

MILTON CAMPOS

CONTRIBUIÇÃO AO
ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO
DA

APATITA DE ARAXÁ

Trabalho apresentado como Tese de
Concurso para a Cátedra de Química-
Física e Eletroquímica da E. E. U. M. G.

BELO HORIZONTE, MG

1963

A minha esposa e filhos

A P R E S E N T A Ç Ã O

Com o presente trabalho estamos nos candidatando à cátedra de Química-Física e Eletroquímica da Escola de Engenharia da U.M.G., anteriormente ocupada pelo Prof. Francisco de Assis Barcellos Corrêa Junior, nosso estimado mestre a quem prestamos as devidas homenagens.

O assunto aqui tratado está ligado ao trabalho que apresentamos no ano passado para o concurso de Docência Livre da mesma cátedra. Fazemos aqui uma introdução ao estudo físico-químico da rocha apatitífera de Araxá. Não é um estudo completo mas esperamos ter contribuído de algum modo para estudos futuros.

Primeiramente damos uma breve notícia sobre a história da rocha apatitífera de Araxá e alguns dados informativos sobre a jazida ali existente. A seguir fazemos um estudo sobre a compo

sição química uma parte do qual não pudemos terminar. Logo depois fazemos um estudo sôbre a solubilidade da rocha de Araxá sendo êste o assunto que, prôpriamente, motivou êste trabalho. Na parte final fazemos certas considerações sôbre alguns dos processos industriais para o aproveitamento da rocha de Araxá.

Embora talvez não aparente, êste trabalho exigiu grande esforço de nossa parte e o que foi realizado, embora não seja muito, se deve ao espírito de equipe que há nesta Escola e à cooperação da CAMIG, Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais, Cia. Siderúrgica Mannesmann e Magnesita S/A.

Consignamos aqui nossos agradecimentos a todos aqueles que cooperam conosco em todos os sentidos, deixando de citá-los nominalmente porque a relação seria muito extensa.

No presente trabalho as designações: Apatita de Araxá, Rocha Fosfática de Araxá e Rocha Apatitífera de Araxá, são equivalentes.

INTRODUÇÃO

A primeira comunicação a respeito da ocorrência de rocha fosfática em Araxá foi feita em 1942 pelo Eng.º Mário da Silva Pinto, então diretor do Laboratório de Produção Mineral (23, pg.83), nos seguintes termos: "Apatitito de Araxá, Minas Gerais = Remetida pelo Instituto Agrônomico de Campinas, foi estudada no L.P.M. uma rocha apatítica com 34% de P_2O_5 . Esta nova ocorrência merece uma prospecção sistemática para a verificação da existência de reservas de material fosfatado, no caso afirmativo, tratar-se-á de uma jazida de grande importância econômica pela posição geográfica e qualidade de minério."

De acôrdo com (16, pg.19) a pesquisa da jazida de Araxá foi iniciada em 1946, com base no mapa geológico do Estado de Minas Gerais, feito por Djalma Guimarães e Otávio Barbosa, em 1934. O Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais constatando o grande volume da jazida de rocha apatítifera requereu a pesquisa de lavra em nome do Estado de Minas Gerais (requerimentos 3510 de 4.6.1946 e 4411 de 19.6.1946).

Transcrevemos a seguir algumas informações sôbre a importante jazida de Araxá (18, pg.15 e 16).

"De acôrdo com os perfis de sondagem, o Dr. Iphigênio Soares Coelho, avaliou a reserva de minério do se-

guinte modo:

- 1) Tonelagem de minério com teor acima de 12% e abaixo de 22% de P_2O_5 e Fe_2O_3 acima 15% 49.251.375
- 2) Tonelagem de minério com teor de P_2O_5 superior a 22% e Fe_2O_3 entre 8 e 15% 42.589.550"

"... o exame ao microscópio permitiu identificar os seguintes componentes minerais: apatita, magnetita, flo-gopita, baritina, calcita. Uma boa parte de magnetita foi limonitizada e este hidróxido de ferro está impregnando a apatita." "A textura da rocha fosfática é variável, devido a condições locais em que se processou a cristalização da apatita: ora a massa cristalina é formada pelos prismas de apatita, com dimensão máxima da ordem de milímetro, ora é granular, formada de microcristais, e concrecionária. A calcita, quase sempre presente, constitui um cimento entre os cristais de apatita. Na zona sul, onde decresce o teor em apatita e aumenta o de piroclorita, êsse mineral ocorre em cristais prismáticos perfeitos e incolores, tendo por vêzes uma terminação piramidal." "A rocha tem coloração creme e branca, com pequenas manchas ou pontuações negras de magnetita; não raro tem estrutura brechiforme, e neste caso podem se encontrar fragmentos e blocos angulares de calcário cinzento, mergulhados na massa de apatita."

Num trabalho anterior (16, pg.28) D. Guimarães já havia afirmado: "A textura microscópica da rocha fosfática é granular (estampa 2-B) e os minerais constituintes são: apatita ou carbo-apatita, magnetita limonitizada, biotita e baritina, como mineral acessório." "A apatita ocorre em granulos ou cristais xenoblásticos, com birrefringência má

xima (0,006 a 0,007) acima daquela habitual; também aparece em vênulos, do (estampa 3-A) mesmo modo que a baritina."

O Prof. L. Menicucci Sobrinho interpretando os resultados de um certo número de análises químicas da rocha apatitífera de Araxá (22) conclui pela possível existência de carbo-apatita além da fluorapatita para um certo grupo e à presença de apenas esta última variedade para um outro grupo. As conclusões desse ilustre professor foram baseadas na composição a qual foi calculada a partir dos dados das análises químicas.

Jayme B. de Araujo e Cassio M. Pinto (2, pg.19) foram os primeiros a apresentar um trabalho sobre o aproveitamento da rocha apatitífera de Araxá, tendo demonstrado a sua inviabilidade na fabricação de superfosfato, do ponto de vista econômico, em virtude do alto teor de Fe_2O_3 (~ 12%) e da presença de $CaCO_3$ (~ 7%) que acarretariam um aumento do consumo de H_2SO_4 sem compensação financeira. Esses autores recomendam como possível a utilização do material de Araxá na fabricação de fosfato tipo Renânia e fosfato desfluorizado: processo do forno de cuba (Tennessee Valley Authority) ou por calcinação em forno rotativo (caso fosse resolvido o problema do beneficiamento da rocha de Araxá). Indicam ainda, esses autores, a possibilidade de serem empregadas rochas potássicas como fundentes alcalinos, o que seria de grande interesse pois aliado ao fósforo teríamos o potássio, isto, como mencionaram aqueles autores, no caso de se localizarem reservas de rochas potássicas em região acessível.

Tendo assim uma visão panorâmica do assunto pertinente à rocha apatitífera de Araxá e a grande importância dos fertilizantes fosfatados no desenvolvimento do nos

so país, resolvemos também fazer uma contribuição ao estudo da rocha de Araxá e apesar do nosso grande esforço reconhecemos que isto não representa mais do que um "quantum" muito modesto, por sinal.

Nesta introdução citamos os trabalhos mais divulgados sobre a rocha apatitífera de Araxá na parte que nos interessava. Naturalmente os interessados no assunto poderão a eles recorrer para obterem as informações suplementares.

Há muito que fazer ainda nesse setor e a leitura de tais trabalhos juntamente com o que se tem publicado em outros países sobre materiais semelhantes, fornecerá, certamente, sugestões de grande valor para aqueles que estiverem interessados em prestar sua contribuição a tão relevante problema.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Desde o início das pesquisas da jazida de Araxá tem sido feitas análises químicas das amostras da rocha apatitífera lá existente.

A sua composição é muito variável, como já mencionado anteriormente, e não seria cabível reproduzirmos aqui todas essas análises. No entanto, damos a seguir um quadro contendo algumas análises gentilmente cedidas pela Diretoria do Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais.

Amostras	1	2	3	4	5	6
Ano	1947	1948	1950	1954	1956	1954
H ₂ O	2,40	1,17	2,00	0,058	0,10	} 2,40
CO ₂	3,04	2,31	n. d.	1,784	1,40	
BaO	5,25	3,68	5,49	2,286	4,74	6,31
SiO ₂	0,58	5,56	0,57	0,55	0,88	0,64
Fe ₂ O ₃	13,30	8,27	3,91	14,53	1,81	4,31
MnO	1,44	0,54	1,47	0,179	0,12	1,22
TiO ₂	0,12	0,34	traços	0,016	traços	n. d.
Al ₂ O ₃	1,80	1,12	3,09	0,311	4,64	1,52
MgO	0,40	traços	0,45	0,088	0,26	n. d.
CaO	39,00	43,40	45,74	42,637	47,23	45,08
P ₂ O ₅	29,27	30,77	32,80	33,117	34,43	32,61
F	2,40	2,75	2,61	3,603	2,85	2,60
O ₂	1,01	1,12	-	1,517	1,20	n. d.
SO ₃	2,70	1,92	2,86	n. d.	2,47	3,27

Quadro CQ-1

Analistas:

- 1 e 5 - Maurício Guimarães
- 2 - José Marcelino de Oliveira
- 3 - Flávio Gonçalves
- 4 - Fernando Peixoto
- 6 - Média de 6 amostras analisadas na Alemanha

Verifica-se que as relações $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$ são as seguintes:

Amostras	1	2	3	4	5	6
$\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$	1,35	1,39	1,39	1,30	1,38	1,38
$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F}$	12,19	11,18	12,57	9,19	12,08	12,54

Quadro CQ-2

Aquelas relações na fluorapatita pura são $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,285$ e $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F} = 11,05$. Dos resultados do quadro acima verifica-se que, com excessão das amostras 2 e 4, aproximadamente 90% de apatita é constituída de fluorapatita. A inexistência de fluorita foi plenamente comprovada não só pelo microscópio como pelos diagramas de raios-X de várias amostras, tendo, no entanto, sido constatada a presença de quartzo, magnetita, baritina, goetita e apatita, considerando-se esta como uma mistura de fluorapatita e hidroxi ou/e carboapatita. Que se trata de uma apatita mista parece não haver dúvida, pelas seguintes razões:

1.^a) Como acima mencionado, a análise química de várias amostras fornece dados indicativos.

2.^a) Conforme dissemos na Introdução, "a apatita ocorre em grânulos ou cristais xenoblásticos com birrefrin

gência máxima (0,006 a 0,007) acima daquela habitual." Na realidade a fluorapatita de pegmatitos, como por exemplo a de Alagôa de Monteiro, Paraíba, apresenta uma birrefringência máxima mais baixa (0,005). Podemos assim supor que não se trata de fluorapatita pura. A fim de verificar qual a outra variedade de apatita existente além da fluorapatita, resolvemos fazer um estudo do assunto utilizando os seguintes métodos: termogravimetria, difração de raios X (câmara de Guinier) e espectrografia infra vermelha.

TERMOGRAVIMETRIA

Fizemos as análises termogravimétricas com uma balança, tipo Chevenard, marca Sadamel, modelo TP.

Na fig. CG-1 damos as curvas termogravimétricas obtidas:

Curva 1 = Rocha apatitífera de Araxá. Notamos constante perda de peso até a máxima temperatura atingida (940 °C). Há uma queda brusca entre 180 a 280 °C, uma inflexão a cerca de 630 °C e outra a 940 °C. A amostra permaneceu acima desta temperatura cerca de hora e meia. A perda de peso foi aproximadamente 3%. A quantidade utilizada foi 300mg.

Curva 2 = Fluorapatita de Monteiro - É uma curva normal que não apresenta qualquer perda de peso. Massa utilizada: 300mg.

Curva 3 = Goetita - Queda brusca entre 200 e 270 °C correspondente à perda de H₂O. Massa usada: 73mg de goetita e 227mg de quartzo.

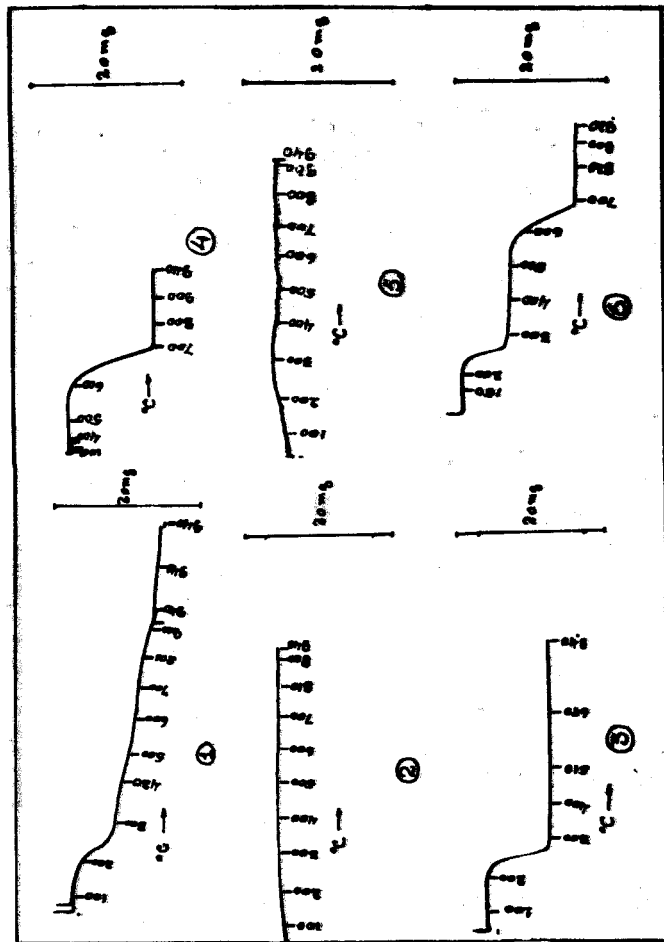


Fig. 60-1

Curva 4 = Calcita - Queda brusca entre 600 e 700°C correspondente à perda de CO_2 . Massa utilizada: 30mg de calcita mais 270mg quartzo.

Curva 5 = Baritina - Não se nota perda de peso. Aliás há uma pequena elevação a partir de 100°C mas não investigamos a causa. Massa utilizada: 300mg.

Curva 6 = Mistura de fluorapatita (Monteiro), goetita, calcita e baritina, nas proporções em que esses minerais parecem estar na rocha apatitífera correspondente à curva 1. Chamaremos de rocha de Araxá "sintética".

Discussão:

Percebe-se claramente na curva 1 a existência de goetita. Apesar de conter calcita(?), não se percebe a queda brusca a ela devida, entre 600 e 700°C. Talvez tenha sido mascarada por outro material que ganhe peso continuamente acima de 300°C. Observando-se bem, verifica-se uma pequena inflexão na região entre 600 e 700°C, a cerca de 630°C.

Importante é a deflexão que se nota a 940°C. De acordo com (27) as apatitas carbonatadas (o autor prefere usar esta designação em vez de carboapatita), livres de calcita, apresentam um ponto de inflexão a 840°C na curva termogravimétrica.

Um fato nos parece estranho é que a rocha de Araxá (curva 1) contém calcita(?) mas não se nota a queda termogravimétrica tão característica deste mineral (curva 4) embora haja uma pequena deflexão a 630°C. Já na amostra "sintética" nota-se isto claramente. O que parece haver é uma adição de curvas termogravimétricas naquela região (580-600°C) de modo que a resultante é a que aparece na

curva 1.

O que é importante notar na curva 6 é que não aparece a inflexão em $\sim 840^{\circ}\text{C}$ o qual talvez seja devido à carboapatita, embora L. Visse registre 840°C para o ponto de inflexão.

Cumpre observar também que a curva termogravimétrica da hidroxiapatita tem o aspecto de perda contínua e lenta até 920°C e não apresenta qualquer inflexão. Isto conduziu à conclusão de que a fórmula química da hidroxiapatita é realmente $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_8$, isto é, há grupos OH livres (água de constituição), o que foi plenamente confirmado com espectrografia de infra-vermelho (31, pg. 950, 954).

Infelizmente não conseguimos, a tempo, uma amostra de hidroxiapatita natural para estudar mas é notada a presença de um componente de queda contínua e lenta na curva termogravimétrica da rocha de Araxá, o que leva a supor a existência de hidroxiapatita.

Não é de nosso conhecimento qualquer trabalho publicado que comprove a existência de carbo ou hidroxiapatita na rocha de Araxá. Tem havido conjecturas apenas. Este nosso estudo termogravimétrico lança luz sobre o assunto e continuamos nossas pesquisas em termogravimetria de apatitas a fim de conseguirmos resultados mais concludentes.

De acordo com a nossa experiência e contactos com o grupo de Geologia do Instituto de Pesquisas Radioativas, temos verificado que a composição da rocha de Araxá varia muito conforme a localização de uma dada amostra.

Assim é que algumas amostras provenientes de zonas que sofreram intemperismo, apesar de desprenderem CO_2 quando tratadas com HCl, não contêm calcita, ou outro carbonato comum. O teste clássico usando HCl 1:15, a frio, de-

monstrou não haver CaCO_3 no mesmo material utilizado na termogravimetria.

A separação por líquido pesado (bromofórmio) conduziu a uma fração leve representando menos de 1% do material tratado. Ainda nesta fração o exame ao microscópio revelou uma frequência muito baixa de cristais de carbonato.

Um estudo cuidadoso ao microscópio do material utilizado na termogravimetria revelou, categoricamente, a presença abundante de colofânia que, como se sabe, é uma designação geral dada a uma espécie criptocristalina de carbonato-hidroxil-fluorapatita. Tratada com HCl ou HNO_3 a carbonato-apatita se dissolve com suave efervescência (13, pag.885)

Diagrama de raios-X (Câmara de Guinier)

Como se pode ver pelas fichas de difração de raios-X (ASTM) reproduzidas nas figuras CQ-2, CQ-3 e CQ-4, os

2321 d 3-0733	2.81	2.71	1.84	3.44	$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$					
3-0736	100	60	60	80	CALCIUM FLUORIDE PHOSPHATE			FLUORAPATITE		
Rad. Fe	λ	Filter	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl		
Dia. 114.6	Cut off	Coll.	3.44	80	002	1.61	5	133		
I/I ₁ VISUAL		d corr. abs.?	3.07	80	180	1.54	5	240		
Ref. D. McCONNELL, Am. Min. 22 981 (1937)			2.81	100	121	1.52	5	331		
			2.78	40	112	1.50	10	124		
			2.71	60	300	1.47	20	502		
Sys. HEXAGONAL		S.G. $\text{C}_{6h}^2 - \text{P}_6_3/\text{m}$	2.63	30	202	1.46	10	304		
$a = 9.36$	$b =$	$c = 6.88^A$	2.53	5	301	1.45	10	233		
α	β	γ	2.30	5	122	1.43	10	151		
Ref. B		Z 2	2.26	20	130					
			2.14	10	131					
$d = 1.630-1.643$	$n = 1.638$	Sign -	2.06	10	113					
XV D 3.18	mp 1680°	Color COLORLESS	2.00	5	203					
Ref. Wn, c.c.			1.94	40	222					
SAMPLE FROM FARADAY TR., ONTARIO			1.89	10	132					
D GIVEN IN LITERATURE AS 3.16-3.22			1.84	60	123					
n_D GIVEN IN LITERATURE AS 6.85			1.80	30	231					
			1.77	30	140					
			1.75	30	400					
			1.72	30	004					
			1.64	10	232					

valores de d são praticamente iguais notando-se, contudo, certas variações nas intensidades das linhas para os três tipos de apatita em consideração.

