

NEOFORMAÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO E COMPORTAMENTO DA SOLUBILIZAÇÃO DO FÓSFORO NO PROCESSO HUMIFERT

Aline Carneiro SILVEROL
Maria Cristina Motta de TOLEDO
Wilson Tadeu Lopes da SILVA

RESUMO

O processo Humifert é um método alternativo de fabricação de compostos fertilizantes que visa o melhor aproveitamento da rocha fosfática, um recurso natural não renovável. A vantagem do processo é não apresentar limitações em relação ao teor de P_2O_5 e, assim, viabilizar economicamente a exploração do minério fosfático e/ou rejeitos dessa mineração. O processo utiliza materiais fosfáticos e orgânicos para produzir compostos organo-fosfatados. Neste trabalho, os compostos gerados a partir de uma mistura de rocha fosfática e lodo de esgoto mostraram uma tendência de aumento não linear na solubilidade do fósforo no decorrer do tempo de reação, possivelmente relacionado à dinâmica das transformações biogeoquímicas. Análises por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostraram a neoformação de fases fosfáticas. Nas etapas onde o fósforo e o cálcio encontram-se imobilizados em neoformações inorgânicas, por exemplo na fase sintética similar à brushita, a solubilidade é menor. Por outro lado, quando o fósforo não estiver fortemente fixado a extração é facilitada. Esta complexa situação envolve a cinética das reações, que, uma vez ainda não controlada nos procedimentos de operação do reator, pode provocar diferentes graus de ataque. Os resultados indicam que o processo Humifert pode ser eficiente para converter formas menos solúveis de fósforo em mais solúveis, as quais associadas à matéria orgânica, podem gerar compostos fertilizantes mais interessantes do ponto de vista ambiental e econômico.

Palavras-chave: rocha fosfática, resíduo de mineração, matéria orgânica, resíduos orgânicos, fertilizante alternativo.

ABSTRACT

The Humifert process is an alternative method for manufacturing fertilizer compounds and for the better utilization of phosphate rock, a non-renewable natural resource. The advantage of this process is that it does not have limitations regarding P_2O_5 content, which makes the exploitation of phosphate deposits and/or mining waste economically viable. The process uses phosphate and organic materials to produce organophosphate compounds. In this study, compounds generated from a mixture of phosphatic rock and sewage sludge showed a nonlinear trend of increased phosphorus solubility during reaction time, probably related to the dynamics of biogeochemical processes. Analysis by X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed neoformation of phosphate phases. Solubility is lower in stages in which phosphorus and calcium are mainly immobilized in inorganic neoformation, such as a synthetic phase similar to brushite. On the other hand, when phosphorus is not strongly fixed, extraction is facilitated. This complex situation involves reaction kinetics, not yet controlled by reactor operating procedures, which may result in different degrees of attack. The results indicate that the Humifert process may be an efficient way to turn less soluble phosphorus into soluble forms, which associated with organic matter may form compounds that are more economically interesting and more environmentally friendly.

Keywords: phosphatic rock, mining waste, organic matter, organic waste, alternative fertilizer.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento químico insubstituível para a vida e em muitos produtos industriais, motivo da crescente preocupação com a otimização de suas “fontes” naturais não renováveis (GILBERT 2009). No Brasil as reservas medidas de P_2O_5 são da ordem de 230 Mt e a cada ano 2% vêm sendo exauridas (DNPM 2010).

Os principais produtos fabricados a partir das concentrações naturais de P são os fertilizantes, que, no Brasil, têm como matéria prima as rochas ígneas intemperizadas - que respondem pela maior parte da produção (Catalão I-GO, Tapira e Araxá-MG, Cajati e Juquiá-SP, Angico dos Dias-BA) - e as formações sedimentares (Patos de Minas-MG, Irecê-BA). Juntam-se outros depósitos que ainda não apresentaram viabilidade técnica ou econômica para exploração como aqueles de Anitápolis-SC, Ipanema-SP e Itaitia-CE (TOLEDO *et al.* 2004).

A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil baseia-se principalmente no tratamento sulfúrico de concentrados de apatita, que requer altos teores de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . A complexidade geológica de muitos depósitos brasileiros de fosfato torna tecnicamente difícil, ou mesmo inviável, a obtenção de concentrados que atendam às especificações de mercado (KAHN 1999, TASSINARI *et al.* 2001, TOLEDO *et al.* 2004). Assim, estima-se que cerca de 1 bilhão de toneladas de rejeitos da mineração fosfática serão acumulados entre 2010 e 2030 (BRASIL 2011). Nesse contexto, o processo Humifert (STERNICHA 1988) pode representar uma alternativa para se aproveitar o rejeito da produção tradicional de compostos fertilizantes.

