



CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT – RESULTADOS PRELIMINARES

Silverol, A. C.¹; Toledo, M.C.M.¹; Benedito, D. da S.² e Prochnow, L.I.²

1. Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP, alinesilverol@igc.usp.br; mcristol@usp.br

2. Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ “Luiz de Queiroz”, USP, danielab@esalq.usp.br; liprochn@esalq.usp.br

Palavras Chave: Apatita, Fertilizante, Angico dos Dias, Processo Humifert, Compostos Organo-Fosfatados.

INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros, de maneira geral, possuem grandes restrições com relação à agricultura, já que são intensamente lixiviados em virtude da predominância do clima tropical em sua formação. Assim, para a viabilidade da produção agrícola em grande escala, é necessária a aplicação maciça de fertilizantes para suprir o solo de macro e micronutrientes indispensáveis ao desenvolvimento das plantas.

O fósforo, um dos macronutrientes, é liberado naturalmente nos solos pela alteração intempérica do mineral apatita, pouco abundante na crosta terrestre. O comportamento do fósforo nos solos é bastante complexo, após sua liberação pelo intemperismo, na forma PO_4^{3-} , já que se associa tanto às frações minerais como às frações orgânicas. Quando aplicado artificialmente no solo em formas mais solúveis do que a apatita natural, como é o caso da maioria dos fertilizantes fosfatados, o fósforo liberado pelos fertilizantes é em grande parte indisponibilizado para aproveitamento das plantas, pois sofre adsorção nos minerais de ocorrência natural nos solos tropicais (caolinita e oxihidróxidos de ferro e alumínio, principalmente), além de reagir com os íons cálcio presentes no solo, adicionados na forma de $CaCO_3$, para a correção da acidez.

Os fertilizantes fosfatados tradicionais, por serem mais solúveis que os minerais fosfáticos naturais, disponibilizam nos solos mais P do que as plantas aproveitam, e os solos passam a ter excesso de fosfato adsorvido em seus minerais, indisponível para culturas posteriores, obrigando a novas aplicações de fertilizantes, quando o ciclo se repete: o fertilizante é dissolvido, parte pequena do P liberado é aproveitado pelas culturas (P lábil), parte importante é adsorvida pelos minerais dos solos (P não lábil), e o excesso de P no meio termina por ser lixiviado para as águas superficiais e subterrâneas, provocando ou acelerando processos de eutrofização de corpos d'água. Segundo Barros (1997), apenas 8% do P fornecido aos solos através da aplicação de fertilizantes é efetivamente utilizado pelas plantas.

A fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil utiliza matéria prima (apatita) proveniente de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, que respondem pela maior parte da produção (Catalão I - GO, Tapira e Araxá - MG, Jacupiranga e Jiquiá - SP, principalmente) e formações sedimentares (Patos de Minas - MG, Irecê - BA, Olinda - PE).

A produção de fertilizantes fosfatados a partir destes minérios gera muitos rejeitos, em todas as suas etapas, desde a lavra e beneficiamento, passando pelos processos industriais de produção de fertilizantes e sua aplicação nos solos. Entre os rejeitos estão materiais ainda ricos em P mas cujo aproveitamento não é possível pelos atuais métodos industriais, representando, portanto, um bem mineral não utilizado e um passivo ambiental preocupante, vistos os grandes volumes envolvidos.

Entre as possibilidades alternativas à fertilização tradicional, o processo Humifert produz compostos organo-fosfatados com liberação mais lenta do P neles contido, para serem utilizados como opção aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, valorizando os minérios fosfáticos de baixo teor ou de difícil aproveitamento ou mesmo os rejeitos de minas e de usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento daqueles materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil das jazidas e a exploração mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

O PROCESSO HUMIFERT

O processo Humifert (Sternicha, 1988) de produção de fertilizante organo-fosfatado baseia-se no ataque do fosfato natural por ácido nítrico nascente e na utilização de amônia como fonte primária do reagente ácido.

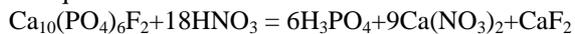
O equipamento, patenteado na França, opera através da passagem de um fluxo de ar com óxidos de nitrogênio por uma mistura de rocha fosfática moída e matéria orgânica com umidade adequada. Após combustão do amoníaco, através da oxidação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina, em temperaturas entre 650°C e 800°C, são produzidos óxidos nítricos que, em contato com a umidade da mistura fosfato + matéria orgânica, transformam-se em ácido nítrico na própria superfície das partículas fosfáticas, que sofrem reação ácida, formando compostos do tipo $Ca(H_2PO_4)_2$ ou $CaHPO_4$, além de nitratos e hidróxidos de Ca e, eventualmente, outros compostos.