9-432

d	2.81	2.78	2.72	8.17	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$		$\frac{1}{2}(\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ ★						
I/L	100	60	60	11	BASIC CALCIUM PHOSPHATE		(HYDROXYLAPATITE)						
Rad. CuK α	1.5405		Filter	Dia. 114.6mm		d Å	I/L	hkl	d Å	I/L	hkl		
Cut off	50		1/1	PHOTOMETER ^a		(GUINIER CAMERA)		8.17	11	100	2.040	1	400
Ref.	DEWOLFF, TECHN. PHYS. DIENST, DELFT, HOLLAND					5.26	5	101	2.000	5	203		
						4.72	3	110	1.943	30	222		
						4.07	9	200	1.890	15	312		
						3.88	9	111	1.871	5	320		
Sys. Hexagonal	S.G.		A		C	3.51	1	201	1.841	40	213		
a	b	c	α	β	γ	3.44	40	002	1.806	20	321		
Ref. Irid.	Z 2		Dx 3.16			3.17	11	102	1.780	11	410		
						3.08	17	210	1.754	15	402,303		
ϵ	n_{α}	n_{β}	n_{γ}	Color	Sign	2.814	100	211	1.723	20	004,411		
UV	D	3.08	mp			2.778	60	112	1.684	3	104		
Ref.						2.720	60	300	1.644	9	322,223		
						2.631	25	202	1.611	7	313		
						2.588	5	301	1.587	3	501,204		
						2.296	7	212	1.542	5	420		
						2.262	20	310	1.530	5	331		
						2.228	1	221	1.503	9	214,421		
						2.148	9	311	1.474	11	502		
						2.134	3	302	1.465	3	510		
						2.085	7	113					

^a I/L₁ ARE PEAK VALUES FROM A PATTERN WHICH SHOWS SLIGHT BROADENING OF PRISM REFLECTIONS. SAMPLE OBTAINED FOLLOWING THE PROCEDURE INDICATED BY HODGE C.S., IND. ENG. CHEM. ANAL. ED. 10 156 (1938).

REPLACES 3-0747, 1-1008

CQ-3

d	2.82	2.71	3.44	4.08	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2$						
I/L	100	90	80	30	CALCIUM CARBONATE PHOSPHATE						
Rad. CuK α	1.5418		Filter N1	Dia. 11.97		d Å	I/L	hkl	d Å	I/L	hkl
Cut off	50		Cell	1/1		4.08	30		1.88	70	
Ref.	FRISCH AND FRODEL, J. UROLOGY 22 No. 6, 242-251 (1927)			d corr. sh. ?		3.90	30		1.80	40	
						3.44	80		1.77	40	
						3.18	10		1.75	40	
						3.08	80		1.64	80	
Sys. Hexagonal	S.G.		A		C	2.82	100				
a	b	c	α	β	γ	2.71	90				
Ref. Irid.	Z 2		Dx 3.16			2.62	90				
						2.52	10				
ϵ	n_{α}	n_{β}	n_{γ}	Color	Sign	2.35	60				
UV	D					2.14	10				
Ref.						2.08	10				
						2.00	10				
						1.92	70				
						1.89	30				

A COMPLEX CARBONATED CALCIUM PHOSPHATE. (INDEX VARIABLE, USUALLY 1.88-1.89; ISOTROPIC)

CQ-4

Podemos obter uma resolução maior e um fundo menos intenso para exposições longas, utilizando a câmara de Guinier (20, pg. 217), (25, pg. 201-204). Neste trabalho empregamos uma câmara de Guinier fabricada pela "Siemens-Reiniger" segundo projeto de T. von Wolff. Esta câmara possui monocromatizador de cristal curvado (quartzo), ajustável. Consegue-se uma completa resolução dos dupletes $K\alpha_1 \alpha_2$ a $2\theta = 30^\circ$ com imagens muito nítidas das raias de difração justamente nessa região, que é a mais interessante para as análises qualitativas e quantitativas pelo método do pó, o que nos favorece porquanto as principais raias da apatita se apresentam entre 30° e 40° .

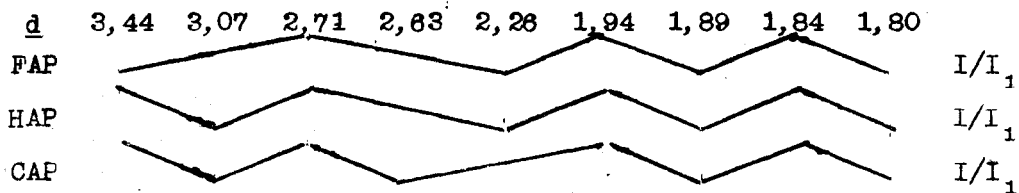
Para evitar a interferência das raias devidas à goetita e baritina utilizamos amostras de rocha apatitífera separadas por líquidos pesados. Damos na fig. CQ-5 os dados obtidos e outras indicações necessárias.

d	2,81	2,71	1,815	4,08									
$1/\lambda_1$	100	90	90	90	ROCHA APATITÍFERA DE ARAXÁ, Mg.								
Red Co $K\alpha_1$	$\lambda = 1,78890$	Filt. não Dir. F7, 8 mm		Câm. Guinier (Wolff)		d	A	$1/\lambda$	hkl	d	A	$1/\lambda$	hkl
	$1/\lambda_1$ visual					4,08	20	200	1,846	80	212		
						3,99	20	111	1,508	40	321		
						3,47	70	002	1,776	40	410		
						3,19	20	102	1,781	40	402,303		
						2,98	20	210	1,781	80	004,308		
						2,61	100	211	1,845	90	322,228		
						2,70	40	112	1,803	20	221		
						2,71	90	200	1,474	40	214,421		
						2,84	20	202	1,486	20	202		
						2,826	20	201	1,486	20	202		
						2,298	20	212	1,211	10			
						2,227	80	210					
						2,146	20	211					
						2,089	20	112					
						2,048	20	400					
						2,010	20	202					
						1,944	70	222					
						1,892	40	212					

CQ-5

Discussão:

Examinando os valores de d e I/I_1 das fichas reproduzidas nas figs. CQ-2, CQ-3 e CQ-4 somos levados a concluir que utilizando diagramas de raio-X podemos distinguir aquelas apatitas entre si. Levando em conta que as pequenas diferenças entre os valores de d para as três apatitas são devidas a erros de medida e tomando como referência os valores de d da ficha da hidroxiapatita observamos o seguinte, para a variação das intensidades:



Observa-se que a raia 3,17 aparece apenas na hidroxi e carboapatita. Sua presença num diagrama de raios-X e o modo de variar as intensidades das raias constituiriam um meio de indicar a existência dessas apatitas na rocha de Araxá.

Isto seria muito simples se estivéssemos lidando com as apatitas puras e isoladas mas no caso de misturas, o problema seria diferente mas talvez tivesse solução.

O que realmente nos pareceu favorável foi a raia 3,17 para a constatação da existência de hidroxi ou carboapatita. Esta raia realmente aparece na fig. CQ-5 bem como em mais outros três diagramas de raios-X (Guinier) feitos para comprovação..

Apesar disto, achamos conveniente fazer um diagrama de raios-X (Guinier) de uma amostra da fluorapatita

de Monteiro, Pb. Na realidade fizemos 3 diagramas e reproduzimos na figura CQ-6 os dados obtidos. Verifica-se que a raia 3,17 está presente na fluorapatita embora não conste na ficha ASTM (fig. CQ-2).

d	3,81	3,71	1,884	4,08						
$1/I_1$	100	80	80	10	FLUORAPATITA					
Rad. Cu K α , $\lambda = 1,78880$ Filt. não Ele. 87,2 mm $1/I_1$ visual Can. Guinier (Wolff)					d Å	$1/I_1$	hkl	d Å	$1/I_1$	hkl
Cór: verde-claro					4,08	10	200	1,884	80	218
					3,87	10	111	1,788	40	321
					3,44	70	002	1,770	30	410
					3,17	90	102	1,748	30	402, 308
					3,07	80	210	1,718	40	004, 441
					2,81	100	211	1,687	30	322, 222
					2,77	80	112	1,682	10	321
					2,71	80	200	1,498	30	214, 421
					2,42	60	202	1,421	30	302
					2,17	-	211	1,448	30	
Amostra de Monteiro, Pt.					2,289	10	212	1,416	20	
					2,281	60	210	1,280	10	
					2,136	20	211			
					2,100	30	112			
					2,082	10	400			
					1,982	10	202			
1,924	70	202								
1,880	40	312								

CQ-6

Retirando do arquivo de fichas ASTM uma da fluorapatita que havia sido superada verificamos constar ali a raia 3,17 como a 3,16 o que é a mesma coisa.

Para facilitar a compreensão representamos na figura CQ-8 as raias e suas correspondentes intensidades - (de acôrdo com fig. CQ-5 e CQ-6), em que podemos fazer as comparações de modo válido pois se referem a diagramas de raios-X (Guinier) obtidos nas mesmas condições e pelos mesmos operadores.

2611 d 2-0844	2.78	2.69	2.93	4.04	(CaF)Ca ₄ (PO ₄) ₃	CaF ₂ ·3Ca ₃ (PO ₄) ₂			
I/I ₁ 2-0845	100	60	50	10	CALCIUM FLUORIDE PHOSPHATE	FLUOR APATITE			
Rad.	λ 1.541	Filter		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.		4.04	10		1.97	30	
I/I ₁		d corr. abs.?		3.87	10		1.93	50	
Ref.	ST. NARAY SZABO, Z. KRIST., 12, 390 (1930)			3.44	40		1.79	30	
				3.16	10		1.76	30	
				3.05	20		1.74	30	
Sys. HEXAGONAL		S.G. C _{6h}	C _{6h} /M						
a = 9.37	b =	c = 6.88	A	C 0.734					
α	β	γ	2 2						
Ref. B				2.78	100		1.71	30	
				2.69	60		1.63	10	
				2.61	40		1.60	10	
				2.52	10		1.53	20	
				2.29	10		1.50	20	
ε = 1.630-1.643	n _x β	1.638							
zv	D 3.16	mp	Color	2.24	40		1.47	30	
Ref. Wn	3.22		COLORLESS AND VARIOUS	2.13	10		1.45	40	
				2.06	10		1.48	30	
FROM CORNELL				1.99	10				
				1.93	40				

FIG. CQ-7

Como se pode observar, os resultados a que chegamos nos levam a concluir que não se pôde comprovar a existência de hidroxi ou/e carboapatita na rocha de Araxá, com a utilização dos diagramas de difração de raios-X. Mesmo empregando a câmara de Guinier para aumentar a resolução não se observa uma diferença notável entre os difratogramas da rocha de Araxá e da fluorapatita de Monteiro.

A fim de demonstrar a diferença entre os diagramas de raios-X pelo método convencional (Debye-Scherrer) e os obtidos com a câmara de Guinier damos na fig. CQ-9 uma reprodução dos mesmos diagramas e as indicações necessárias.

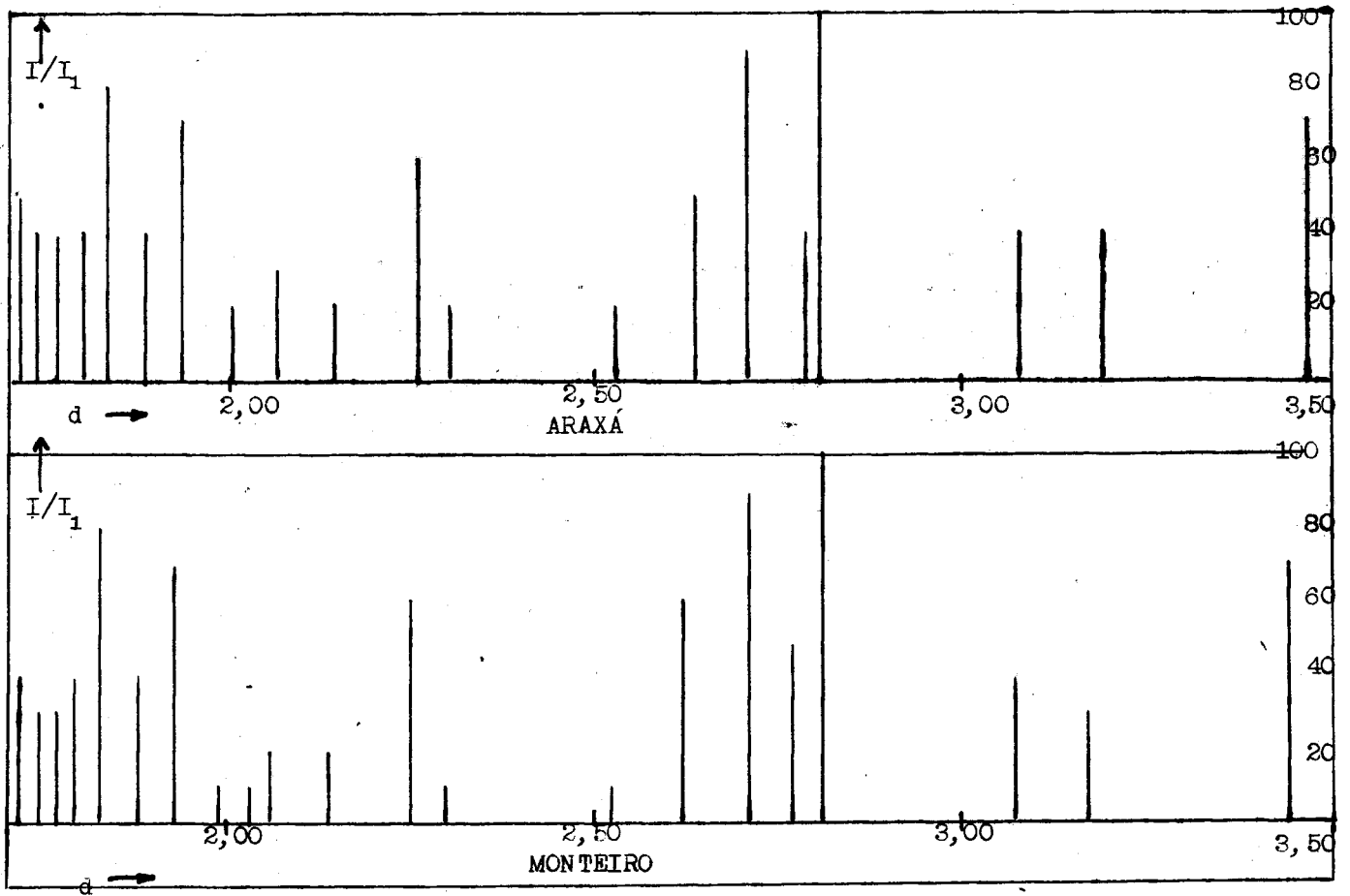
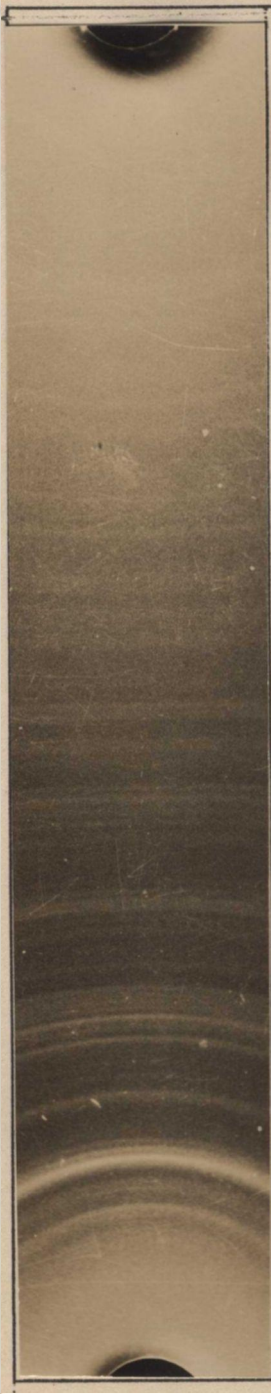


Fig. CQ-8



MONTIELLO (Letye-Scherrer) (x 2)

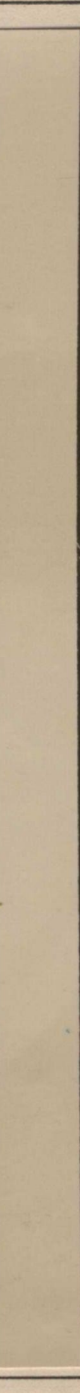
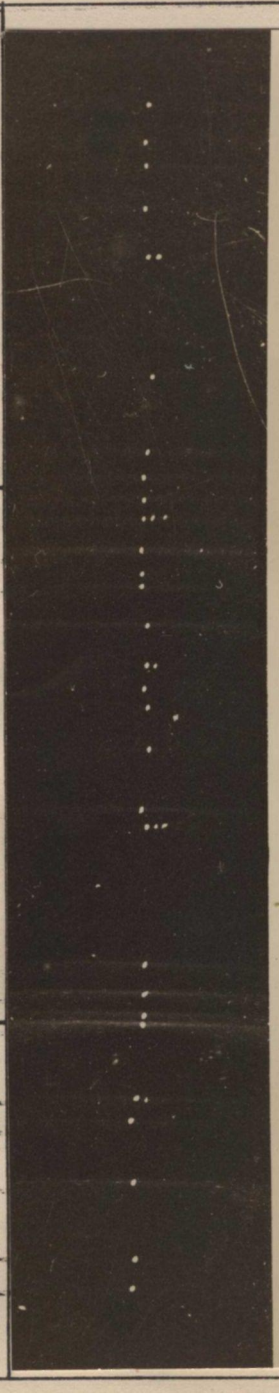
1,714
1,743
1,770
1,796
1,834
1,880
1,934

2,251

2,62
2,71
2,77
2,81
3,07
3,17
3,44
3,87
4,08

d

MONTIELLO (GUINIER)



ALAYA (GUINIER) (x 3)

Fig. 10-9

Cabe agora uma explicação por que empregamos a radiocristalografia para evidenciar presença de hidróxi ou carboapatita na rocha de Araxá. Realmente achamos possível porque R. Wallayes (34, pag.820) estudando as apatitas fosfocálcicas provou a existência de soluções sólidas de hidróxi e fluorapatita utilizando diagramas de raios X, câmara de Guinier.

Aquêle autor apresenta os difratogramas de hidróxiapatita e fluorapatita puras e também de uma mistura das duas. Nota-se perfeitamente que a raia de índice 211 para aquelas apatitas correspondem a d diferentes. Infelizmente Wallayes não dá os valores de d mas em compensação adicionou a cada amostra uma certa quantidade de NaCl como padrão e ficou demonstrado que a raia 200 do NaCl ($d = 2,821\text{A}$) coincide exatamente com a 211 da hidróxiapatita ($d = 2,814$, ver fig. CQ-3) o mesmo não acontecendo com a raia 211 da fluorapatita ($d = 2,81$, ver fig. CQ-2).

Possivelmente Wallayes utilizou uma câmara de Guinier de maior diâmetro que a que possuímos.

Assim sendo, ainda somos de opinião que a radiocristalografia seja ainda aplicável ao problema da rocha de Araxá, desde que se possua uma câmara de maior diâmetro e se consiga uma melhor separação dos minerais constituintes da rocha apatitífera de Araxá.

Como se sabe, podem ser feitas determinações quantitativas com os diagramas de raios-X e assim o estudo da composição da rocha apatitífera de Araxá seria uma aplicação muito interessante e constituiria uma excelente contribuição.

Ainda nesta oportunidade queremos declarar que

Esse era um dos nossos objetivos e poderíamos ter apresentado um trabalho neste particular, caso já estivesse funcionando a moderna unidade de difração e espectrografia de raios-X da Philips que foi importada pela Escola de Engenharia da U.M.G. há uns tres anos. Na verdade, desde agosto de 1961 já se encontrava no Brasil aquêlê equipamento - porém, devido a embaraços alfandegários, só recentemente chegou ao nosso laboratório de radiocristalografia. Estamos em meados de fevereiro de 1963, ocasião em que foi iniciada a montagem daquêlê aparelhamento não havendo tempo para realizarmos qualquer trabalho e consequente apresentação nesta contribuição. Na realidade esta parte de Composição Química, que talvez fosse mais bem designada por Composição Mineralógica, foi a última a ser preparada porque esperávamos contar, há mais de um ano, com aquela unidade da Philips a fim de apresentarmos um trabalho mais refinado.

