto é, concentrado fosfático e serpentinito, na preparação das misturas.

As amostras apresentam, quando fundidas, maior dificuldade em fluir que as demais. Esta característica pode ser explicada em razão da tendência para ocorrer cristalização durante o resfriamento do produto a partir do estado fundido. O processo rápido de formação de cristais aumenta a viscosidade do líquido. A tendência à ocorrência de cristalização atinge importância fundamental para amostras com alto teor de fósforo (por exemplo, 22% de P_2O_5). Neste caso, mesmo quando o produto é resfriado com água, é observada a presença de grande quantidade de cristais de fluorapatita, o que resulta em produtos com baixa solubilidade, em comparação aos demais. Somente através da fusão a temperaturas superiores àquelas normalmente recomendadas e com o resfriamento do produto com água é possível obter termofosfato com alta solubilidade (cerca de 95%). No entanto, esta situação não é observada quando o produto contém 16% de P_2O_5 ; neste

caso, mesmo com o resfriamento lento, e fluorapatita não se cristaliza, mas, sim, forsterita, o que significa que o fósforo ainda está disponível como nutriente vegetal.

b) Amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 1,0.

Os produtos nos quais a razão molar MgO/SiO_2 assume o valor 1,0, preparados através da utilização de fonte de sílica nas misturas, apresentam menor tendência à ocorrência de cristalização que aqueles nos quais essa variável vale 1,4. Produtos contendo até 18% de P_2O_5 e alta solubilidade podem ser obtidos, mesmo quando a fusão é efetuada a temperatura inferior àquela normalmente utilizada, ou quando o resfriamento é efetuado de forma lenta (ao ar). Essa menor sensibilidade da solubilidade dos produtos em relação a variações na temperatura de processamento e na velocidade de resfriamento significa vantagens em termos de operação do processo em unidade industrial, onde tais variações normalmente ocorrem. Produtos com 20 e 22% de P_2O_5 apresentam tendência maior à cristalização de fluorapatita, sendo mais sensíveis a variações nas condições de processamento.

c) Amostras com razão molar MgO/SiO_2 igual a 0,7.

A diminuição da razão molar MgO/SiO_2 de 1,0 para 0,7, obtida através da utilização de fonte de sílica nas misturas, traz, como vantagem, a menor variação da solubilidade dos produtos como função de variações na temperatura de operação do forno e na velocidade de resfriamento dos mesmos. Por outro lado, a temperatura de fluidificação das misturas sofre aumento considerável, não sendo notado aumento na solubilidade dos produtos.

Os produtos com razão molar MgO/SiO_2 igual a 0,7 parecem estar "saturados em sílica", uma vez que, para todos os teores de fósforo estudados, há tendência à formação de partículas de SiO_2 a partir do material fundido, durante o resfriamento. Esses grãos aumentam de tamanho com a diminuição da velocidade de resfriamento.

6.2 - Conclusões

Através dos resultados apresentados e discutidos no capítulo 5 e resumidos no item 6.1 deste capítulo, é possível conhecer alguns dos aspectos básicos do processo de produção de termofosfato magnesiano fundido, os quais podem ser críticos, em função da composição química das matérias primas e do produto a ser obtido. Duas variáveis de processo tem influência direta sobre a qualidade do produto final:

- a) temperatura de operação do forno;
- b) velocidade de resfriamento do produto ao sair do forno.

A produção de termofosfato de baixo teor, ou seja, com cerca de 16% de P_2O_5 , não apresenta problemas quanto a esses aspectos, uma vez que variações na temperatura de operação do forno tem efeito pequeno sobre a solubilidade do fósforo no produto. Além disso, o forno pode operar a temperatura relativamente mais baixa, representando economia de energia. Quanto ao resfriamento do produto, este pode ser efetuado por simples contato com água, pois a tendência para formação de cristais de fluorapatita é pequena, não havendo, praticamente, influência da razão molar MgO/SiO_2 .

A medida em que o teor de P_2O_5 no produto aumenta, torna-se maior a tendência à ocorrência de cristalização de fluorapatita no produto. Este fato implica na necessidade de haver controle eficaz sobre a temperatura de operação do forno e sobre a operação de resfriamento do produto. Esta última deve ser feita através de jatos de água que causem a formação de grãos pequenos. No caso de produto com 22% de P_2O_5 , a diferença entre a temperatura de operação do forno e a temperatura de fluidificação da mistura de matérias primas deve ser maior que o valor normalmente adotado (100°C). No presente trabalho a fusão à temperatura de