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Conforme indicam as reações a seguir, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria um fosfato monocálcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria um fosfato bicálcico (solúvel em ácido cítrico a 2%), sendo impossível



orientar a reação para formação de um ou outro composto.

- ataque total:



- ataque intermediário:



- ataque parcial:



O resultado é uma mistura de sais, incluindo fosfatos solúveis, de ácido fosfórico e de apatita não atacada residual, além de compostos orgânicos modificados também pelo ataque Humifert. Na fase de maturação do produto, as reações podem continuar a ocorrer, como entre o ácido fosfórico e a apatita ou o fosfato bicálcico:



Finalmente, após maturação, o material obtido constituído por complexos fósforo-húmicos, tem características físico-químicas que determinam uma menor reação com o solo, aumentando o aproveitamento pelas culturas.

Resultados obtidos em pesquisa anterior (Oba, 2000), realizada em um equipamento micropiloto instalado na Universidade de Toulouse, *Institut National Polytechnique* de Toulouse, França, já demonstraram a viabilidade de produção em escala de laboratório e da aplicação destes compostos em pequenos ensaios agrônômicos. Suas conclusões estimularam a continuidade do projeto, visando à melhor compreensão dos compostos obtidos pelo processo Humifert através da utilização de várias técnicas analíticas, ensaios de

solubilidade do P e experimentos em casa de vegetação. Assim, os produtos obtidos por Oba (2000) foram caracterizados (Passos *et al.*, 2004 e Passos, 2005) e foi montado um equipamento no Brasil para continuidade das pesquisas, incluindo a produção de novos compostos, utilizando diferentes materiais fosfáticos e orgânicos, para aplicação em ensaios agrônômicos em condições brasileiras.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados preliminares da produção dos compostos Humifert, inaugurando esta linha de pesquisa no Brasil, e da caracterização mineralógica, por DRX, e análise química parcial, com os ensaios de solubilidade do fósforo, dos primeiros compostos organo-fosfatados obtidos pelo equipamento brasileiro, a partir do minério de Angico dos Dias (BA) e lodo de esgoto.

MATERIAIS E MÉTODO

Os compostos foram produzidos em um equipamento micropiloto em escala de bancada (foto 1), construído conforme projeto original cedido pelo INPT (França), pela empresa Tecnal, com auxílio financeiro da FAPESP, instalado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Foi utilizado material representativo do minério fosfático de Angico dos Dias - BA, jazida cuja operação foi recentemente iniciada, com teor médio em P_2O_5 de cerca de 18%, misturado a um material orgânico proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico.



Foto 1. Equipamento micro-piloto Humifert instalado no Instituto de Geociências, USP.



RESULTADOS E DISCUSSÕES DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A comparação entre os difratogramas da rocha fosfática inicial, da mistura sem ataque e da mistura processada no equipamento Humifert em diferentes tempos (Fig. 1) indicaram diminuição na intensidade dos picos referentes aos minerais presentes na rocha fosfática, o que corresponde tanto à diluição dos minerais na mistura com matéria orgânica como à sua destruição parcial pelo ataque Humifert.

Há, nas curvas de DRX, evidências de compostos neoformados; são os picos de 2,274 e 1,817Å (Fig. 1), que podem ser associados aos compostos fosfato bicálcico e ácido fosfórico (fichas PDF-ICDD 9-80, 9-390 e 25-378), possibilidade também aventada por Passos (2005), em sua caracterização dos materiais produzidos no equipamento original Humifert, na França. No entanto, os dados ainda não são suficientes para que a presença destes compostos seja afirmada categoricamente.