ESPECTROGRAFIA DE INFRA-VERMELHO

De acôrdo com Romo (24) a identificação de carbonato-apatita e hidroxiapatita é facilmente feita com espectrografia de infra-vermelho. Realmente verifica-se nas curvas de absorção constantes do trabalho citado a presença do grupo OH^- a 3600 cm^{-1} e $\text{CO}_3^{=}$ a $1418, 1460$ e 875 cm^{-1} , além do PO_4^{-3} a 1045 e 1095 cm^{-1} .

A fim de podermos utilizar a espectrografia de infra-vermelho no caso da rocha de Araxá há a necessidade da separação dos outros minerais constituintes da rocha para evitar interferências. Esta é uma tarefa bem difícil que não pôde ser levada a têrmo porque a mistura dos minerais é muito íntima e além disso a granulação extremamente fina.

Foi tentada a separação magnética com um aparelho Franz e também separação por meio de líquidos "pesados" não se alcançando grandes resultados. Caso tivesse havido sucesso nessas separações tínhamos ainda certas dúvidas quanto à carbonato-apatita, se existente, ter ficado em certas frações desprezadas.

Queremos apenas deixar registrada a possibilidade de ser viável o método de espectrografia de infra-vermelho caso se venha a conseguir boa separação de tãda a fração de apatita na rocha de Araxá.

SOLUBILIDADE DA ROCHA FOSFÁTICA DE ARAXÁ

Do ponto de vista agronômico só interessam fertilizantes que possuam elementos necessários às plantas em forma assimilável. Não discutiremos o mecanismo de assimilação por ser um assunto bem complexo e não comportar aqui, apenas chamamos a atenção para o fato de que, além das condições mesológicas, há a considerar a espécie botânica e as propriedades físico-químicas do fertilizante.

Uma das propriedades mais importantes (senão for a mais importante) é a solubilidade. O modo de expressar a solubilidade para os fertilizantes tem variado através do tempo, sempre se procurando fazer com que o método usado no laboratório represente o que se passa no sistema planta-solo-fertilizante. Foi usado durante muito tempo o método de Petermann (citrate de amoneo) mas atualmente está sendo em pregado o método de Schleiniger (ácido cítrico a 2%).

Os primeiros resultados publicados sobre a solubilidade da rocha fosfática de Araxá são devidos a Jayme B. Araujo e Cassio Mendonça Pinto (2, pg.51). Damos no quadro seguinte uma parte dos resultados obtidos por esses au tores:

Procedência	% P ₂ O ₅		P ₂ O ₅ Ac. cit.	Granulação -mesh-
	Total	Ac. cit. 2%	P ₂ O ₅ total	
Gafsa Hyper Reno	28,75	13,01	45,2	300
Algeriano	26,55	9,09	34,2	300
Marroquino	33,80	10,78	31,9	300
Ipanema, SP	22,1	3,6	16,3	325
Serrote crist. SP	38,3	8,3	21,7	325
Serrote, amorfo, SP	37,9	7,8	20,6	325
Jacupiranga, SP	27,8	4,9	17,6	325
Alagôa-Monteiro, Pb	38,1	3,5	9,2	325
Araxá, cons. Mg	30,6	4,4	14,4	325
Araxá, terroso, Mg	19,3	3,9	20,2	325

Quadro S-1

Os resultados do quadro acima se referem apenas à 1ª extração de 1g do material para 100cm³ sol, ácido cítrico a 2%, agitação durante 30 minutos, filtração e dosagem do P₂O₅ no filtrado (método de Schleiniger).

Verifica-se que o índice de solubilidade varia com a procedência e, quando esta é a mesma, com o tipo.

Como se sabe, a solubilidade varia inversamente com a granulação, isto é, quanto menor esta, maior aquela. Catani e Nascimento (11) fizeram um estudo a este respeito com fosfatos da Flórida, Tunísia e Jacupiranga. Nas mesmas condições de ensaio, acima mencionadas, os resultados são os seguintes:

Procedência	P ₂ O ₅ Ac. cit. 2%		
	P ₂ O ₅ total		
	100-150 mesh	150-270 mesh	270 mesh
Flórida. E.E.U.U.	19,5	17,7	23,3
Tunísia, África	37,0	41,0	47,4
Jacupiranga	7,6	7,1	12,3

Quadro S-2

W. Ilchenko e D. Guimarães (18) estudaram a solubilidade da rocha fosfática de Araxá em função da granulação e seus resultados, para as mesmas condições acima, são:

Mesh	% P ₂ O ₅ Ácido cítrico 2%
60	3,71
100	4,09
200	4,87
250	4,65
325	4,65

Quadro S-3

É oportuno observar que esses autores não expressaram seus resultados em função do índice de solubilidade, como seria de boa norma, mas apenas se referem à percentagem de P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%. Estes dados levaram os autores a concluir que "... não vale a pena moer a apatita de Araxá abaixo de 200 mesh."

Nós também estudamos a variação da solubilidade da rocha fosfática de Araxá com a granulação. Como tínhamos um certo fim em mente, escolhemos uma amostra mais rica em apatita que, pulverizada pelos métodos correntes de preparação de amostra, conduziu à seguinte distribuição granulométrica:

mesh	%
40	50,2
100	13,7
150	8,4
200	11,2
250	12,8
325	2,2

Quadro S-4

A fim de determinar o índice de solubilidade, dosamos P_2O_5 total e solúvel em ácido cítrico, em cada fração granulométrica, pelo seguinte método (resumo): P_2O_5 total - Atacar 1g da rocha com HCl 1:1 a quente. Diluir com água destilada e filtrar (RI). Completar o volume para 250 ml com água destilada. Homogeneizar. A 25ml (pipetado), pH \approx 3, adicionar ~0,5g de EDTA para complexar os bivalentes e ácido cítrico suficiente para complexar os trivalentes. Adicionar algumas gotas de vermelho de metila e ~30ml de mistura magnesiânica. Levar à ebulição e mantê-la, adicionar 20ml NH_4OH conc., gota a gota, com agitação magnética intensa. Levar ao banho maria até sedimentação do precipitado cristalino de $MgNH_4PO_4 \cdot 2H_2O$ (cêrca de uma hora). Filtrar e lavar o precipitado em água amoniacal ~5%. Dissolver o precipitado com ~5ml sol. HCl ~ 1:10 a quente. Resfriar a solução, adicionar 100ml água destilada solução de EDTA M/20 em excesso e neutralizar com NH_4OH . Adicionar ~5ml de tampão (pH = 10) e 3 ou 4 gotas de solução indicadora de Eriocromo-T. Titular com solução padrão de Mg^{++} (0,1N) até vermelho.

P_2O_5 solúvel - em ácido cítrico a 2% - Adicionar 1g de rocha fosfática a 100ml de solução ácido cítrico a 2% e manter em agitação durante 30 minutos a 25°C. Filtrar, pipetar 20 ml e prosseguir do mesmo modo que para o P_2O_5 total a partir da adição de ~0,5 g de EDTA.

Mistura magnesiânica: 55g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 70g de NH_4Cl + NH_4CO_3 até 1 litro. Solução tampão pH = 10 (Diehl - Goetz) : 6,75g NH_4Cl + 57ml NH_4OH conc. + H_2O até 1 litro.

A fim de testar bem o método, preparamos uma so-

lução padrão de P_2O_5 contendo 2,88g de KH_2PO_4 (Sorensen) por 500ml. Fizemos várias determinações e o erro máximo foi 2%.

Dosamos também o CaO total e o solúvel em ácido cítrico para verificarmos se a relação CaO : P_2O_5 se mantinha constante. Damos no quadro seguinte os resultados:

Mesh	% P_2O_5		Índice Solub.
	total	ac. cit. 2%	
40	37,0	2,5	6,9
100	36,4	3,0	8,2
150	35,4	3,8	10,8
200	33,8	4,8	14,2
250	31,8	5,2	16,2
325	29,6	5,2	17,5

Mesh	% CaO		Índice solub.	CaO : P_2O_5	
	total	ac. cit. 2%		total	A. cit.
40	40,8	3,4	8,4	1,1	1,3
100	43,7	3,9	8,9	1,2	1,3
150	43,7	4,6	10,5	1,2	1,2
200	37,8	6,6	17,5	1,1	1,4
250	35,9	7,4	21,2	1,1	1,4
325	39,2	6,7	17,2	1,3	1,3

Quadro S-4

Os resultados do quadro S-4 conduzem às seguintes conclusões, pelo menos:

1) - O teor de P_2O_5 total não é o mesmo nas várias granulações. Nota-se que esse teor vai gradativamente

diminuindo à medida que o tamanho dos grãos diminui.

2) - P_2O_5 solúvel em ácido cítrico aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos até 250 mesh e parece não aumentar mais a partir dessa granulação.

3) - Os índices de solubilidade aumentam sempre com a diminuição do tamanho dos grãos, tanto para o P_2O_5 como para o CaO, o que era de se esperar.

4) - O valor médio da relação CaO : P_2O_5 para o total e para o solúvel em ácido cítrico é 1,2 para o primeiro e 1,3 para o segundo. Como a relação CaO : P_2O_5 na fluorapatita é igual a 1,286 ou, praticamente 1,3 e desde que a rocha fosfática de Araxá contém $CaCO_3$ (?) o resultado 1,2 encontrado para o P_2O_5 total parece baixo. Era de se esperar, no entanto, que a relação CaO : P_2O_5 ácido cítrico fosse maior desde que a rocha de Araxá contém $CaCO_3$ (?), o qual é facilmente solúvel em ácido cítrico.

Com a finalidade de fazermos um estudo comparativo, procedemos identicamente com uma dada amostra de fluorapatita de Alagôa-Monteiro, Paraíba. Os dados já foram publicados anteriormente (9) mas para facilitar os reproduzimos no quadro S-5. Neste mesmo quadro se acham os resultados referentes à rocha de Araxá observando-se que a solubilidade em ácido cítrico são relativas a solução a 1% pois esta concentração é a que foi adotada para a fluorapatita de Monteiro.

Inspecionando o quadro S-5 verificamos que o índice de solubilidade da rocha de Araxá cresce sempre com a diminuição do tamanho dos grãos ao passo que a fluorapatita de Monteiro aumenta até 250 mesh e parece não aumentar mais a partir dessa granulação.

Mesh	% P ₂ O ₅		Índice		CaO : P ₂ O ₅	
	Ácido cítrico		Solubilidade		Ac. cítrico 1%	
	Araxá	Monteiro	Araxá	Monteiro	Araxá	Monteiro
40	2,9	1,4	7,8	3,7	-	1,1
100	3,0	1,4	8,4	3,7	1,4	1,3
150	3,3	2,0	9,3	5,2	1,4	1,2
200	3,4	2,2	9,9	5,5	1,4	1,3
250	3,6	2,8	11,4	7,3	1,3	1,2
325	3,5	2,8	12,0	7,3	1,2	1,2
					1,3 (média)	
					1,2 (média)	

Quadro S-5

Quanto à relação CaO : P₂O₅ o seu valor médio para a rocha de Araxá é 1,3 e para a de Monteiro é 1,2. Relativamente um ao outro, estes resultados estão certos mas ainda aqui parece que os resultados de P₂O₅ são um pouco elevados fazendo baixar a relação 1,3 (total) que é a correspondente à da fluorapatita pura (caso de Monteiro).

Um fato que merece explicação é o maior índice de solubilidade, nas mesmas condições de ataque, da rocha de Araxá em relação à fluorapatita de Monteiro.

Como já mencionamos anteriormente, a apatita da rocha de Araxá é constituída de cerca de 90% de fluorapatita ao passo que a de Monteiro é 100% fluorapatita. Supondo que os 10% de apatita restantes na rocha de Araxá sejam constituídos de hidróxi ou/e carbo-apatita e embora estas sejam um pouco menos insolúveis que a fluorapatita, isto não explicaria o índice de solubilidade quase duplo da rocha de Araxá em relação à fluorapatita de Monteiro.

Essa diferença é devida possivelmente ao tamanho

X

dos cristalitos que compõem a apatita naqueles dois materiais. L. Visse (27) estudando vários fosfatos norte-africanos acabou por concluir que a solubilidade dependia quase que exclusivamente do tamanho dos cristalitos, sendo independente da dureza, tipo mineralógico, gênese e idade geológica.

A determinação do tamanho de cristalitos de um dado material pode ser feita com o auxílio dos diagramas de raios-X.

Como se sabe, para que um cristal produza difração completa, os planos refletoras devem ser atingidos pelos raios-X incidentes segundo um ângulo determinado. Isto é necessário a fim de que os raios-X refletidos por diferentes pontos daqueles planos atinjam o filme em fase, isto é, os caminhos percorridos devem diferir de um número inteiro de comprimentos de onda. Nestas condições as reflexões de cada um dos planos paralelos se somam, produzindo reforços no feixe refratado.

Quando o cristal é grande, contendo assim milhares de planos paralelos, aquela condição deve ser satisfeita com precisão e quando isto se dá a difração máxima é muito aguda.

A medida que os cristais vão diminuindo de tamanho (temos então os cristalitos) vai também diminuindo o número de planos refletoras paralelos e a condição exigida não é mais satisfeita. Chegará a um ponto em que os cristalitos são tão diminutos que haverá apenas um número muito pequeno daqueles planos e as difrações em fase por esses planos não produzem máximos agudos. As difrações máximas que eram inicialmente agudas tornam-se mais alargadas nas bases, depois há um alargamento ao longo da altura, a qual ao mesmo tempo diminui, conservando, no entanto, a mesma

área sob o pico. Quando o tamanho dos cristalitos chega a uma dimensão extremamente pequena, o alargamento se torna máximo e as linhas de difração se tornam tão difusas a ponto de quase não serem percebidas (25, pg. 254).

Para entendermos melhor o mecanismo do alargamento das raias façamos as seguintes considerações (12, pg. 97-98):

Suponhamos um cristal com espessura D medida numa direção normal a determinado conjunto de $m + 1$ planos re-fletores, fig. S-1.

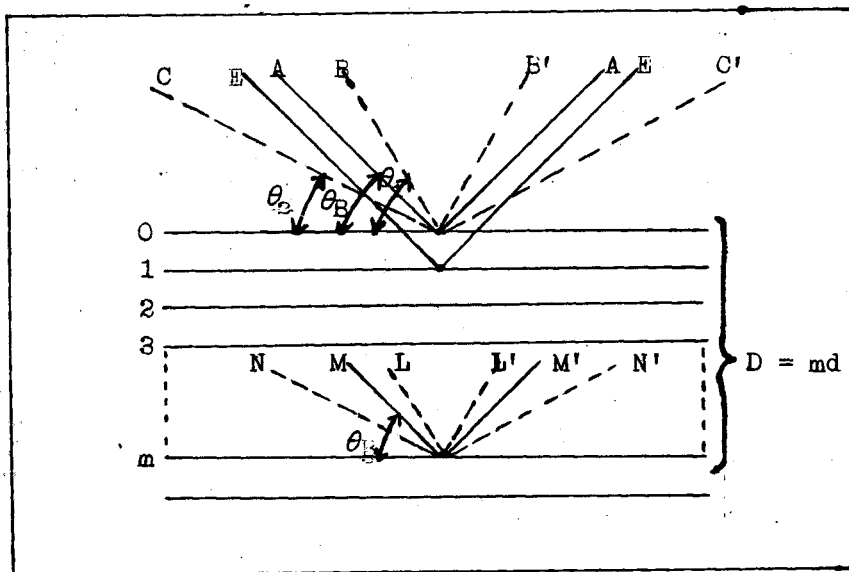


fig. S-1

Consideremos o ângulo de Bragg, θ , como variável e θ_B aquêlê que satisfaz exatamente a lei de Bragg para dados valores de λ e d :

$$\lambda = 2 d \text{ sen } \theta_B$$

Os raios A, E e M, fig. S-1, fazem exatamente esse ângulo θ_B com os planos refletoras. O raio E' refletido pelo primeiro plano abaixo da superfície está com diferença de fase de um λ em relação a A'; o raio M' refletido pelo plano m abaixo da superfície está $m\lambda$ fora de fase em relação a A'. Portanto a um ângulo de difração $2\theta_B$ os raios A', E' e M' estão completamente em fase e juntos constituem um feixe difratado de amplitude máxima isto é, um feixe de intensidade máxima desde que a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude.

Se considerarmos raios incidentes que fazem ângulos de Bragg ligeiramente diferentes de θ_B , verificamos que a interferência destrutiva não é completa. O raio B, por exemplo, faz um ângulo θ_1 , ligeiramente maior que θ_B , de tal modo que o raio L' proveniente do plano m está $(m+1)\lambda$ fora de fase com o raio B' da superfície. Isto significa que há um plano intermediário refletindo um raio que está meio comprimento da onda (na verdade um e meio) fora de fase em relação ao raio B' do plano da superfície. Esses raios se cancelam mutuamente e do mesmo modo todos os outros raios provenientes de pares de planos semelhantes através do cristal. O resultado final é que os raios refletidos pela metade superior do cristal anulam os refletidos pela metade inferior. A intensidade do feixe difratado a um ângulo $2\theta_1$ é, portanto, zero. Ela também é zero a um ângulo $2\theta_2$ em que θ_2 é tal que o raio N' proveniente do plano m abaixo da superfície está $(m-1)\lambda$ fora de fase em relação ao raio C' do plano da superfície. Disto decorre que a intensidade difratada segundo ângulos próximos de $2\theta_B$, compreendidos entre $2\theta_1$ e $2\theta_2$, não é zero mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima difratada segundo $2\theta_B$. Assim a curva de intensidade difratada x 2θ

tem a forma da figura S-2. (a) em contraste com a figura S-2 (b) que ilustra o caso hipotético da difração que ocorre exatamente segundo o ângulo de Bragg.

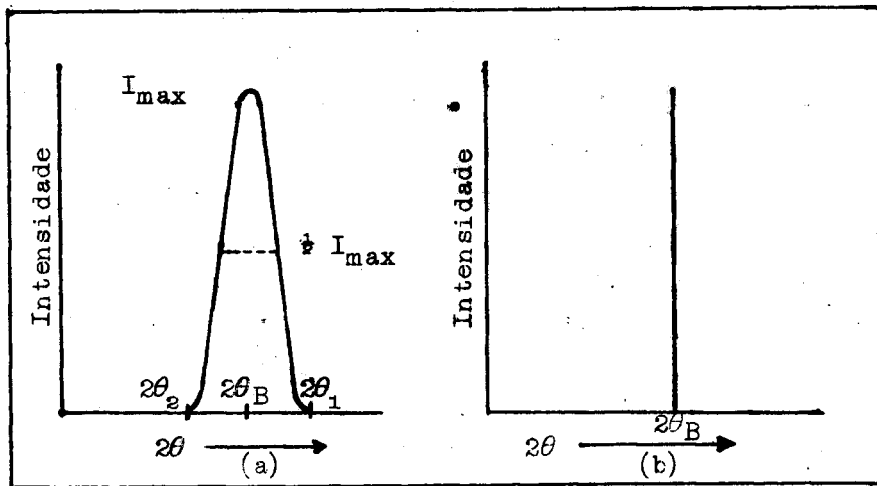


fig. S-2

Foi P. Scherrer, em 1918, quem primeiro relacionou quantitativamente o alargamento dos perfis das linhas de difração com o tamanho médio dos cristalitos.

Chamando de \underline{D} o tamanho médio dos cristalitos; \underline{K} uma constante próxima da unidade que depende da forma do cristalito e da definição do alargamento e de \underline{D} ; λ o comprimento de onda, em angstrom da radiação X empregada; β o alargamento intrínseco do perfil da linha de difração e θ o ângulo de difração, temos a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Convém frizar bem que β se refere a um alarga-

mento ideal do perfil e é independente das condições experimentais, de acordo com Scherrer. Às vezes β é definido de um modo diferente por outros pesquisadores.

Na prática mede-se o alargamento B a partir dos perfis das linhas de difração.

Esses perfis, podem ser traçados a partir da determinação das intensidades das linhas do filme de raios-X ou diretamente por meio de registradores de papel ligados ao aparelho de raios-X. Este último dá maior precisão, é mais cômodo e rápido que o primeiro.