150°C acima da temperatura de fluidificação foi suficiente para a obtenção de produtos com solubilidade entre 89 e 96%. Este fato implica em maior consumo de energia pelo processo, compensado pela maior concentração de fósforo no fertilizante produzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SILVA, G.A. Produção nacional de fertilizantes em 1976. Rev. Bras. Eng. Quím., 1(3):9-16, 1977.
- 2 - ESTEBAN, F.F.S. Beneficiamento de rochas fosfatadas nacionais. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 1ª, Brasília, D.F., 1979. Anais. Rio de Janeiro, IBRAFOS, 1979. 248 p.
- 3 - CONSELHO de Desenvolvimento Econômico. Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola. Rio de Janeiro. IBGE, 1974. 55 p.
- 4 - SILVA Jr., A.F. Rochas fosfáticas brasileiras. In: TECNOLOGIA de fertilizantes fosfatados. São Paulo, IPT/CEFER 1980. p. 31-52 (pub. Esp. IPT nº 9).
- 5 - FINEP. Grupo de Fertilizantes. Programa de pesquisas e desenvolvimento de fertilizantes no Brasil. São Paulo, ANDA, 1975. 77 p.
- 6 - MENDONÇA DE BARROS, J.R. et alii. Perfil técnico econômico do setor de fertilizantes. São Paulo, IPT/CEFER, 1980. 87 p. (Pub. Esp. IPT nº 6).
- 7 - BRUNO, M.A.C. Estudo do comportamento de uma rocha fosfata da brasileira (Araxá, MG) na produção de ácido fosfórico via úmida - escala de laboratório (Dissertação apresentada na Escola Politécnica da USP para obtenção de título de mestre) São Paulo, 1979. 108 p.
- 8 - SHELDRIK, W.F. & STIER, H. World phosphate survey - background papers. World Bank, 1979. p. 222-224.

- 9 - GUARDANI, R. Produção de termofosfatos. In: TECNOLOGIA de fertilizantes fosfatados. São Paulo, IPT/CEFER, 1980. p. 75-93. (Pub. Esp. nº 9).
- 10- BROSHEER, J.C. & HIGNETT, T.P. Development of processes for production of fused tricalcium phosphate. Muscle Shoals, TVA, 1953. (Chem. Eng. Rep. nº 7) 143 p.
- 11- WALTHALL, J.H. & BRIDGER, G.L. Fertilizer by fusion of rock phosphate with olivine. Ind. Eng. Chem., 35 (7): 774-777, 1943.
- 12- MOULTON, R.W. Phosphate fertilizers by olivine-phosphate fusion. Chem. Eng. Prog., 43 (4): 163-164, 1947.
- 13- _____. Electric furnace fertilizer: Ca-Mg-phosphate. Chem. Eng., 56(7): 102-104, Jul. 1949.
- 14- ANDO, J. Studies on fused calcium magnesium phosphate fertilizer. Tokyo, Chuo University, 1959. 36 p. (Report of the Faculty of Engineering).
- 15- FUSED Magnesium Phosphate Manufacturers Association. Informação prestada ao autor. Tokyo, 1980.
- 16- FUSED magnesium Phosphate - technical information. Tokyo, Hinode Kagaku Kogyo Kaisha, Ltd., s.d. 4 p.
- 17- ANDO, J. et alii. Structure and solubility of fused magnesium phosphate. In: ANNUAL SEMINAR OF NIPPON KAGAKU KAI, 14., Tokyo, 1961.
- 18- CAULÈRE, S. & HÉNIM, S. The chlorite and serpentine minerals. In: MACKENZIE, R.C. ed. The differential thermal investigation of clays. London, Mineralogical Society, 1957. p. 207-230.

- 19- BRUNO, M.A.C. Caracterização básica e tecnológica de rochas fosfatadas. In: TECNOLOGIA de fertilizantes fosfatados. São Paulo, IPT/CEFER, 1980. p. 53-74. (Pub. Esp. nº 9, Pub. IPT nº 1167).
- 20- GREMILLION, L.R. & LEHR, J.R. Characterization of phosphate rock sample from Catalão, Brazil. Muscle Shoals, TVA. s.d. 9 p.
- 21- GUARDANI, R. Training program on fertilizer production - report to IDB. Tokyo, Chuo University, 1980.
- 22- BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria nº 031 de 08 de junho de 1982. Diário Oficial da União, 14 de junho de 1982. Seção I p. 10763-10797.
- 23- MCCONNELL, D. Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien Springer-Verlag, 1973. 111 p.
- 24- YOUNG, R.A. Large effects from small structural differences in apatite. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2nd, Boston, 1980. Proceedings. Paris, IMPHOS, 1980. p. 73-88.