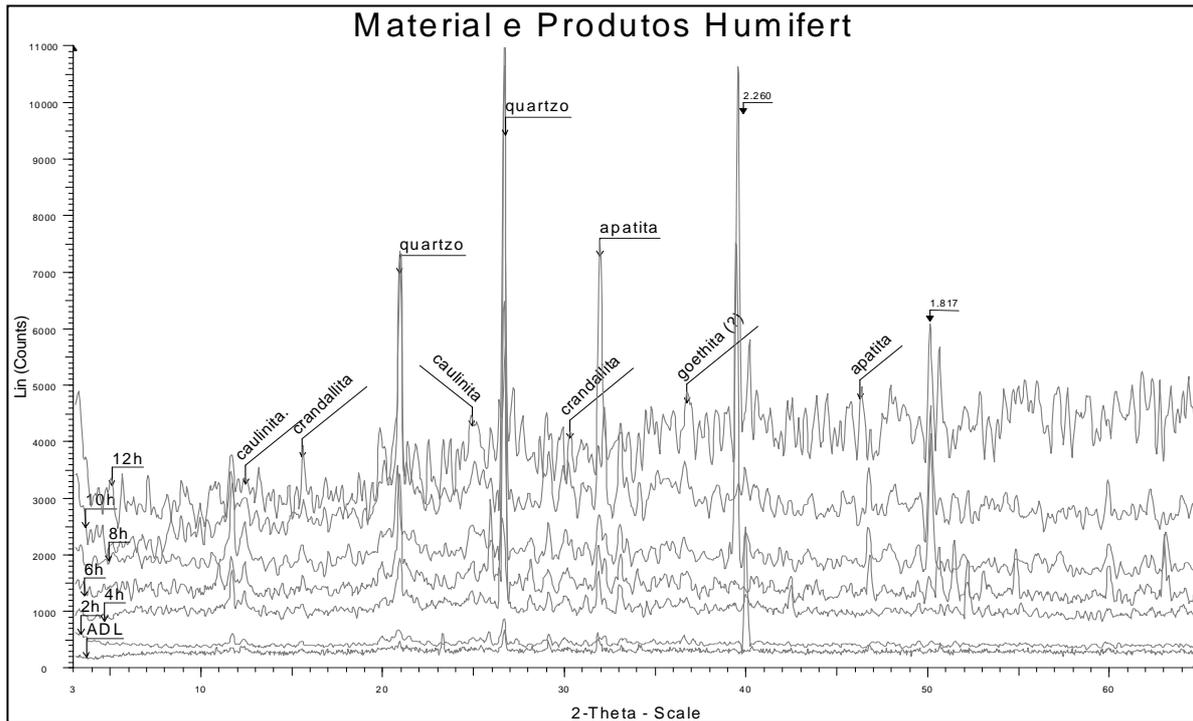


Figura 1. Curvas de difração de raios-X da mistura natural (ADL) e das misturas processadas no Humifert em 2h, 4h, 6h, 8h, 10h e 12h, mostrando os picos dos minerais principais e os possíveis picos dos neoformados durante o processo.

SOLUBILIDADE EM ÁGUA, EM CNA E EM ÁCIDO CÍTRICO 2%

O objetivo das análises de solubilidade do P foi avaliar o potencial de disponibilização do fósforo nos compostos produzidos e saber em qual tempo de processamento o material tem melhor desempenho, para utilização nos ensaios agrônômicos em casa de vegetação na ESALQ - USP. Além disso, os dados também foram utilizados para calcular a quantidade de composto que será adicionado em cada vaso, de modo que seja fornecida quantidade suficiente de P para

desenvolvimento das plantas e posterior avaliação da eficiência agrônômica.

Os resultados preliminares (Fig. 2) mostraram que o ataque de 12h foi o mais efetivo, solubilizando mais de 50% do P_2O_5 , indicando que o ataque realizado pelo processo Humifert é capaz de liberar uma boa quantidade de fósforo; com os resultados dos ensaios agrônômicos em andamento, será possível avaliar se a quantidade liberada é suficiente para um bom desenvolvimento das plantas

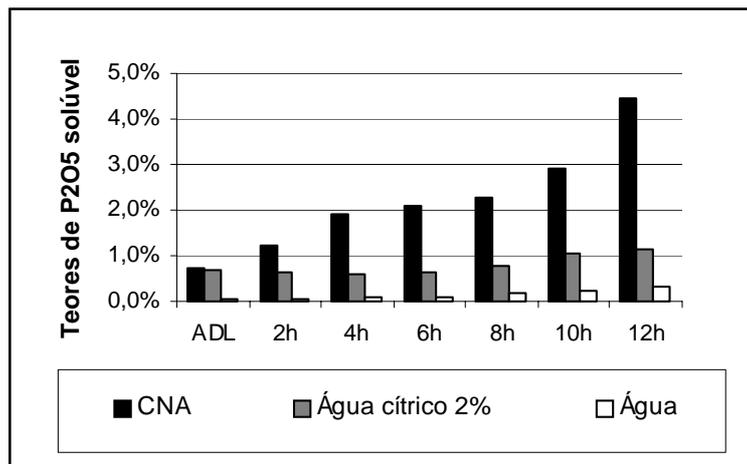


Figura 2. Gráfico mostrando os resultados obtidos de solubilidade de acordo com o tempo de exposição.