L. Bragg (1919) deduziu, por um método simples, uma expressão semelhante à de Scherrer, a saber:

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Apesar de se encontrar a dedução em vários livros de difração de raios-X como, por exemplo, Klug e Alexander (20, pg.492-4), Cullity (12, pg.99) e Taylor (25, pg.675-8), achamos conveniente incluí-la neste trabalho da maneira exposta por este último autor. Façamos porém uma pequena digressão (25, pg.128-9).

Consideremos a radiação X como ondas eletromagnéticas cujo vetor ϕ é representado pela função periódica:

$$\phi = \phi_0 \cos (2\pi\nu t - \delta) \quad (a)$$

em que ϕ_0 é a amplitude da vibração com frequência ν e δ é a diferença de fase em relação à fonte tomada como origem. Se fizermos a superposição de diversas vibrações de mesma frequência ν mas de amplitudes diferentes $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots$ e ângulos de fase $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots$ o movimento ondulatório terá o mesmo valor ν para a frequência, e sua am

plitude e fase serão obtidas pelo vetor soma das amplitudes individuais.

A figura S-3 representa a soma dos vetores individuais correspondentes às amplitudes $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots$ e ângulos de fase $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \dots$.

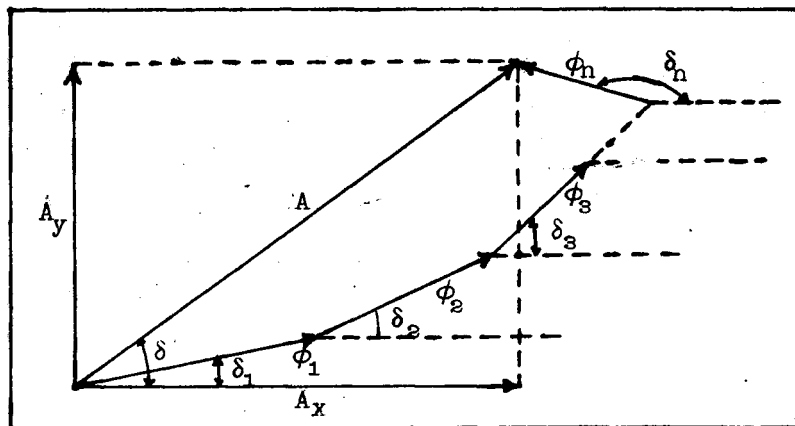


Fig. S-3

No tempo $t = 0$, temos:

$$A_x = \phi_1 \cos \delta_1 + \phi_2 \cos \delta_2 + \phi_3 \cos \delta_3 + \dots$$

ou

$$A_x = |A| \cos \delta \quad (b)$$

sendo δ a diferença de fase resultante.

Analogamente:

$$A_y = \phi_1 \sin \delta_1 + \phi_2 \sin \delta_2 + \phi_3 \sin \delta_3 + \dots$$

ou

$$A_y = |A| \sin \delta \quad (c)$$

a amplitude resultante será:

$$|A| = \sqrt{A_x^2 + A_y^2}$$

e vetorialmente:

$$A = A_x + A_y = |A| (\cos \delta + i \sin \delta)$$

de acôrdo com o teorema de Moivre, temos

$$A = |A| e^{i\delta} \quad (d)$$

Como se sabe, a intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude e independente do ângulo de fase δ . Para obter a intensidade multiplicamos A pelo seu conjugado $A^* = |A| e^{-i\delta}$:

$$AA^* = |A| e^{i\delta} |A| e^{-i\delta} = |A|^2 \quad (e)$$

Imaginemos um plano reticular contendo m traços separados de a e sôbre êle incidindo uma radiação de comprimento de onda λ sob um ângulo α_0 , fig. S-4.

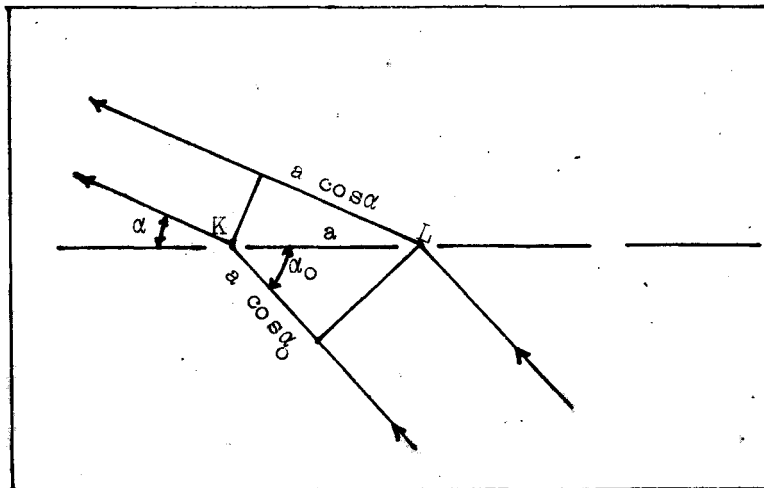


fig- S-4

Vejamos como os raios difratados que saem do re-

tículo sob um ângulo arbitrário α se combinam num ponto qualquer P que se acha a uma distância grande, comparada com as dimensões reticulares.

Cada abertura contribuirá com a amplitude ϕ à unidade de distância do retículo de tal modo que à distância R a amplitude das ondas individuais que procedem de cada abertura é $\frac{\phi}{R}$. Consideraremos ϕ constante embora não o seja rigorosamente.

Ao combinarmos as amplitudes individuais devemos levar em conta suas fases. Desde que a uma diferença de percurso igual a um comprimento de onda λ , corresponde um ângulo de fase igual a 2π radianos, a diferença de fase entre as ondas que saem das aberturas sucessivas do retículo e chegam a R com amplitude $\frac{\phi}{R}$ será:

$$\delta = a (\cos\alpha \pm \cos\alpha_0) \frac{2\pi}{\lambda} \quad (f)$$

O sinal \pm se refere aos raios de um e outro lado da normal.

A amplitude resultante, à distância R, ao se combinarem as ondas que saem das m aberturas, será o vetor soma:

$$A = \frac{\phi}{R} + \frac{\phi}{R} e^{i\delta} + \frac{\phi}{R} e^{2i\delta} + \dots + \frac{\phi}{R} e^{(m-1)i\delta} \quad (g)$$

que representa uma progressão geométrica com razão comum $e^{i\delta}$ e podemos escrever:

$$A = \left(\frac{\phi}{R} \right) \frac{1 - e^{im\delta}}{1 - e^{i\delta}} \quad (h)$$

o conjugado de A é:

$$A^* = \left(\frac{\phi}{R} \right) \frac{1 - e^{-im\delta}}{1 - e^{i\delta}} \quad (i)$$

e a intensidade da radiação devida a combinação das ondas individuais será:

$$I = A.A^* = \left(\frac{\phi}{R} \right)^2 \cdot \left(\frac{1 - e^{im\delta}}{1 - e^{i\delta}} \right) \left(\frac{1 - e^{-im\delta}}{1 - e^{-i\delta}} \right)$$

$$I = \left(\frac{\phi}{R} \right)^2 \cdot \frac{2 - (e^{im\delta} + e^{-im\delta})}{2 - (e^{i\delta} + e^{-i\delta})}$$

$$I = \left(\frac{\phi}{R} \right)^2 \cdot \frac{1 - \frac{1}{2} (e^{im\delta} + e^{-im\delta})}{1 - \frac{1}{2} (e^{i\delta} + e^{-i\delta})}$$

ou

$$I = \left(\frac{\phi}{R} \right)^2 \cdot \frac{1 - \cos m\delta}{1 - \cos \delta}$$

e

$$I = \left(\frac{\phi}{R} \right)^2 \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{m\delta}{2}}{\text{sen}^2 \frac{\delta}{2}} \quad (j)$$

$$\text{seja } y = \frac{\text{sen}^2 \frac{m\delta}{2}}{\text{sen}^2 \frac{\delta}{2}}$$

o máximo dessa função é para $y = m^2$ e (j) se torna:

$$I_{\max} = \left(\frac{\phi}{R}\right)^2 m^2 (k)$$

Após esta digressão vejamos agora a dedução da equação de Scherrer.

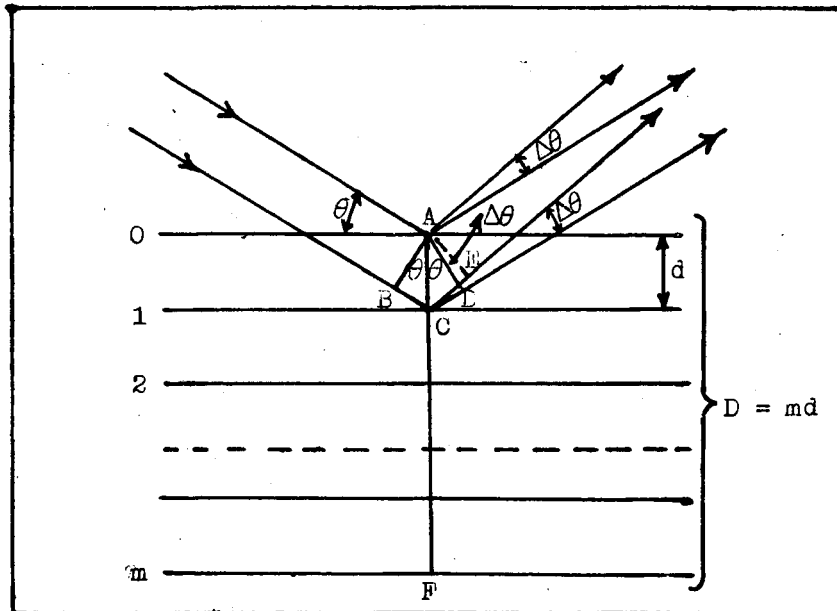


fig. S-5

Consideremos a fig. S-5 que representa uma seção normal a uma família de planos $h k l$ de um cristalito, e um feixe de raios-X de comprimento de onda λ que incide sob o ângulo de Bragg θ .

Se há $(m + 1)$ planos $h k l$ separados de d a dimensão do cristalito na direção do plano normal AP é:

$$D = md \quad (1)$$

Sob o ângulo de Bragg θ a diferença de percurso entre as ondas difratadas pelos planos reticulares cristalinos sucessivos, será:

$$BC + CD = d \operatorname{sen} \theta + d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

Consideremos agora que o ângulo de incidência se mantenha fixo sob o ângulo de Bragg θ mas o ângulo difratado sofra uma ligeira variação $\Delta\theta$, passando a ser, por exemplo, $\theta + \Delta\theta$, correspondendo à intensidade I na linha espectral numa distância angular afastada de $\Delta\theta$ do pico (máximo).

A diferença de percurso entre as ondas provenientes de planos sucessivos é:

$$\begin{aligned} BC + CE &= d \operatorname{sen} \theta + d \operatorname{sen} (\theta + \Delta\theta) \\ &= d \operatorname{sen} \theta + d \operatorname{sen} \theta \cos \Delta\theta + d \cos \theta \operatorname{sen} \Delta\theta \end{aligned}$$

Se $\Delta\theta$ é pequeno podemos considerar $\cos \Delta\theta \approx 1$ e $\operatorname{sen} \Delta\theta \approx \Delta\theta$:

$$\begin{aligned} BC + CE &= 2d \operatorname{sen} \theta + d \cos \theta \cdot \Delta\theta \\ &= n\lambda + d \cos \theta \cdot \Delta\theta \end{aligned}$$

Como sabemos, a uma diferença de percurso igual a λ corresponde uma diferença de fase 2π radianos e portanto a diferença de fase δ por distância interplanar é:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n\lambda + \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d \cos \theta \cdot \Delta\theta$$

ou

$$\delta = 2\pi n + \frac{2\pi}{\lambda} d \cos \theta \cdot \Delta\theta$$

Desde que uma diferença de fase $2\pi n$ produz o mesmo efeito que a fase igual a zero, podemos escrever:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta\theta \cos \theta \quad (m)$$

As equações (j) e (k) nos dão

$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{1}{m^2} \cdot \frac{\operatorname{sen}^2 \frac{m\delta}{2}}{\operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}}$$

Como $\frac{m\delta}{2}$ varia muito mais rapidamente que $\frac{\delta}{2}$ a função

$$\frac{\operatorname{sen}^2 \frac{m\delta}{2}}{\operatorname{sen}^2 \frac{\delta}{2}}$$

atinge o mínimo antes que $\frac{\delta}{2}$ seja muito grande. Podemos substituir $\operatorname{sen} \frac{\delta}{2}$ por $\frac{\delta}{2}$:

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{\operatorname{sen} \frac{m\delta}{2}}{\frac{m\delta}{2}} \right)^2$$

para que $\frac{I}{I_{\max}} = \frac{1}{2}$, vem

$$\frac{\operatorname{Sen} \frac{m\delta}{2}}{\frac{m\delta}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

A solução desta equação conduz a variação de fase δ procurada, que corresponde à meia largura. A solução pode ser gráfica e também se encontra em tabelas:

$$x = \frac{n\delta}{2} = 1,39 \text{ radianos}$$

ou $\delta = \frac{2 \times 1,39}{m} \quad (n)$

Igualando (m) e (n):

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \Delta\theta \cos \theta = \frac{2 \times 1,39}{m}$$

ou

$$md = \frac{0,89\lambda}{2\Delta\theta \cos \theta}$$

mas $2\Delta\theta$ é justamente a meia largura β e $md = D$, tamanho do cristalito na direção AF.

Assim:

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Verificamos assim que a constante K tem aqui o valor de 0,89, mas pôde tomar outros valores como mencionaremos mais adiante.

Alem de Scherrer vários outros pesquisadores propuseram métodos de determinar β em função do alargamento observado B e do alargamento b também observado e referente a uma linha produzida por condições de geometria semelhantes. O material que produz b é usado como padrão e o tamanho de seus cristalitos devem ser acima de 1000 Å. Em geral usa-se quartzo finamente pulverizado (pó impalpável) como padrão, porque pôde ser facilmente obtido, alta pureza e possui um bom número de raias.

Scherrer propôs a seguinte equação para o cálculo de β :

$$\beta = B - b$$

Foi verificado que esta equação não tem aplicação geral.

Foram desenvolvidas expressões matemáticas mais complexas relacionando o perfil relativo a β (ideal) com o observado.

A.R. Stokes, em 1948, propôs um método para o cálculo de β aplicando a Teoria das Transformadas de Fourier ao método de análise de convolução aplicado aos perfis das linhas de difração. O método de Stokes é altamente matemático, extremamente elegante e o mais eficiente que existe atualmente para deduzir o perfil real de uma linha tornando-o independente dos efeitos introduzidos pelo aparelho de medida. Uma das desvantagens é que, mesmo usando equipamento especial para Somas de Fourier, gastam-se 2 ou 3 horas nos cálculos.

Vários outros pesquisadores propuseram equações para a determinação de β em função de B e b e um dos trabalhos mais importantes é devido a F.W. Jones que chegou a uma série de curvas de correção para os alargamentos devidos à instrumentação.

O método gráfico de Jones não tem a precisão do de Stokes mas é muito mais rápido e simples, não exigindo equipamento especial para cálculo. Jones admite que os perfis das linhas são Gaussianos o que é apenas aproximado.

Há várias curvas de correção de Jones cada uma delas aplicada a um caso. Reproduzimos na figura S-6 as curvas mais comumente empregadas e as indicações necessárias para a escolha da curva a ser utilizada num dado caso (20, pg. 508).

A quantidade K , fator de forma, na equação de Scherrer pode ter valores compreendidos entre 0,7 e 1,70, dependendo da forma do cristalito, dos índices hkl dos planos refletoras, de β (se se refere a meia largura, ou área integral do perfil) e da unidade em que se expressa D .

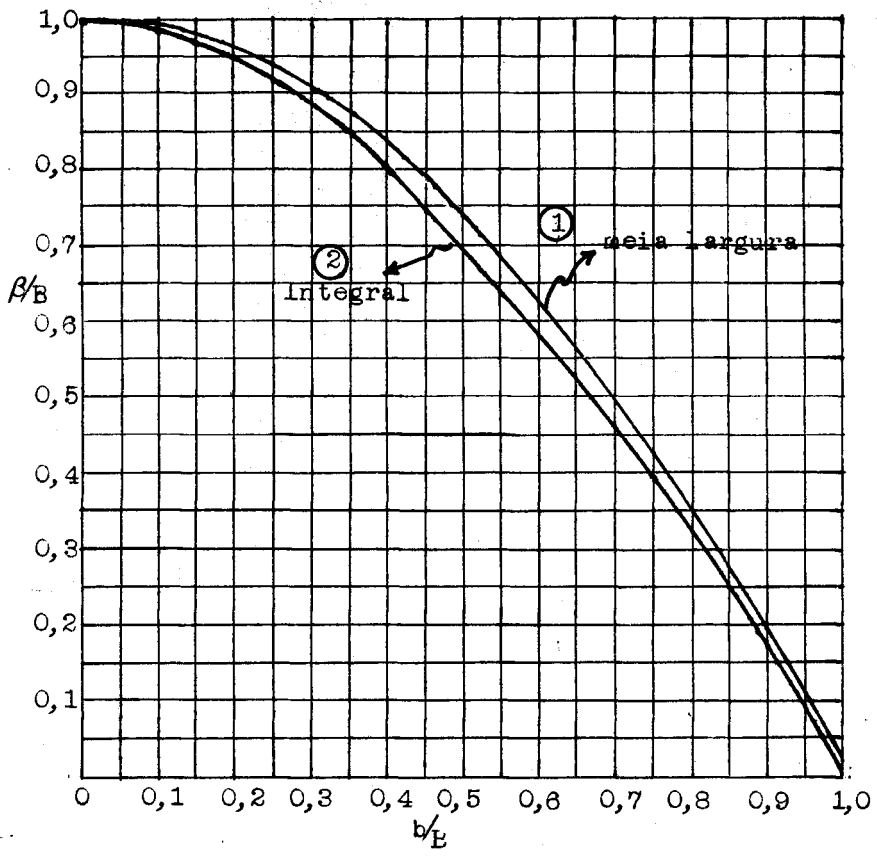


FIG. S-6

Várias e extenuantes pesquisas teóricas foram feitas para se encontrar o valor de K mais adequado mas isto conduziu a resultados tão confusos na prática que afinal o valor adotado é $K = 0,9$. Como se refere β à meia largura, êle passa a ser designado por $\beta_{1/2}$ - D é referido a hkl, D_{hkl} , é dado em angstrons, do mesmo modo que λ .

Como $\beta_{1/2}$ é uma grandeza medida em graus, para transformá-la em radianos, divide-se seu valor em graus por 57,3. Assim a equação de Scherrer se torna:

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times 57,3 \times \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

ou

$$D_{hkl} = \frac{51,8 \times \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Para a determinação do tamanho dos cristalitos da apatita da rocha de Araxá utilizamos o método do pó (Debye-Scherrer) preparando os "palitos" de acôrdo com a técnica corrente nos laboratórios de radiocristalografia.

O aparelho utilizado para as difrações foi o Kristaloflex II, da Siemens.

A câmara é do tipo Debye-Scherrer, de 57,3mm diâmetro. Usamos primeiramente radiação Cu- K_{α} , filtro de Ni e finalmente Co- K_{α} com filtro de Fe.

Após um longo tempo gasto em trabalho contínuo, chegamos às condições ótimas para a obtenção de dados para o cálculo de D_{hkl} . São as seguintes:

- 1º) = 20% de quartzo finamente pulverizado e homogeneamente misturado com a rocha de Araxá.

- 2º) = Tempo de exposição, com amostra girante, de 5 horas, colimador nº 5, tubo capilar de Lindemann para a amostra e filtro "branco" de alumínio de $4,6 \text{ mg cm}^{-2}$ junto ao filme (Medical X-ray film - emulsão dupla),
- 3º) = Tubos de raios-X de Co/Fe $K_{\alpha} = 1,7902 \text{ \AA}$
- 4º) = Linhas utilizadas:
- Apatita: $d_{121} = 2,81 \quad \theta = 18,59^\circ \text{ (Co/Fe)}$
- Quartzo: $d_{101} = 3,34 \quad \theta = 15,55^\circ \text{ (Co/Fe)}$

As medidas das intensidades das linhas foram feitas primeiramente com o Microfotômetro Hilger, mod. H-451 e posteriormente com o Microfotômetro Jarrel Ash, mod. JA-200. Este último é mais estável por ser alimentado por um conjunto de baterias.

A figura S-7 seguinte representa os perfis, estando nela anotadas as indicações necessárias.

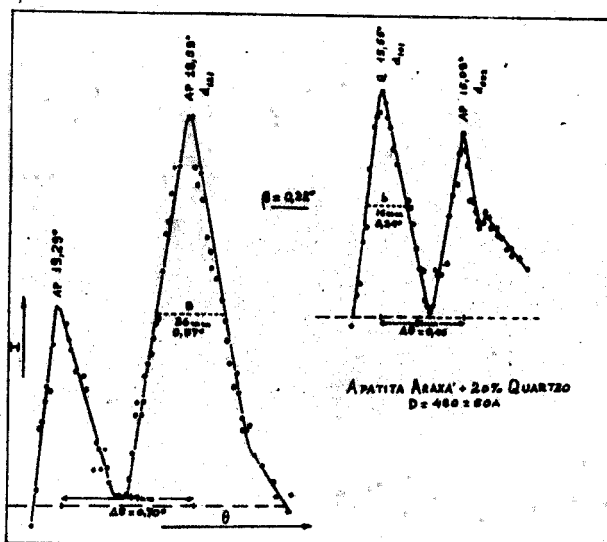


fig. S-7

Para o cálculo de D_{hkl} da apatita procedemos da seguinte maneira:

a) Cálculo de B (apatita):

O valor da meia largura foi encontrado por meio de uma regra de três:

distância entre as linhas com $\theta = 18,59^\circ$ e $\theta = 19,29^\circ$ (referência) = 49mm

$$\Delta\theta = 19,29^\circ - 18,59^\circ = 0,70^\circ \therefore 1\text{mm} = \frac{0,70^\circ}{49} = 0,0143^\circ$$

Para a meia largura = 26mm, temos $0,372^\circ$

$$B = 0,372^\circ$$

b) Cálculo de b (quartzo)

Procedemos análogamente:

Distância entre as linhas com $\theta = 15,55^\circ$ e $\theta = 15,09^\circ$ (referência) igual a 31mm.

$$\Delta\theta = 15,55^\circ - 15,09^\circ = 0,46^\circ \therefore 1\text{mm} = \frac{0,46^\circ}{31} = 0,0148^\circ$$

Para a meia largura = 16mm, temos $16 \times 0,148 = 0,237^\circ$

$$b = 0,237^\circ$$

c) Cálculo de β :

$$\text{Temos } \frac{b}{B} = \frac{0,237}{0,372} = 0,637 \approx 0,64$$

Da curva de correção de Jones (1) verificamos que esse valor corresponde

$$\frac{\beta}{B} = 0,58 \quad \therefore \quad \beta = 0,58 \times 0,372^\circ = 0,218^\circ$$

d) Cálculo de D_{hkl} :

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda \times 57,3}{\beta \times \cos \theta}$$

$$\lambda_{K\alpha} = 1,7902 \text{ (Co)}$$

$$\theta = 18,59^\circ; \cos \theta = 0,945$$

Substituindo-se na equação de Scherrer esses dados, vem:

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times 1,7902 \times 57,3}{0,218 \times 0,948} = 450 \text{ \AA}$$

De acôrdo com a tabela 9-3, (20, pg. 526) para $\frac{b}{B} = 0,64$ a precisão de β é $\pm 0,017^\circ$ e na verdade então teríamos para seu valor $0,218 \pm 0,017$, o que corresponde a $\pm 8\%$. Podemos admitir que o valor aceitável seria então:

$$D_{hkl} = 450 \pm 50 \text{ \AA}$$

L. Visse (27) observou o valor médio de 100 \AA para os cristalitos das apatitas norte-africanas, sendo $d \leq 100 \text{ \AA}$ para as de Gafsa e $d \leq 100 \text{ \AA}$ para as marroquinas. Para a fluorapatita carbonatada da Flórida o valor encontrado foi $\sim 1000 \text{ \AA}$. No mesmo trabalho L. Visse cita as solubilidades desses fosfatos, 97% para Gafsa, 93% Marrocos, 70-80% para Flórida. Não podemos comparar com o valor encontrado para Araxá porque aquêl autor empregou o método de Robertson para a determinação das solubilidades daquelas apatitas. Ainda no mesmo trabalho L. Visse mostra o se-

guinte quadro de solubilidades relacionadas com o grau de cristalinidade em que estabelece um critério de classificação para os cristais de apatita:

	tipo	solubilidade (Robertson)
cristalinas *	fluorapatita de Kola	10- 35%
microcristalinas	-	35- 60%
criptocristalinas	Gafsa, Marrocos, Sudão	60- 100%

* achamos mais apropriado o termo macrocristalinas.

CINÉTICA DA SOLUBILIDADE DA ROCHA APATITÍFERA DE ARAXÁ

Damos a seguir, para terminar esta parte de solubilidade, uma rápida informação sobre os resultados de uma experiência feita sobre a taxa de dissolução da rocha de Araxá em solução aquosa de ácido cítrico a 2%.

Como já vimos, no método de Schleiniger, é recomendada a agitação por 30 minutos e dosagem subsequente do P_2O_5 . Desde que desconhecemos qualquer informação sobre a variação temporal da solubilidade das rochas fosfáticas em solução aquosa de ácido cítrico, resolvemos verificar se a prescrição daquele tempo de agitação era apenas uma norma ou havia uma razão justificada.

Resolvemos fazer a verificação por meio da radioativação da rocha por neutrons e subsequente determinação das atividades da solução cítrica da rocha de Araxá.

Irradiamos três amostras na mesa rotatória do reator IPR-R1 (Triga Mark I) a 30 kw durante 20 horas, deixamos decair durante 8 dias para sobressair o ^{32}P formado

e reduzir a influência de outros radioelementos de meia-vida curta.

As amostras para contagem foram obtidas da seguinte maneira; em resumo:

- 1) - Adição 1,0g rocha irradiada a um erlenmeier de 250ml contendo 100ml de solução de ácido cítrico a 2%.
- 2) - Agitação magnética, tendo-se tido o cuidado de isolar, termicamente, o frasco do agitador, para que a temperatura da solução não ultrapassasse a ambiente (25°C).
- 3) - Retirada de 3ml da suspensão, sem interromper a agitação, filtragem em papel seco "Green 803".
- 4) - Adição de 3ml de solução fresca de ácido cítrico a 2% ao erlenmeier para manter o mesmo volume de 100ml.
- 5) - Transferência de 1,0ml do filtrado para plaqueta de contagem.
- 6) - Secagem sob lampada de infra-vermelho.
- 7) - Conservação das amostras em dessecador.

Utilizamos para as contagens um detetor Geiger Muller, tipo Anton, de baixo "background", montado em castelo de chumbo com paredes de 5cm, acoplado a um escalimetro Nuclear Chicago, modelo 186.

Damos no quadro S-6 os resultados e na fig. S-8, a curva representativa do fenomeno da solubilidade. Observamos que inicialmente a solubilidade aumenta muito com o tempo e após 4 horas o aumento já não é tão pronunciado.

Para a primeira parte da curva obtém-se uma reta quando se loca $\log t$ contra S, como se pode observar pela curva da figura S-9.

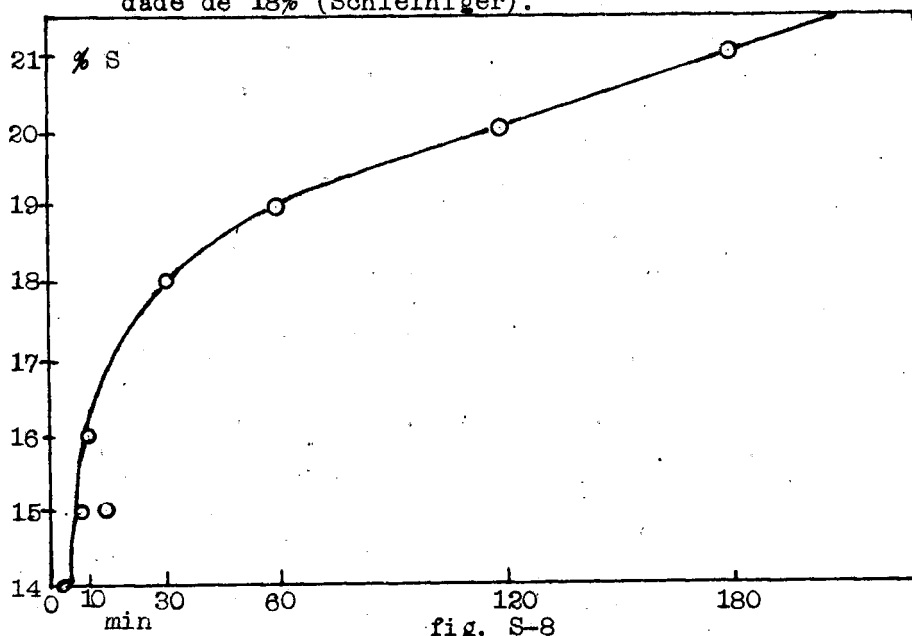
Amostra	Período de ** contato (min.)	cpm**	Solubilidade*** %
1	3	8.550	14,0
2	7	9.250	15,0
3	10	9.900	16,0
4	15	9.500	15,0
5	30	11.250	18,0
6	60	12.000	19,0
7	120	12.850	20,0
8	180	13.300	21,0
9	1080	13.900	22,0
10	2580	14.100	22,5
11	6960	14.750	23,5

QUADRO S-8

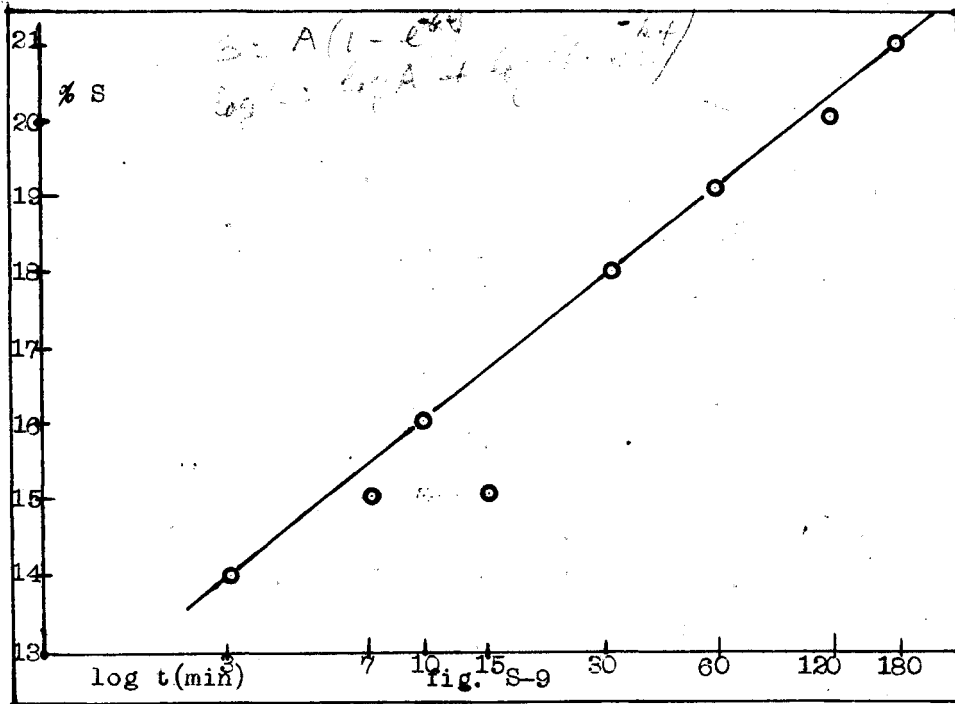
* Tempo decorrido entre a adição da rocha de Araxá e final da filtração.

** Valores arredondados.

*** Resultados referidos a amostra n.º 6 com a solubilidade de 18% (Schleiniger).



$$S = \log(k t)^{1/a} \quad (k t)^{1/a} = e^S$$



Ainda não conseguimos uma interpretação plenamente satisfatória para a curva total, embora, para a parte inicial, esperássemos que a curva fosse do tipo:

$$S = k e^{at}$$

em que k e a são constantes.

Na verdade verificamos que a curva representativa até ~4 horas tem para expressão

$$e^{aS} = kt$$

em que $a = 59$ e $k = 1.330$, para t em minutos e S como fração de solubilidade.

Apenas para completar este capítulo cremos que seria interessante mencionar dois autores: Buckley (7, pgs.

23-35) e Jumpei Ando (1). O primeiro é autor de um livro clássico sobre crescimento de cristais e na parte citada a apresenta um resumo excelente mostrando a influência do tamanho das partículas cristalinas na solubilidade. O segundo autor estudou a solubilidade de rochas fosfáticas e produtos fosfáticos obtidos industrialmente por fusão ou calcinação, relacionada com o tamanho das partículas.

CONSIDERAÇÕES SOBRE O APROVEITAMENTO DA ROCHA APATITÍFERA DA ARAXÁ

Embora o estudo sobre o aproveitamento da rocha apatitífera de Araxá na fabricação de fertilizantes fosfatados seja um assunto mais relacionado a Engenharia Química Industrial, somos de opinião que deverão ser úteis algumas considerações sobre as possibilidades desse aproveitamento.

Evidentemente apresentamos apenas um resumo dos processos que podem ser aplicados, baseados na experiência de outros países conforme a literatura consultada.

Não nos referimos ao fosfato "in natura" pois este nada mais é que o produto da jazida moído e ensacado sem qualquer tratamento. Aliás a "CAMIG" (Companhia Agrícola de Minas Gerais S/A) já há alguns anos está suprindo o mercado desse material.

Trataremos nos itens seguintes do Fosfato Tricalcico Fundido, do Termofosfato e do Fosfato Alcalino (Potássico).

I) - FOSFATO TRICÁLCIO FUNDIDO

A designação "fosfato tricálcio fundido" foi dada ao produto final obtido pela ação de vapor d'água sobre rocha fosfática em fusão, porque o principal componente é o fosfato tricálcio.

A obtenção de um produto satisfatório levou vários anos de pesquisa, em escala piloto, por um grupo TVA (Tennessee Valley Authority) que apresentou um relatório final de suas atividades em 1953 (28).

O principal constituinte das rochas fosfáticas é a fluorapatita, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, um composto tão estável que, na maioria dos solos, as plantas não assimilam, com facilidade, o fósforo nêle contido.

Para que uma rocha fosfática possa ser considerada como fertilizante de efeito imediato, torna-se necessário romper a estrutura cristalina da fluorapatita. Um dos processos utilizados é a desfluorização da rocha fosfática a uma temperatura acima de seu ponto de fusão. Após o resfriamento a massa fundida tem, como maior constituinte, o fosfato tricálcio.

A temperatura normal o fosfato tricálcio se encontra em sua forma estável β que não é uma fonte efetiva de fósforo para as plantas. Ao redor de 1100°C dá-se a transição para fosfato tricálcico α que é facilmente assimilável pelas plantas. Como a desfluorização é feita a uma temperatura cêrca de 1500°C consegue-se quase todo o fosfato tricálcico em sua forma α devido ao resfriamento brusco do material em fusão pelo tratamento da corrida com fortes jatos de água fria. Obtem-se um produto granulado

que depois de seco é reduzido a -100mesh.

O primeiro estudo, praticamente completo, sobre os vários fatores que influem na desfluorização da rocha fosfática em fusão foi feito por Elmore, Huffman e Wolf (14). Estes autores mostraram que a composição, a profundidade da carga, a concentração de vapor d'água e a velocidade dos gases no forno são fatores de primordial importância na desfluorização.

Trabalhos complementares feitos por um grupo do TVA (26) conduziram finalmente a um produto comercial que é utilizado não apenas como fertilizante mas também como suplemento alimentar para animais em virtude de seu baixo teor em fluor. Damos abaixo uma análise típica de fosfato tricalcico fundido: (29, pg. 403).

	%
P_2O_5 - total	20,55
P_2O_5 - (HCl 0,4%)	19,86
P_2O_5 - (Ácido cítrico 2%)	19,56
P_2O_5 - (Citrato amoneo, neutro)	18,58
CaO	28,80
Fe_2O_3	0,87
Al_2O_3	0,76
F	0,02
Resíduo Insolúvel	48,65

Pelas análises químicas da rocha fosfática de Araxá verificamos que sua composição difere um pouco das rochas fosfáticas de outras procedências mas o principal constituinte é também fluorapatita.

Creemos que o processo de desfluorização usado pelo TVA seria também aplicável ao fosfato de Araxá no caso de se desejar um produto com P_2O_5 facilmente assimilável pelo animal.

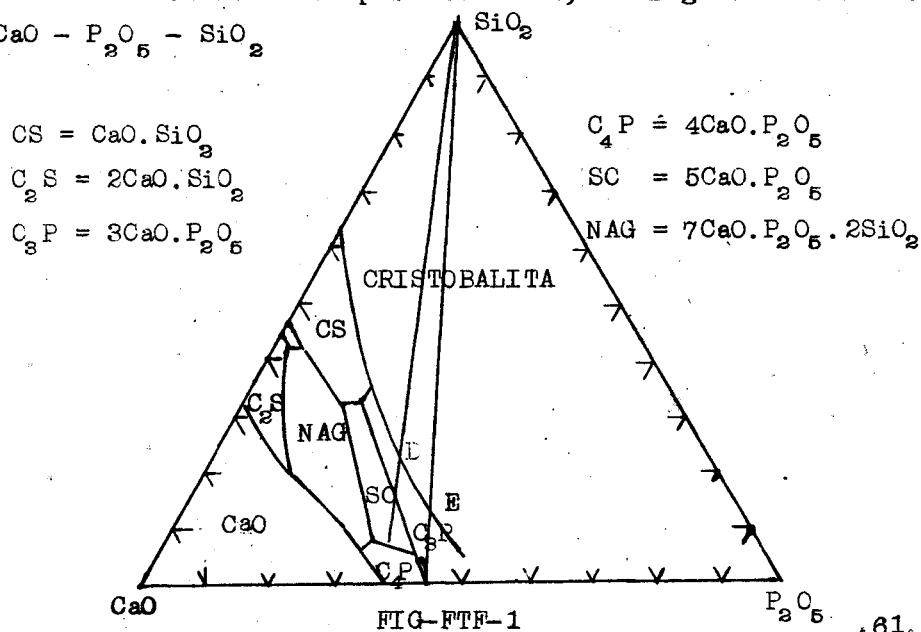
las plantas e como suplemento alimentar de animais.

As condições de temperatura, concentração de vapor d'água no forno, etc., podem ser obtidas com equipamento adequadamente projetado. A obtenção de um bom produto dependerá, então, da carga a ser colocada no forno. Assim sendo, a composição da carga é um fator de grande importância e seu cálculo é facilitado com o uso de diagramas de equilíbrio de fases.

Daremos a seguir um resumo da parte referente a esse cálculo de acordo com o que se acha exposto em (26, pg.100 e seguintes).

As considerações feitas são baseadas em trabalhos experimentais realizados em uma montagem piloto. Estes trabalhos conduziram a um método de expressar a composição química das cargas em função do "teor do fluxo" e da "sílica de equilíbrio" o qual é muito prático e de fácil aplicação.

Consideremos primeiramente, o diagrama ternário $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$



Para as rochas fosfáticas conhecidas, a relação $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ varia entre 1,3 e 1,8 e assim só nos interessa a parte ABC do diagrama que é ligado pelas linhas de amarração entre $3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$ e SiO_2 .

$3 \text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$ corresponde a $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,3$ e a 58,5% CaO e 43,5% P_2O_5 .

$4 \text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$ corresponde a $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,8$ e a 61,5% CaO e 38,5% P_2O_5 .