Nota-se que a solubilidade em água, que representa o P prontamente disponível para as plantas, é mais baixa para todas as amostras (tanto material não processado como processados em tempos diferentes), seguida da solubilidade em ácido cítrico, que mostrou valores intermediários para todos, e, finalmente, da solubilidade em CNA, que, não só é muito maior que a solubilidade em ácido cítrico, mas aumenta com taxa mais elevada, conforme aumenta o tempo de ataque no reator Humifert. Os valores obtidos foram considerados normais, já que se trata de fosfatos naturais que não passaram por processos industriais que visam solubilização total (ou mesmo parcial) do material.

Com relação à comparação entre a solubilidade em CNA e em ácido cítrico 2%, eram esperados resultados inversos aos encontrados, já que a apatita é mais solúvel em ambiente ácido, e não alcalino. Isso pode indicar que estão sendo formados compostos que são mais solúveis em CNA, ou seja, em meio alcalino, do que em condições ácidas, situação mais comum em solos tropicais. A tendência de aumento de solubilidade dos compostos com o tempo de exposição ao processo Humifert mostra que, mesmo em 12h de processamento, não foi atingido o máximo de transformação na mistura, de forma que, no futuro, deve-se proceder a ataques com maior duração.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados preliminares obtidos mostraram que o equipamento montado no Brasil está funcionando como o original, ou seja, que o material foi realmente atacado pelos óxidos nitrosos e conseqüentemente pelo ácido nítrico nascente, conforme as análises difratométricas e químicas parciais indicaram. Além disso, mostraram a possibilidade do aparecimento de novos compostos, a serem confirmados.

Os ensaios de solubilidade demonstraram que o ataque promovido pelo processo é capaz de transformar a fase portadora de P para aplicação como fertilizante, cuja eficiência agrônômica será determinada nos ensaios em andamento na ESALQ.

O processo Humifert é uma das alternativas pesquisadas na busca por novos materiais que possam substituir ou diminuir o uso de fertilizantes tradicionais por produtos de solubilidade mais baixa, com liberação gradual de fósforo para as plantas, além de diminuição da quantidade desse elemento no solo, tanto fixado como liberado para as águas, diminuindo, assim, a contribuição da fertilização dos solos ao processo de eutrofização. Entre as vantagens da utilização do processo, está o aproveitamento de certos rejeitos de mineração, ricos em P₂O₅ mas inviáveis para a produção normal de fertilizantes, o que significaria a diminuição dos gastos e dos problemas ambientais com a sua disposição. Além disso, outro fator positivo é a possibilidade de aproveitamento de material orgânico de várias origens na fabricação do composto organo-fosfatado, diminuindo a necessidade de estocagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES, ao COFECUB e CNPq pelos auxílios na forma de bolsas e auxílios à pesquisa, bem como à empresa Galvani S.A. e ao CETEM/MCT pelo acesso à área e obtenção do minério fosfático de Angico dos Dias.

REFERÊNCIAS

- Andrade, C.A. 2004. Fração orgânica de biossólidos e efeito de estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto. Tese de Doutorado, ESALQ, USP, 95p.
- Brasil, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria 01 de 04/83; Portaria 03 de 12/06/86. 1982. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura; legislação e fiscalização. Brasília. 88p.
- Oba, C.A.I. 2000. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Tese (Doutorado) EP, USP, 173p.
- Passos, C.M.; Toledo, M.C.M.de; Oba, C.A.I. 2004. Caracterização da fase fosfática de compostos organo-fosfatados produzidos pelo processo Humifert. In: Cong. Brasileiro de Geologia, 23. Anais. Araxá: CBG, 2004.



- Passos, C. M. 2005. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. Dissertação (Mestrado) IGc, USP, 145p.
- Santos, C. N. 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias, BA. Dissertação (Mestrado) IGc, USP, 131p.
- Silva, A. B., Liberal, G. S., Grossi-Sad, J. H., Issa Filho, A., Rodrigues, C.S.; Riffel, B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (BA), uma associação carbonatítica precambriana. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 81-108.
- Sternicha, F. 1988. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet n° 87 13177, França