A linha DE, limite entre $3 \text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$ e cristobalita é praticamente reta e as percentagens de SiO_2 são dadas por

$$\text{SiO}_2 = 0,9 (\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5) \quad (\text{FTF-1})$$

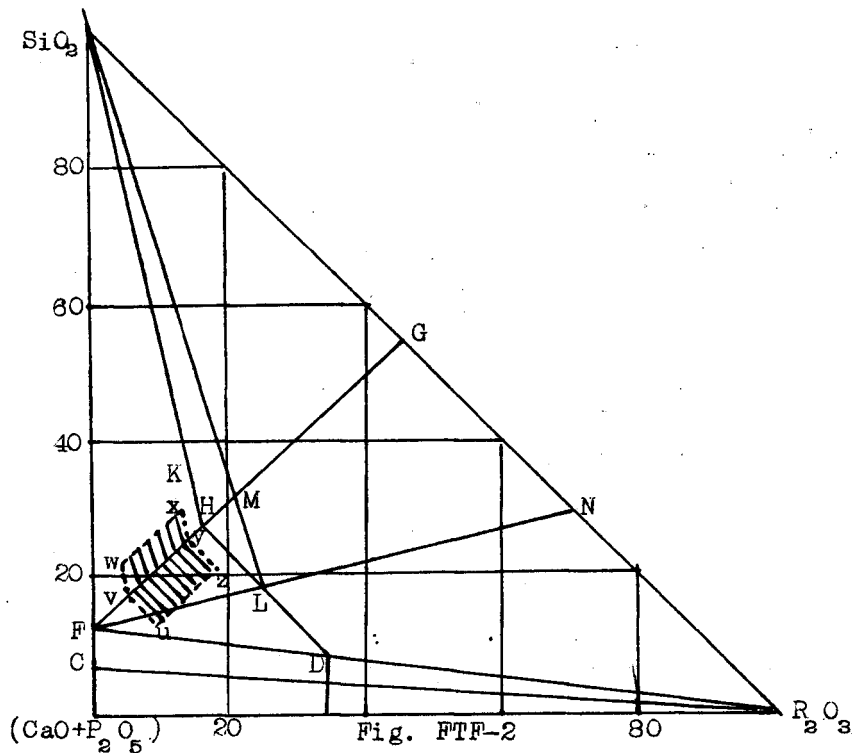
em que as fórmulas químicas representam as percentagens em peso dos constituintes.

A expressão (FTF-1) é baseada nas propriedades dos diagramas ternários.

A relação $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ na rocha fosfática duma mesma região é aproximadamente constante e no caso de Araxá esta relação é cerca de 1,4, como também acontece na rocha fosfática do Tennessee usada para os estudos de desfluorização em vapor d'água. Isto possibilita a que se admita que $(\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5)$ seja considerado como um componente e seja construído um diagrama dos 3 componentes maiores das rochas fosfáticas e das cargas (mistura com rochas fosfáticas) a serem colocadas nos fornos de desfluorização.

Consideremos assim a figura FTF-2 em que os componentes são $(\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5)$; SiO_2 e R_2O_3 , sendo R_2O_3 a soma de Fe_2O_3 e Al_2O_3 :

O ponto E corresponde ao eutético num diagrama do sistema binário: $(\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5) - \text{SiO}_2$ (28, pg.103)



Foi verificado que as rochas fosfáticas que contém mais de 20% de R_2O_3 são inadequadas para sofrerem desfluorização por fusão.

Por outro lado, se for mantida a composição dentro dos limites das cargas adequadas para desfluorização por fusão, foi constatado que ao se variar a quantidade de SiO_2 necessária para formar com CaO e P_2O_5 o eutético F, 1 parte de R_2O_3 fluxa 1,2 partes de SiO_2 .

O ponto G corresponde à relação $SiO_2:R_2O_3$ igual a 1,2. Na verdade esse ponto G é obtido por extrapolação e, possivelmente, a linha FG não seja válida para cargas com mais de 20% de R_2O_3 . No entanto, a posição de G é independente da relação $CaO:P_2O_5$ sendo a mesma para todas as cargas adequadas para desfluorização por fusão.

A linha FG é o lugar geométrico das composições das cargas que estão saturadas com SiO_2 , e o teor de SiO_2 contido nessas cargas é dado por:

$$J = 0,9 (\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5) + 1,2 \text{R}_2\text{O}_3$$

(FTF-2)

CaO , P_2O_5 e R_2O_3 representam a percentagem, em peso, desses constituintes.

As temperaturas usadas para desfluorização, as cargas cuja composição correspondem à linha FG dão, ao se fundirem, um "liquidus" homogêneo.

Vamos fazer ainda mais algumas considerações sobre a figura FTF-2, estabelecendo que as propriedades das cargas se referem a temperaturas um pouco acima às de fusão das mesmas cargas.

Consideremos o ponto H. Ele corresponde a uma carga cuja composição é a mistura do eutético F no sistema $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ com o fluxo G no sistema $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. A composição dessa carga é mais convenientemente definida pelo seu teor de fluxo que definimos agora como sendo, para a posição H, a relação FH:FG. Em geral o teor do fluxo é dado em percentagem, isto é, $(\text{FH}:\text{FG}) \times 100$.

Analisemos as várias regiões do diagrama:

I - Qualquer ponto na área FG- SiO_2 contém mais SiO_2 que é capaz de se dissolver no fundido e o excesso de SiO_2 aparece como uma fase sólida. Como esta sílica sólida não influi nas propriedades do fundido o teor do fluxo na carga, cuja composição é K, é o mesmo que em H e assim são idênticos os fundidos formados nestas duas composições. Na área FG- SiO_2 as linhas de teor de fluxo constan

te convergem para o ponto SiO_2 . O ponto K contém sílica sólida cujo teor é dado pela relação entre os segmentos HK e K-SiO_2 , isto é, $\text{HK} : (\text{K-SiO}_2)$, pois nesse método de expressão todas as quantidades são dadas pela relação entre essas quantidades e a do fundido correspondente. Quando a relação $\text{HK} : (\text{K-SiO}_2)$ é expressa em percentagem ela indica o número de partes de sílica sólida, por 100 partes de fundido, em peso. Esta relação é denominada "sílica de equilíbrio" do fundido e as composições da área FG-SiO_2 têm sílica equilibrante positiva. A sílica equilibrante da composição H é igual a zero. Na área FG-SiO_2 as linhas de sílica equilibrante constante são paralelas a FG. Os termos: sílica equilibrante e sílica de equilíbrio são equivalentes.

II - Qualquer ponto da área $\text{FG-R}_2\text{O}_3$ contém menos sílica do que a necessária para formar um fundido saturado de SiO_2 , mas contém o mínimo de sílica necessário para formar o eutético F no sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Os fundidos são homogêneos. A composição em L, por exemplo, é considerada como uma mistura de F e do fluxo N (neste fluxo a relação $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ é menor que 1,2). O teor do fluxo em L é expresso por $\text{FL} : \text{FN}$ o qual é idêntico para H e K. Na área $\text{FG-R}_2\text{O}_3$ as linhas de teor de fluxo constante são paralelas a $\text{G-R}_2\text{O}_3$ e essas mesmas linhas são de teor de P_2O_5 constante. As cargas cuja composição se acham dentro da área $\text{FG-R}_2\text{O}_3$ são capazes de dissolver SiO_2 . Então M-SiO₂ partes de composição L podem dissolver LM partes de SiO_2 e a relação $\text{LM} : (\text{M-SiO}_2)$, quando expressa em percentagem, é igual ao número de partes de SiO_2 que pode ser dissolvida por 100 partes de fundido, em peso. Como essa relação se refere à deficiência de SiO_2 , a sílica e-

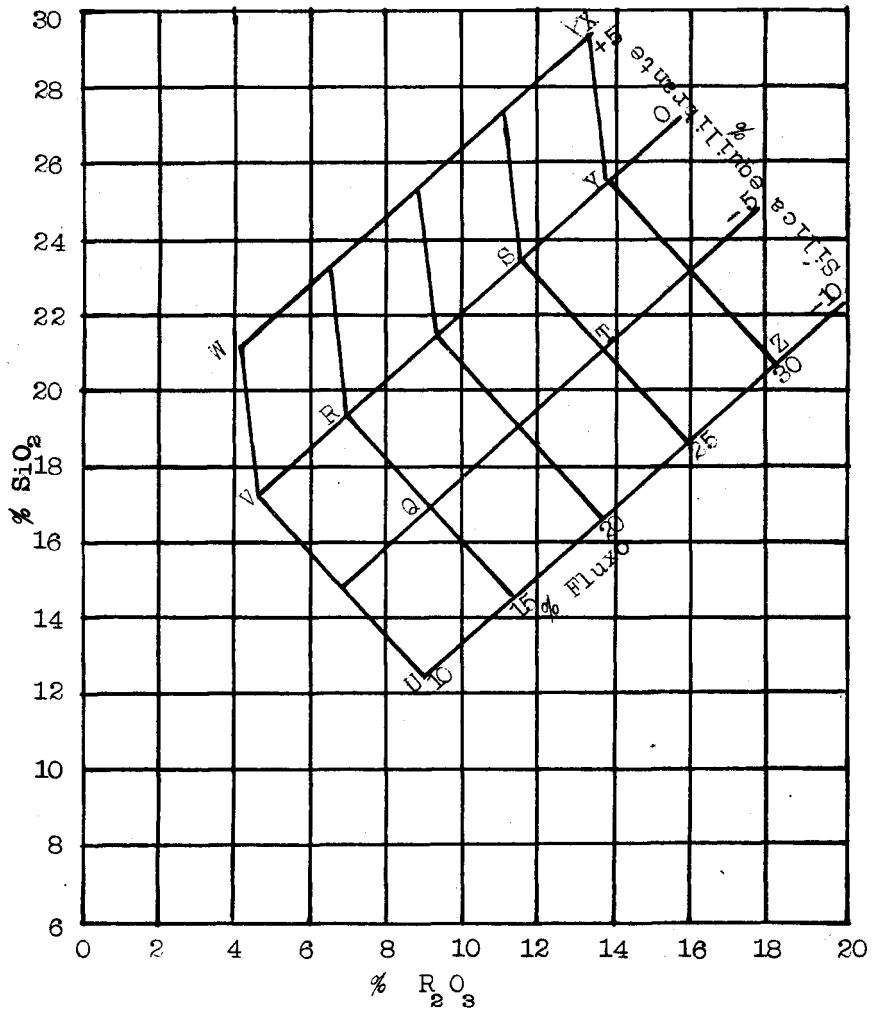
quilibrante é negativa, e seus valores são dados com sinal. -
Também na área $FG-R_2O_3$ as linhas de sílica equilibrante constante são paralelas a FG.

III - Qualquer ponto na área $F-R_2O_3-(CaO-P_2O_5)$ é deficiente em SiO_2 para que se forme o eutético F. A composição em D, por exemplo, é uma mistura de C e de fluxo R_2O_3 e o teor do fluxo, que é igual ao de L, é expresso por CD: $(C-R_2O_3)$. Nesta área as linhas de teor de fluxo constante são paralelas a $F-(CaO-P_2O_5)$ e são também linhas de R_2O_3 constante.

A sílica equilibrante das cargas nessa área é calculada do mesmo modo que para a área $FG-R_2O_3$. A linha $F-R_2O_3$ é o lugar geométrico das cargas nas quais os valores absolutos da sílica equilibrante são 1,2 vezes o teor do fluxo das cargas.

De acôrdo com os estudos feitos sôbre o assunto verificou-se que as rochas fosfáticas adequadas para a desfluorização devem ter um teor de fluxo superior a 10% e inferior a 30%. Na verdade os melhores resultados são obtidos entre 15 e 25%. No diagrama da figura FTF-3 são representadas as linhas UVW e XYZ para os limites de 10 e 30% de QR e ST para 15 e 25%. Esta figura FTF-3 corresponde à parte achurada UWXYZ (fig. FTF-2) ampliada.

Um dos problemas mais sérios encontrados no processo de desfluorização TVA foi o inconveniente causado pelo excesso de SiO_2 nas cargas pois esta sílica constitui uma fase sólida formando crostas e aglomerados impedindo assim a boa marcha da desfluorização. Após várias experiências verificou-se que o teor de sílica na carga deve ser mantido a um valor que seja, no máximo, igual ao correspondente ao da sílica equilibrante de + 5% (linha WX, fig. FTF-3).



Composições das misturas de rochas fosfáticas que são adequadas para desfluorização por fusão (CaO:P₂O₅ = 1,40)

Fig. FTF-3

3) ou preferivelmente a 0% (linha VRSY, fig. FTF-3).

O mínimo de SiO_2 que uma carga deve conter só pode ser fixado arbitrariamente; no entanto, foi verificado que as cargas devem conter, pelo menos, um teor de SiO_2 indicado pela equação FTF-1, isto é, fiquem acima da linha $\text{F-R}_2\text{O}_3$ (fig. FTF-2).

Trabalhos subsequentes sobre a variação do teor de SiO_2 nas cargas e a desfluorização mostraram que as cargas contendo menos de 17% de SiO_2 eram mais dificilmente desfluorizáveis que as de teor mais elevado. Foi resolvido adotar esse valor de 17% como o mínimo de SiO_2 na carga a ser desfluorizada. Pela figura FTF-3 verifica-se que a 17% de SiO_2 corresponde a um valor de sílica equilibrante igual a -5% para cargas com teor de fluxo igual a 15% (ponto Q).

Este valor de 15% foi tomado porque experimentalmente havia sido verificado que cargas que eram satisfatoriamente desfluorizadas se encontravam numa faixa em que a variação do teor de fluxo era de 13 a 17%, e a média aritmética é justamente 15%.

A linha QT da figura FTF-3 representa um valor constante da sílica equilibrante igual a -5% e foi admitido que esta linha represente o limite mínimo razoável para o teor de SiO_2 das cargas que são adequadas para a desfluorização pelo processo TVA.

Após esta série de considerações passaremos agora ao cálculo do teor de fluxo e da sílica equilibrante a partir da composição química da rocha fosfática de Araxá.

Esses cálculos são baseados nas considerações feitas sobre as figuras FTF-2 e FTF-3.

Supusemos que as cargas que estão saturadas com sílica se compõem do eutético F e do fluxo G (fig. FTF-3).

Vimos que o teor de SiO_2 no eutético F, é dado por

$$F = 0,9 (CaO - P_2O_5)$$

e no fluxo G por

$$G = 1,2 R_2O_3$$

O fluxo é dado por: $R_2O_3 + 1,2 R_2O_3$, isto é, o teor de R_2O_3 mais o teor de SiO_2 que por êle é fluxado, isto é, $1,2 R_2O_3$.

O fundido total é: $CaO + P_2O_5 + R_2O_3 + SiO_2$

O teor de fluxo, como já vimos, é dado por:

$$[\text{fluxo: (fundido total)}] \times 100$$

Façamos a aplicação desses cálculos a algumas amostras da rocha fosfática de Araxá com as seguintes composições:

Amostras	P_2O_5 %	CaO %	R_2O_3 %	SiO_2 %	CaO/ P_2O_5	Analistas
1	30,77	43,40	9,39	5,58	1,39	José Marcelino de Oliveira
2	32,80	45,74	7,00	0,57	1,39	Flávio Gonçalves
3	34,43	47,23	6,45	0,88	1,38	Maurício Guimarães
4	32,61	45,08	5,83	0,64	1,38	*
5**	29,1	39,5	13,4	0,9	1,35	Edith Moyses

Quadro FTF-1

* Média de 6 análises feitas na Alemanha, fornecidas por Moacyr Carneiro.

** Amostra média representativa da produção industrial de rocha moída pela CAMIG, em Araxá, nos meses de Janeiro a abril de 1962 (fornecida por Moacyr Carneiro).

AMOSTRA 1

$$F = 0,9 (43,4 - 30,8) = 11,3$$

11,3 é a sílica necessária para formar o eutético F; como a rocha contém apenas 5,6% há uma deficiência de SiO_2 :

$$\text{SiO}_2 - E = 5,6 - 11,3 = -5,7$$

$$G = 1,2 \times 9,4 = 11,3$$

Como já havia deficiência de SiO_2 para F, o valor de G será negativo também.

Assim a sílica necessária deverá ser:

$$\text{SiO}_2 = -11,3 - 5,7 = -17,0$$

O sinal - significa deficiência.

Como a rocha contém menos SiO_2 que exigido para formar o eutético F, temos que o fluxo G será:

$$G = \text{R}_2\text{O}_3 = 9,4$$

$$\begin{aligned} \text{Fundido total} &= \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \\ &= 43,4 + 30,8 + 9,4 + 5,7 = 89,3 \end{aligned}$$

$$\text{Teor de fluxo} = \frac{9,4}{89,3} \times 100 = 11\%$$

$$\text{Sílica de equilíbrio} = -\frac{17,0}{89,3} \times 100 = -19\%$$

Cálculos semelhantes feitos para as demais amostras conduziram aos resultados seguintes:

Amostras	Teor de fluxo %	Silica de equilíbrio %
1	11	- 19
2	8	- 23
3	7	- 22
4	7	- 20
5	18	- 30

Quadro FTF-II

Verificamos então que seria necessária a adição de aproximadamente 20% de SiO_2 à rocha fosfática de Araxá para sua desfluorização pelo processo TVA. Esta adição de SiO_2 fará com que o produto final tenha um teor de P_2O_5 cêrca de 0,83 do encontrado na rocha.

Convém observar que as composições do quadro FTF-I se referem a amostras sêcas a 120°C. Se, no entanto, levarmos em conta que a rocha perde cêrca de 5% de seu pêsso quando aquecida à temperatura de fusão e se dê a eliminação de fluor (~2,5%), o teor de P_2O_5 do produto final será cêrca de 0,92 do encontrado na rocha sêca a 120°C. Assim, por exemplo, a amostra 4 dará um produto final côm 30% de P_2O_5 .

Talvez fosse interessante realizar a parte experimental da desfluorização da rocha de Araxá em escala de laboratório, seguindo os mesmos métodos dados por Elmore, Huffman e Wolf (14). No entanto, como as dificuldades em se conseguir um forno com as condições para as experiências são grandes e, como tudo indica, o comportamento da rocha de Araxá deve ser idêntico ao da rocha do Tennessee, chamamos que talvez não fossem compensadores os esforços dispendidos.

Como já mencionamos anteriormente, o produto fi-

nal, denominado fosfato tricálcico fundido, é considerado de comprovada eficiência, tendo em vista os ensaios agrônômicos feitos no campo. Assim sendo, desde que o processo TVA é perfeitamente aplicável à rocha de Araxá acreditamos que êle poderia ser adotado, no caso de se desejar um produto livre de fluor: Contudo, as condições econômicas e a tecnologia de produção são fatores determinantes na solução industrial.

Tanto quanto sabemos, as primeiras considerações sobre a possibilidade de desfluorização da rocha de Araxá, são devidas a J.B. Araujo que julgou também aplicável o processo do TVA (2):

Volfkovich (28, pgs.65-70) estudou um novo processo de desfluorização de rochas fosfáticas empregando um forno ciclone Knorre, em escala piloto. Usando um concentrado de apatita de Kola, com 39,4% de P_2O_5 e 3,1% F chegou a um produto contendo 34-36% P_2O_5 soluvel em ácido cítrico a 2% e 0,1% F. É interessante notar que nesse trabalho há várias citações bibliográficas referentes à termodinâmica do processo o que é de grande valor para estudos comparativos.

II - TERMOFOSFATO

A) - GENERALIDADES

Denomina-se termofosfato ao produto obtido pela fusão duma rocha fosfática com um silicato de magnésio (olivina ou serpentina). Nos Estados Unidos recebe o nome de "Thermo-Phos" (29, pg.387). No Japão é designado por FMP (Fused Magnesium Phosphate) (15).

O termofosfato é um produto vítreo, portanto amorfo, constituído por um complexo de silicato e fosfato de cálcio e magnésio contendo ferro e outros constituintes menores. Foi produzido industrialmente, pela primeira vez, em 1946, nos Estados Unidos (8).

A produção de termofosfato tem se desenvolvido notavelmente no Japão. Iniciou-se com uma fábrica de 19000 toneladas anuais em 1950 e em 1958 já havia 16 fábricas com uma produção total de 840000 toneladas anuais. Explica-se esse desenvolvimento de produção pelas vantagens apresentadas pelo termofosfato sobre os outros tipos de fertilizantes fosfatados.

De um modo geral as vantagens são as seguintes, comparadas aos outros produtos:

1) Sobre o superfosfato

Não requer consumo de ácidos muitas vezes existentes, em certas localidades, em grandes quantidades.

2) Sobre os fosfatos desfluorizados

Não há problema de refratários e não exige consumo de combustível tão elevado.

3) Sôbre outros fertilizantes fosfáticos obtidos por fusão com determinados agentes

A quantidade de olivina necessária é muito menor que outros materiais como silicato de cálcio, e o preço da olivina é muito mais baixo que o dos compostos alcalinos, como carbonato de sódio (fosfato Renania)..

O termofosfato é um fertilizante recomendado para solos ácidos. Uma tonelada equivale a 0,6 toneladas de calcário. Não é higroscópico, nem corrosivo, é granular, inodoro e insolúvel em água.

A produção econômica do termofosfato fica condicionada principalmente à obtenção de olivina ou serpentina a baixo preço ou seja à existência de jazidas próximas à fábrica.

Apezar de poderem ser utilizados fornos a gás ou a óleo combustível os fornos elétricos tri-fásicos (tipo carbureto de cálcio), estão sendo mais utilizados. Pelo menos no Japão ha 2 fornos a óleo para 14 elétricos. Isto não se deve apenas às facilidades de energia elétrica a baixo preço mas também às vantagens de operação. O consumo é cerca de 850Kw-h de eletricidade e 7 quilos de eletrodo (grafita) por tonelada de termofosfato (29).

B) - ESTUDOS SÔBRE A OBTENÇÃO DO TERMOFOSFATO

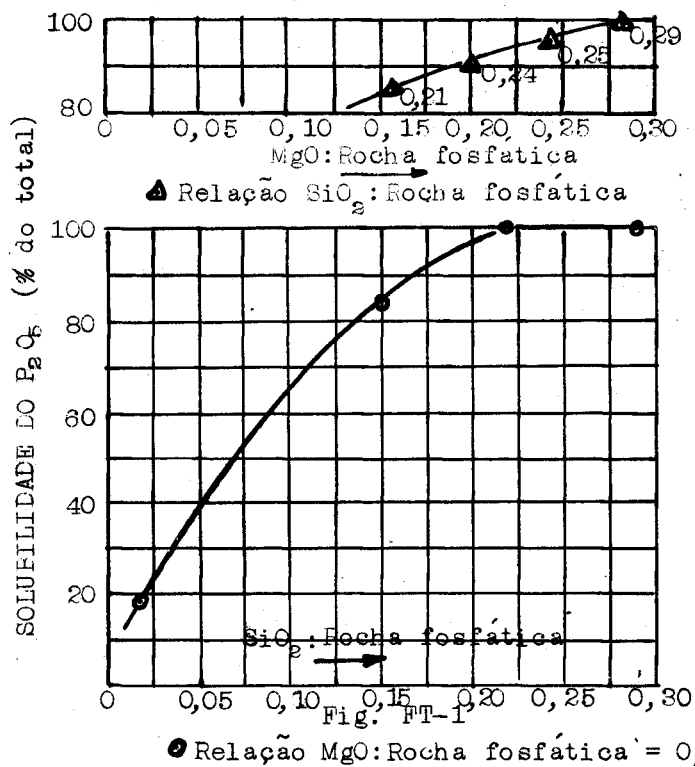
Deve-se a Walthall e Bridger (30) a obtenção do termofosfato. Seus estudos levaram à conclusão de que um máximo de solubilidade do P_2O_5 contido numa rocha fosfática era atingido para determinadas proporções de MgO e SiO_2 .

A rocha fosfática utilizada era proveniente do Tennessee contendo 33% P_2O_5 , 47% CaO, 6% SiO_2 , 3% Fe_2O_3 e :74.

3,6% F, como principais constituintes.

Damos abaixo as curvas obtidas para a solubilidade do P_2O_5 em função de MgO e SiO_2 adicionadas à rocha fosfática.

As misturas eram fundidas em forno elétrico entre 1450 a 1500°C, e as corridas eram tratadas com um jato d'água intenso (quenching).



Verifica-se pela curva acima que o máximo de solubilidade é atingido quando se tem 0,29 de MgO, 0,22 de SiO_2 para 1,00 de rocha fosfática.

Do ponto de vista econômico é óbvio que a olivina ou a serpentina seriam as matérias primas mais aconselháveis para o fornecimento de MgO e SiO_2 .

Estudos posteriores feitos com a mesma rocha fos

fática anterior e com uma olivina de composição: 0,9% CaO, 45,0% MgO, 43,9% SiO₂ e 8,1% Fe₂O₃ conduziram à curva seguinte:

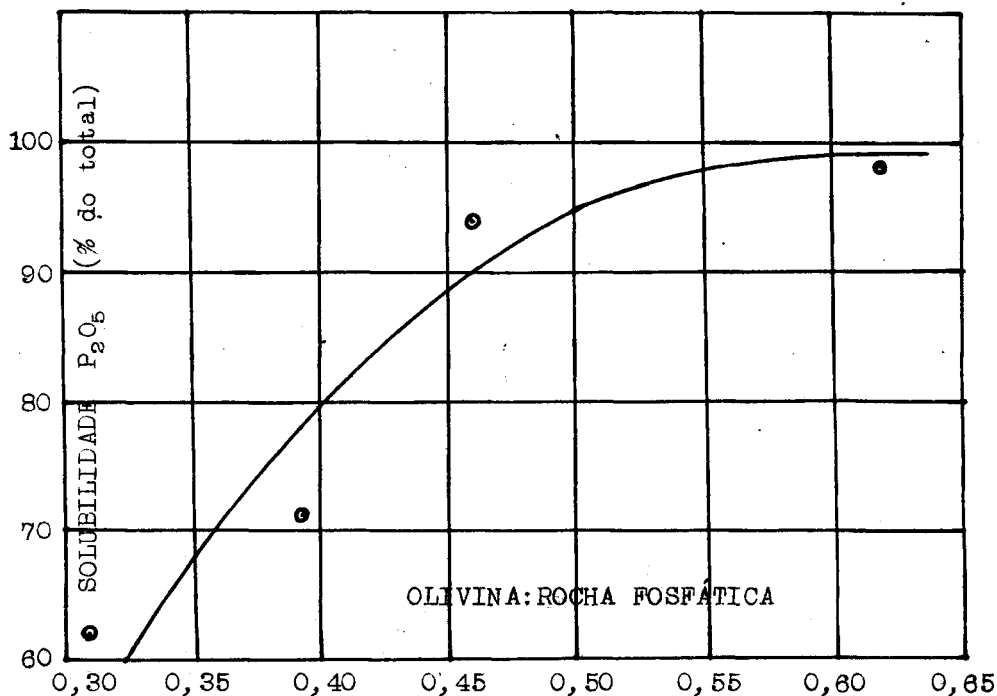


Fig. TF-2

Nota-se que uma solubilidade de 98% é atingida quando a relação rocha fosfática-olivina é 1:0,62 e que se obtém 94% de solubilidade quando a relação é 1:0,46. É mais aconselhável utilizar esta última proporção porque o produto final conterà 21,4% de P₂O₅ solúvel ao passo que o primeiro caso daria 19,8%.

Uma análise típica dum termofosfato é a seguinte: (19, pg.220).

	%
P ₂ O ₅ (total)	22,5
* P ₂ O ₅ (solúvel)	19,0
CaO	29,0
MgO	14,0
SiO ₂	23,0
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	7,5
F	1,8
* citrato amoneo neutro	

Quadro TF-1

C) - TERMOFOSFATO UTILIZANDO A ROCHA FOSFÁTICA DE ARAXÁ, MG.

Temos conhecimento de que a CAMIG (Companhia Agrícola de Minas Gerais) está executando um ante-projeto - para a construção de uma usina para a fabricação de termo-fosfato (10). O local será em Araxá, próximo à jazida de apatita e há facilidade para o suprimento de energia elétrica (CEMIG). A olivina é encontrada em Serra Negra-Patrocínio, localidade distante 160 Km de Araxá. Serão construídos 3 fornos elétricos, com 3 eletrodos, de 12000 KVA cada um e a capacidade de produção total deverá ser cerca de 150000 t/ano.

Para fins dos estudos básicos serão utilizados como matérias primas a rocha fosfática e olivina com a seguinte composição média:

Rocha fosfática		Olivina	
P ₂ O ₅	30%	MgO	38%
CaO	40%	SiO ₂	38%
SiO ₂	1%	Fe ₂ O ₃	14%
Fe ₂ O ₃	14%		
F	2,6%		

Quadro TF-2

Admitindo que o comportamento dessas matérias primas seja idêntico ao daquelas empregadas por Walthall e Bridger (30), a relação rocha fosfática-Olivina deverá ser 1:0,50 ou 2:1. O termofosfato, provavelmente terá a seguinte composição:

P_2O_5	20,0%
CaO	28,6%
MgO	12,6%
SiO_2	13,0%
Fe_2O_3	14,0%
F	1,2

Quadro TF-3

De acôrdo com os estudos de Walthall e Bridger (30) há volatilização de F durante o processo de fabricação do termofosfato, sendo de 29 a percentagem de F volatilizado para a relação rocha-fosfática-olivina igual a 1:0,46. A percentagem de F no quadro acima foi calculada nessa base.

Era nosso desejo realizar um estudo semelhante ao de Walthall e Bridger mas as dificuldades de equipamento adequado nos impossibilitaram de fazê-lo no momento. Tentamos utilizar um forno tipo Detroit de arco indireto mas surgiram vários problemas de refratário, de adaptações para jato d'água, etc., de modo que transferimos para outra ocasião as experiências.

A fim de termos uma ideia do comportamento do sistema rocha-fosfática-olivina em relação a temperatura de fluidez, preparamos várias misturas de composição variável. Construímos com elas cones (pirâmides) tipo Seger de

acôrdo com o método ASTM para a determinação da fusibilidade de cinzas de carvão e coque (3, pgs.1014-15).

- 1 - Resumidamente assim procedemos:
- 2 - Pulverização da rocha-fosfática e da olivina (separadamente) a - 200 mesh. [Usamos amostras correspondentes às análises do quadro TF-2].
- 3 - Secagem na estufa (120°C) até pêsso constante. Colocadas no dessecador.
- 4 - Pesagem de quantidades determinadas dos dois materiais a fim de se obterem misturas com 0, 20, 40, 60, 66 (2 : 1), 80 e 100% de rocha fosfática.
- 5 - Homogeinização completa das misturas feitas.
- 6 - Adição de algumas gotas de solução aquosa de goma-arábica a algumas gramas de cada mistura.
- 7 - Modelagem das pirâmides no molde apropriado.
- 8 - Secagem na estufa e retirada das pirâmides.
- 9 - Montagem numa base refratária (ainda não endurecida) de Al_2O_3 , feita no momento com algumas gramas de Al_2O_3 e água para formar pasta. (As pirâmides foram montadas em forma de V bem aberto para facilitar a inspecção futura dentro do forno).
- 10 - Aquecimento do conjunto base-pirâmides num forno de mufla até 900°C.
- 11 - Colocação do conjunto calcinado num forno especial onde se fará o estudo de fusibilidade das diversas misturas de acôrdo com o prescrito no método acima citado.

OBSERVAÇÕES:

- 1 - Usamos solução de goma-arábica em vez de solução de dextrina porque achamos mais vantajosa. A fim de conseguirmos retirar as pirâmides com mais fa-

cilidade do molde, aplicamos a êste, prèviamente, uma película de parafina.

2 - De acôrdo com o método ASTM: D 271-58 são as seguintes as convenções para os vários aspectos apresentados pelas pirâmides em relação às temperaturas:

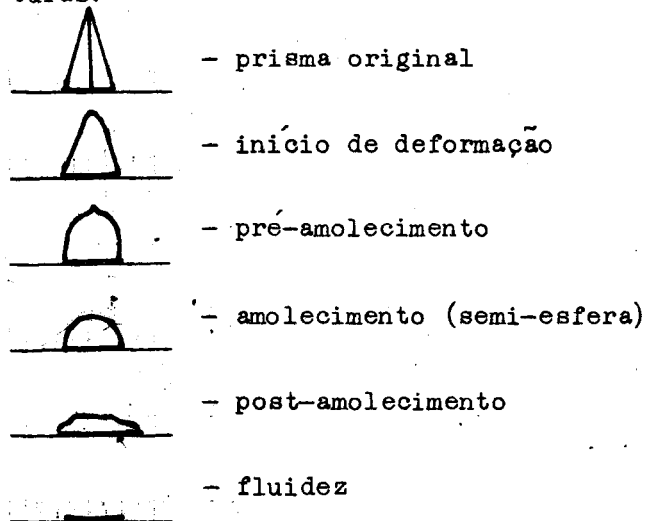


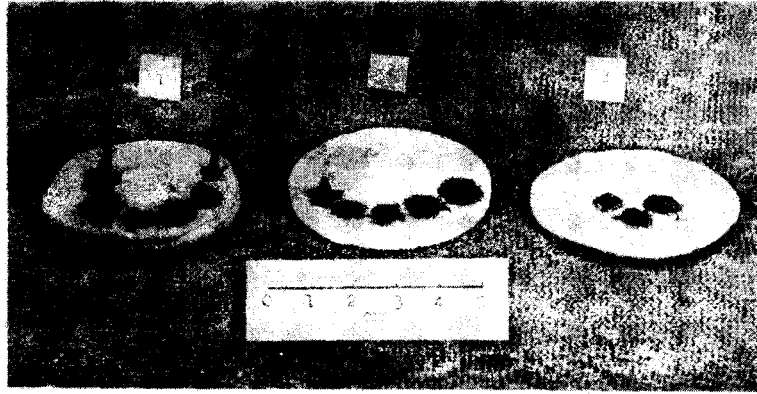
Fig. TF-3

A temperatura de fluidiez é aquela acima da qual o material flue com relativa facilidade.

Para essas determinações utilizamos um forno "Strohlein" de resistência de carvão, 27 KwA operando até 300A. A temperatura máxima dêsse forno é 1800°C. As temperaturas foram dadas por um par Pt-Pt (18% Rh) protegido e registradas automaticamente num gráfico. Como contrôle usamos um pirômetro ótico calibrado.

Damos uma fotografia dos conjuntos base-pirâmides como ilustração.

As regiões próximas ao "eutético" foram estudadas.



das com mais detalhe repetindo-se a experiência com pirâmides de composições próximas às do "eutético" e utilizando-se um forno "Haraeus" com orifício de observação lateral e taxa de aquecimento mais controlada (2 e 3, fotografia).

As observações feitas conduziram ao diagrama a-

baixo:

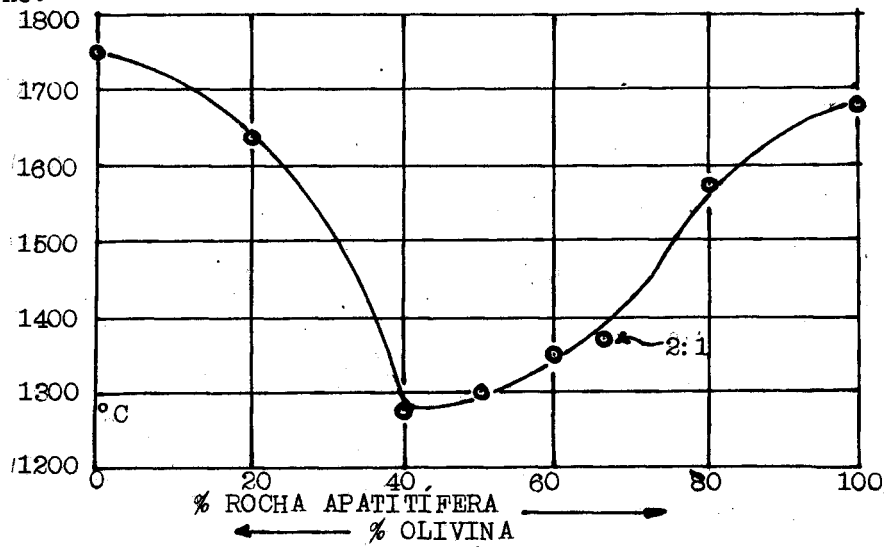


Fig. 11-4

Verifica-se que o ponto "eutético" corresponde a 40% da rocha fosfática e a uma temperatura de 1270°C. A mistura 2:1 tem uma temperatura de fluidez igual a 1370°C.

Conforme Walthall (30) a temperatura a que é feita a "corrida" é cêrca de 1450°C, um pouco acima à de fluidez encontrada por nós. Isto é porque àquela temperatura mais elevada há maior fluidez do banho facilitando a "corrida" e o efeito do tratamento com jato d'água.

Seria pertinente justificar porque não utilizar uma composição para a mistura correspondente ao ponto "eutético" porque nesse caso poder-se-ia obter um produto a preço mais baixo. Isto é apenas aparente porque êsse produto assim obtido teria um teor de P_2O_5 de cêrca de 12% apenas não podendo assim concorrer com outros fertilizantes fosfatados existentes no mercado.

De acôrdo com Hill (17) um termofosfato deve ter sua composição dentro dos seguintes limites:

	%
P_2O_5	19,7 - 23,6
CaO	28,3 - 35,5
MgO	11,5 - 18,5
Al_2O_3	0,6 - 3,7
Fe_2O_3	1,96 - 3,86
SiO_2	19,2 - 23,8
F	1,65 - 2,22

Quadro TF-4

Voltando ao quadro TF-3 observamos que o termofosfato obtido com as matérias primas da composição mencionada no quadro TF-2, possui um teor de Fe_2O_3 acima do li-
82.

mite. Não sabemos que influência teria isto nas propriedades fertilizantes do termofosfato desde que não encontramos referência a este fato na literatura consultada.

A fim de obter informações preliminares para a possível fabricação de termofosfato, a CAMIG enviou há alguns meses para um Orgão oficial do Governo Japonês uma quantidade suficiente de rocha fosfática de Araxá e de olivina de Serra Negra, MG. e foi fabricado o termofosfato, em escala piloto. Damos no quadro TF-5 a análise química das matérias primas empregadas e do produto obtido (10):

	Rocha fosfática %	Olivina %	Termofosfato %
P_2O_5	31,7	-	22
CaO	41,7	-	29
MgO	-	38,0	13
Al_2O_3	1,9	1,6	} 13
Fe_2O_3	11,5	14,2	
SiO_2	4,6	39,1	17
F	3,1	-	2,4

Quadro TF-5.

Pode ser verificado pelo cálculo que a firma japonesa utilizou uma mistura 2:1 de rocha fosfática-olivina, o que está de acordo com as nossas indicações dadas anteriormente, levando em conta que a rocha fosfática utilizada pelo laboratório japonês era mais rica em P_2O_5 .

Pelo exposto neste capítulo chegamos à conclusão de que é perfeitamente viável a fabricação industrial de termofosfato a partir da rocha fosfática de Araxá. Somos de opinião que a CAMIG está na orientação certa. Desejamos que os planos sejam concretizados e que no futuro a agri-

cultura brasileira possa contar com mais êste tipo de fertilizante fosfatado.

Para finalizar êste capítulo desejamos acrescentar que o termofosfato além de P_2O_5 , possui como fertilizante o MgO e SiO_2 também assimiláveis pelas plantas, bem como CaO . A influência do magnésio é atualmente de reconhecida importância por ser elemento constituinte da clorofila. O SiO_2 é necessário às culturas de arroz, trigo, etc. Em estudos recentes feitos no Japão a eficiência do termofosfato foi 15, 14 e 40% maior que a do superfosfato nas culturas de arroz, trigo e soja, respectivamente.

Recentemente os russos têm feito vários estudos sobre a produção de termofosfato. Eis algumas referências (Chem. Abst.):

Kutateladze e outros (21) fizeram estudos de laboratório usando uma serpentina da Georgia Soviética e Apatita de Khibina para a obtenção de termofosfato. Verificaram que havia maior solubilidade de P_2O_5 em ácido cítrico a 2% quando

$$\frac{\% CaO + \% MgO}{\% SiO_2 + \% P_2O_5} = 1 \quad e \quad \frac{\% CaO}{\% MgO} = 1,35 - 1,41$$

Bobrownicki e outros (8) verificaram que um índice de solubilidade acima de 99% é obtido quando se tem uma mistura com 40% de apatita e 60% de serpentina, aquecida a 1400°C durante 30 minutos, com tratamento com jato de água. Semelhante ao de Walthall e Bridger.

Bekturov e outros (5) trataram num forno ciclone uma mistura de fosforita, apatita, nefelina, astrakanita (mineral com a seguinte composição: $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$) e cinzas de antracita. O produto obtido a 1400°C, tinha 24% P_2O_5 completamente solúvel em ácido cítrico a 2% e apenas 0,04-0,84.

-1% de F.

III) - FOSFATO ALCALINO (POTÁSSICO)

Ao terminarmos esta parte final em que fizemos algumas considerações sôbre o aproveitamento industrial da rocha apatitífera de Araxá, vamos nos referir ligeiramente a um tipo de fertilizante fosfatado contendo também potássio.

Convém lembrar que êsse tipo de fertilizante é análogo ao chamado fosfato da Renania fabricado há mais de 40 anos na Alemanha, sendo sua composição típica a seguinte - (19, pg. 217):

P_2O_5 , total	28,0
P_2O_5 (Peterman)	27,5
CaO	42,0
SiO_2	10,5
Na_2O	12,2
R_2O_3	4,5
F	1,5

Quadro FA-1

É oportuno observar que não é muito farta a literatura a respeito da fusão de uma rocha fosfática com uma rocha potássica. Verifica-se que, embora haja indicações gerais, é necessário um estudo especial de acôrdo com a matéria prima a ser utilizada.

Sendo os nossos solos, de um modo geral, pobres em fósforo e potássio é altamente desejável um fertilizante que contenha esses elementos em forma assimilável e a baixo preço. Já iniciamos nesse sentido alguns estudos de

laboratório partindo da mesma amostra da rocha de Araxá utilizada nas experiências com pirocones. A rocha potássica utilizada é procedente da Serra do Salitre, MG., distante ~80 km de Araxá. Após conseguirmos mais alguns dados de laboratório já programamos alguns ensaios, em escala piloto, em um forno elétrico, tipo Detroit (10).

A rocha potássica empregada tem a seguinte composição (componentes maiores):

SiO ₂	55,2%
Fe ₂ O ₃	9,4%
Al ₂ O ₃	18,1%
CaO	0,6%
MgO	0,2%
Na ₂ O	2%
K ₂ O	12%
P.F.	2.2%
Analista: Edith Moyses	

Quadro FA-2

Preparamos pirocones de misturas com 0, 20, 40, 50, 60, 80 e 100% da rocha apatitífera e correspondentemente 100, 80, 60, 50, 40, 20 e 0% de rocha potássica da Serra do Salitre, MG. Usamos os mesmos dispositivos e técnicas já descritos na parte do termofosfato. Empregamos o forno Heraeus, de visão lateral, resistência "Globar", temperatura máxima 1400°C. A curva de fluidez está representada na figura seguinte (FA-1).

Observa-se que a mistura com 20% de rocha apatitífera é a que apresenta a temperatura de fluidez mais baixa, a 1380°C.

A temperatura de fluidez 1680°C da rocha apatití

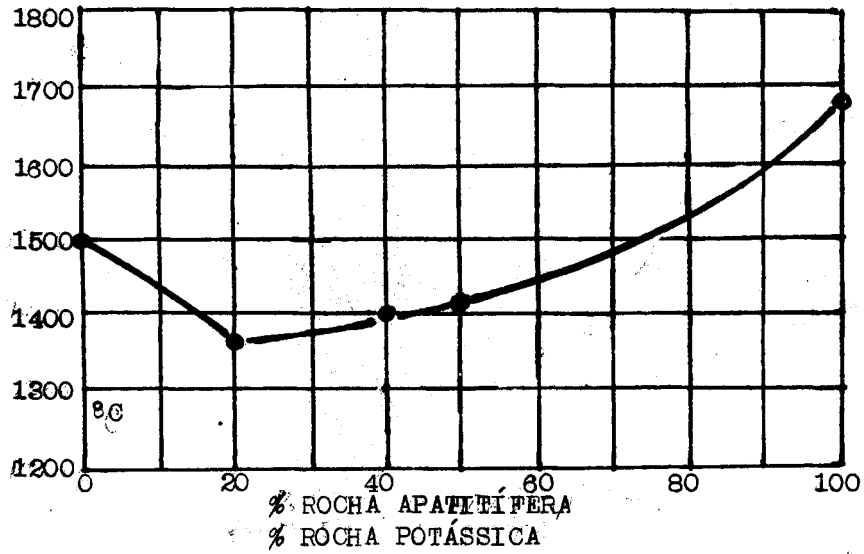


FIG. F

fera de Araxá foi marcada usando os dados da curva do termofosfato.

Podemos observar na fotografia seguinte o resultado final da experiência. Notam-se os pirocones 6 e 7, (80 e 100%) da rocha de Araxá, ainda intactos, especialmente o último.



Como dissemos acima, prosseguimos nossas pesquisas nesse setor e dentro de alguns meses esperamos chegar a algumas conclusões.

CONCLUSÕES

Embora a composição química da rocha de Araxá não seja constante, há sempre ocorrência de fluorapatita, bari_u tina, goetita e sílica. A calcita nem sempre ocorre e no material que sofreu intemperismo, praticamente não existe.

A presença de carbonato-apatita parece indubitável em vista dos ensaios termo-gravimétricos, exame petrográfico e diagrama de raios-X. A espectrografia de infravermelho seria um método excelente para a comprovação final.

O desprendimento de CO₂ que se observa quando se trata a rocha com HCl diluído não significa haver calcita porquanto a carbonato-apatita também se comporta de um modo semelhante.

A maior solubilidade da rocha de Araxá em relação a fluorapatita de Monteiro é devida às dimensões de seus cristalitos que são da ordem de 400A, em média, enquanto que na fluorapatita de Monteiro são cristais "infinitos". Ao que tudo indica as dimensões dos cristalitos constituem o fator predominante na solubilidade da rocha de Araxá. Não foi possível estabelecer ainda, para o nosso caso, uma relação quantitativa.

Acreditamos que a solubilidade das apatitas crip

tocristalinas deva variar de acôrdo com sua composição e não seja devida sòmente às dimensões dos cristalitos.

Seriam então dois pontos importantes que merecem um estudo mais acurado: a relação quantitativa entre o tamanho dos cristalitos e a solubilidade para um mesmo tipo de apatita e a solubilidade, para um mesmo tamanho de cristalito, dos diversos tipos de apatitas criptocristalinas.

Quanto ao aproveitamento podemos considerar os seguintes pontos:

1) A jazida de Araxá contém uma reserva bem razoável de rocha apatitífera com teor de P_2O_5 suficientemente elevado para a fabricação de fertilizante fosfatado.

2) A existência de jazidas de rocha magnésiana, serpentina (olivina) e de rocha potássica (feldspatoide) em pontos relativamente próximos de Araxá já foi comprovada.

3) O suprimento de energia elétrica é fácil e abundante na região de Araxá.

4) As vias de comunicação são boas e Araxá está situada numa região próxima a grandes áreas em que a produção agrícola é notável (Triângulo Mineiro, Sul de Minas, No roeste de São Paulo, leste de Goiás, etc.)

5) A jazida é de propriedade da CAMIG, na qual o govêrno do Estado de Minas Gerais possui 51% das ações e é seu dever incrementar a produção agrícola do Estado.

6) A fabricação de fertilizantes fosfatados utilizando as matérias primas existentes na região de Araxá é perfeitamente viável o que, aliás, já está sendo providenciado quanto ao termofosfato.

7) É aconselhável a formação de um grupo que se encarregasse dos estudos de laboratório a fim de pesquisar novos métodos, aperfeiçoar os existentes e adaptá-los às nossas condições locais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Ando, Jumpei - (Chuo Univ., Tokio) - Kôgyô, Kagaku Zasshi, 60, 1497-1501 (1957) [Chem. Abst., sept., 1959]
- 2 - Araujo, Jayme B. de, e Cassio M. Pinto - "Notas sobre fertilizantes fosfatados" - Avulso 8 - Departamento - Nacional da Produção Mineral - Rio de Janeiro, 1948.
- 3 - ASTM Designation: D271-58, ASTM Standards, 1958, parte 8.
- 4 - Azaroff, Leonid V. e Martin J. Buerger - The Powder Method in X-ray Crystallography - McGraw-Hill Book Co., Inc. - New York, 1958.
- 5 - Bekturov, A.B., S.I. Kalmyskov & V.V. Tikhnov Vestruk Akad. - Nauk Kazakh, SSSR, 4, nab, 53-61 (1958). [Chem. Abst., March, 1959]
- 6 - Bobrownicki, I.W., T. Pieniaziek, T. Schroeder & S. Stopa - Przemyst Chem., 35, 392-5 (1958) [Chem. Abst. March, 1959]
- 7 - Buckley, H.E. - "Crystal Growth" - John Wiley & Sons, Inc. - 1951.

- 8 - Caldwell, Paul, Chem. Eng. 53, 212-214 (Nov. 1946)
- 9 - Campos, Milton - Contribuição ao estudo físico-químico da fluorapatita - Tese de Docência Livre para a Faculdade de Química, Física e Eletroquímica - E.E.U.M.G. - 1961 - Belo Horizonte.
- 10 - Carneiro, Moacyr - Informação pessoal.
- 11 - Catani, R.A. e A.C. Nascimento - Influência do grau de finura na solubilidade dos fosfatos naturais - Rev. Agricultura, nº 2, vol. XXIX, 1954, Piracicaba, São Paulo.
- 12 - Cullity, B.D. - Elements of X-ray Diffraction Addison-Wesley Publishing Co., Inc. - Mass. - 1956.
- 13 - Dana, J.D. & E.S. Dana - The System of Mineralogy, - vol. II - John Wiley & Sons. Inc., 7th Ed., 1951.
- 14 - Elmore, Kelly L., Ernest O. Huffman and William W. Wolf - Defluorination of Phosphate Rock in the Molten State - Factors Affecting Rate of Defluorination - Ind. Eng. Chem., 34, 40-8 Jan. 1942.
- 15 - Fused Magnesium Phosphate Manufacturers' Association, Fused Magnesium Phosphate Fertilizer - Chiyoda-Ku, Tokio, Japan.
- 16 - Guimarães, Djalma - Nota Preliminar sobre a Jazida de Barreiro, Município de Araxá, Avulso 2 - Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais - Belo Horizonte, 1961.

Horizonte, 1946.

- 17 - Hill, W.L., F.N. Ward, W.H. Armiger and K.D. Jacob -
Composition and Fertilizer Value of Phosphate Rock
Magnesium Silicate Glasses - J. Assoc. Offic. Agr.
Chemists 31, 381-7, 1948.
- 18 - Ilchenko W. e Djalma Guimarães - Apatita de Barreiro,
Araxá, Minas Gerais - Belo Horizonte, 1958.
- 19 - Jacob, K.D. - Fertilizer - Technology and Resources in
the United States, vol. III - Agronomy - Academic Press
Inc., Publishers, N.Y., 1953.
- 20 - Klug, H.P., Leroy E. Alexander - X-ray Diffraction
Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials
- John Wiley & Sons, Inc. - 1954, pg. 491-538.
- 21 - Kutateladze, K.S. I.I. Chkhikvadze - Soobscheniya
Akad. Naukgruzin, SSR, 21, 539-42 (1958) [Chem. Abst.
July, 1959]
- 22 - Menicucci Sobrinho, Lourenço - Estudo Químico da Apa-
tita de Araxá, Avulso 10, Instituto de Tecnologia In-
dustrial de Minas Gerais - Belo Horizonte - 1949.
- 23 - Pinto, Mário da Silva - Boletim n° 10, Relatório da
Diretoria (1936-1942), L.P.M., 1942 - Rio de Janeiro.
- 24 - Romo, Luis A. - (Univ. of Wisconsin, Madison)
J. Am. Chem. Soc., 76 - 3924-5 (1954)

- 25 - Taylor, A. - X-ray Metallography - John Wiley & Sons, Inc. - 1961.
- 26 - TVA (Development of Processes for Production of Fused Tricalcium Phosphate) - Chem. Eng. Rep. n°7 - Tennessee Valley Authority - Wilson Dam, Alabama - 1953.
- 27 - Visse L., Mineralogie des Apatites Calciques - Facteurs de Solubilité - C.R. Acad. Sci. (Paris), 236, 1583-5, 1953.
- 28 - Volfkovich, L. - Chim. & Ind., 82, 65-70 (1959).
- 29 - Waggaman, Wm. H., Phosphoric Acid. Phosphates and Phosphatic Fertilizers - Ind. Ed., Reinhold Publishing Corp., 1952.
- 30 - Walthall, J.H. and Bridger, G.L., Fertilizer by fusion of rock phosphate with olivine, Ind. Eng. Chem., 35, 774-777 - 1943.
- 31 - Wallayes, Robert - "Contribution a l'etude des Apatites phosphocalciques" - Ann. de Chimie, Tome VII, Nov-Déc. 1952.
- 32 - Winand. L. - Étude Physico - Chimique du Phosphate Tricalcique - Hydraté et de L'Hydroxylapatite - Ann. Chim., Tome VI - Deuxieme Semestre - Sept.-Oct.-1961.

Í N D I C E

Alargamento ideal, β	39
Alexander, L. E.	39
Algeriano, fosfato natural (solub.)	29
Ando, J.	58
Apatita (ver também rocha fosfática e rocha apatitife- ra de Araxá)	8, 12
Apatita de Araxá:	
aproveitamento	9, 58, 59
birrefringência máxima	13
linhas difração raios-X	51
tamanho cristalitos	52
textura	8
Apatita da Flórida	53
Apatita do Norte da África	53
Araujo, Jayme Benedito de	9, 28, 72
ASTM, ensaio de fusibilidade	79
- , fichas de difração raios-X	17, 18, 22
Astracanita	84
Baritina	8, 12, 88
- curva termogravimétrica	15
Bekturov, A. B.	84
Biotita	8
Bobrownicki, I. W.	84
Bragg, L.	39
Bragg, lei de	36
Bridger, G. L.	74, 78
Buckley, H. E.	57
Calcita	8, 13, 16, 88
- Curva termogravimétrica	15

CAMIG	58,77,83,89
CaO- P ₂ O ₅ - SiO ₂ , diagrama de equilibrio	61
(CaO-P ₂ O ₅)- R ₂ O ₃ - SiO ₂ , diagrama equilibrio	63
Carboapatita (ver tambem carbonatoapatita)	9, 12, 13, 16, 25, 17, 27, 88
- intensidade linhas difração	20
Carbonato	16, 17
Carbonatoapatita (ver carboapatita)	
Carneiro, Moacyr	69,77,83,86
Catani, R. A.	29
Chevenard, termobalança	13
Cinética solubilidade rocha de Araxá	54
- - - - - , curvas	55, 56
Coelho, Iphygenio Soares	7
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	11
CONCLUSÕES	88
Convolução, analise de	48
Cripcristalina	54, 89
Cristalitos, tamanho de	35, 36, 50
- - - - - apatitas Norte África	53
- - - - - Flórida	53
- - - - - Araxá	52
Cullity, B. D.	39
Debye-Scherrer, método do pó	50
- - - - - , câmara	50
Desfluorização rocha fosfática	61
Detroit, forno	78
DIAGRAMAS DE RAIOS-X (GUINIER)	17
Distribuição granulométrica e teor de P ₂ O ₅	32
Elmore, K. L.	60,71
ESPECTROGRAFIA INFRAVERMELHO	27
Eutético, olivina-rocha Araxá	82
Flogopita	8

Fluorapatita	9, 12, 25, 59, 88
- ficha ASTM diagrama raios-X	22
- Monteiro	13
- , curva termogravimétrica	13
- diagrama $d \times I/I_1$	23
- intensidade difração	20
- solubilidade-granul.	29, 33
Fluorita	12
Fluxo, teor de	61
FOSFATO ALCALINO (potássico)	85
Fosfato desfluorizado	9
- Renânia	9, 74, 85
- tricalcico- α	59
- tricalcico- β	59
FOSFATO TRICALCICO FUNDIDO	59
- - - composição	60
Fosfatos naturais, solubilidade	29
Fourier, transformadas	48
Gafsa, fosfato natural de	29
Geiger-Muller, detetor	55
Goetita	12, 88
- curva termogravimétrica	13
Gonçalves, Flávio	12, 69
Guimarães, Djalma	7, 8, 30
Guimarães, Mauricio	12, 69
Guinier, câmara de	13, 19, 20, 25
Heraeus, forno	81, 86
Hidroxiapatita	11, 17, 25, 27
- curva termogravimétrica	16
- intensidade linhas raios-X	20
Hidroxiapatita (ver hidroxiapatita)	
Hilger, microfotômetro	51
Hill, W. L.	82
Huffman, E. D.	60, 71
Ilchenko, W.	30

Infravermelho, espectrografia	13, 16, 27
Jacupiranga, fosfato natural de	29
Jarrel-Ash, microfotômetro	51
Jones, F. W., método gráfico	48
Jones, curvas de correção	49
Klug, H. P.	39
Knorre, forno ciclone de	72
Kristalloflex-II Siemens	50
Kutateladze, K. S.	84
Magnetita	8, 12
Marroquino, fosfato natural	29
Meia largura	48, 50
Menicucci Sobrinho, Lourenço	9
Moysés, Edith	69
Nascimento, A. C.	29
Nefelina	84
Oliveira, José Marcelino de	11, 69
Olivina	76, 77, 83
- -rocha fosfática (relação)	76, 78, 83, 84
Peixoto, Fernando	12
Petermann, método de	28
P-32	54
Pinto, Cassio Mendonça	9, 28
Pinto, Mário da Silva	7
Quartzo	11, 51
Rocha apatitífera de Araxá (ver também apatita de Araxá)	
- - - análise química	11
- - - aproveitamento	9, 58, 59
- - - curva termogravimétrica	13
- - - diagrama de raios-X (Guinier)	19, 23, 24
- - - distribuição granulométrica	30
- - - índice solubilidade	32, 33
- - - perfis linha difração	51

-	-	- relação $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	12
-	-	- "sintética"	13
-	-	- tamanho de cristalitos	50
Rocha fosfática de Araxá (ver rocha apatitífera e apatita de Araxá)			
Rocha potássica			9, 86
Romo, L.			27
Scherrer, P.			38
Scherrer, equação de			38, 39, 47, 50
Schleiniger, método de			29, 54
Seger, pirocones			78
Serrote, fosfato natural de			29
Sílica equilibrante			61
Sílica de equilíbrio (ver anterior)			
SOLUBILIDADE ROCHA FOSFÁTICA DE ARAXÁ			28
-	e granulometria, rocha Araxá		29
-	- Monteiro		29
-	e tamanho partículas		58
-	- cristalitos		53
Superfosfato			9, 84
Taylor, A.			39
T. V. A. (Tennessee Valley Authority)			9, 59
TERMOFOSFATO			73, 84
-	composição química		76, 78, 83
TERMOGRAVIMETRIA			13
Triga Márk I, reator nuclear			54
Tunisia, fosfato natural de			29
Visse, L.			16, 35, 53
Volkovich, I.			72
Wallayes, R.			25
Walthall, J. H.			74, 78
Wolf, W. W.			25