O processo Humifert baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo compostos nitrogenados e água, que se interagem com uma mistura de rocha fosfática e matéria orgânica introduzida em um reator. Essas misturas ocorrem em um equipamento constituído por três partes: um reator, um recipiente oxidante e um digestor. As etapas químicas que determinam o processo Humifert são: (i) combustão da amônia com formação de óxidos nitrosos, (ii) transformação oxidativa em óxidos nítricos, (iii) formação do ácido nítrico produzido diretamente na mistura e (iv) ataque dos fosfatos e da matéria orgânica da mistura inicial pelo ácido nítrico, com formação de compostos do tipo H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ ou $CaHPO_4$, além de nitratos e hidróxidos de cálcio e, ainda, compostos orgânicos distintos dos iniciais (STERNICHA 1988, ROUQUET 1989, BIDEgain 1995).

Os ataques químicos à apatita e à matéria orgânica promovem uma série de transformações na mistura que resulta em materiais diferentes dos iniciais. O fósforo liberado da apatita inicial pode associar-se à matéria orgânica transformada pelas reações e formar novos compostos organo-fosfatados.

O composto Humifert, nome dado ao grupo de materiais modificados no reator, apresenta como vantagem a propriedade de permitir liberar lentamente o fósforo nele contido (STERNICHA 1988) e, assim, constituir-se como um produto alternativo aos fertilizantes químicos convencionais. Além disso, valoriza materiais fosfáticos que possuem limitação ou aceitação de uso no mercado, como os fosfatos intemperizados, por apresentarem oxihidróxidos de Fe e Al, além de fosfatos secundários, como a crandalita, que dificultam o processo de concentração de P_2O_5 . Ressalta-se ainda que a matéria orgânica presente em sua composição pode interagir com íons metálicos do solo e, consequentemente, retardar a mobilização do fósforo (HAVLIN *et al.* 1999).

No entanto, existe uma lacuna quanto ao entendimento das transformações que ocorrem durante o ataque ácido e consequente liberação de fósforo da rocha fosfática e suas interações com a matéria orgânica, bem como na determinação do grau de solubilidade do fósforo após o ataque Humifert. O estudo desses aspectos é de grande importância para a compreensão do comportamento do fertilizante no solo e o seu aproveitamento pelas plantas. Além disso, as novas associações orgânicas e minerais formadas não são totalmente conhecidas, apesar das várias pesquisas já realizadas na França (AMOROS 1987, ROUQUET 1989, BIDEgain 1995, BIDEgain *et al.* 2000) e no Brasil (OBA 2000, TOLEDO *et al.* 2005, SILVEROL *et al.* 2007, BENEDITO *et al.* 2010, SILVEROL 2010). O objetivo principal deste trabalho é avaliar as transformações (químicas/físico-químicas/mineralógicas) de uma mistura inicial (rocha fosfática e matéria orgânica), quando submetida ao processo Humifert, e suas implicações na solubilidade do fósforo e na neoformação de compostos inorgânicos e orgânicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos Humifert foram produzidos a partir da mistura de rocha fosfática (fonte de fósforo) e lodo de esgoto (fonte de matéria orgânica).

A rocha fosfática é proveniente da Associação Alcalina de Angico dos Dias - BA e ocorre alojada no embasamento gnáissico-migmatítico, aflorando ao longo de um escarpamento, modelado por arenitos

e conglomerados do Siluro-Devoniano. A associação contém piroxenitos, álcali-dioritos, carbonatitos (sovitos), sienitos e lamprófiros, com carbonatitos e sienitos predominantes (SILVA *et al.* 1988).

SILVA *et al.* (1988) ainda destacam que a Associação Alcalina de Angico dos Dias representa a primeira associação carbonatítica de idade proterozóica descoberta no âmbito do Cráton São Francisco. As mineralizações de apatita são responsáveis pela formação de dois tipos de jazimento fosfático: o primário, representado por apatita sovitos, e o secundário, mais enriquecido em apatita, definido como apatitito.

O apatitito é resultante de processos de enriquecimento supergênico residual atuantes desde o Plioceno-Pleistoceno; sua formação deve-se à maior estabilidade da apatita aos processos intempéricos em relação aos carbonatos e silicatos. Esse minério é significativamente mais rico em P_2O_5 que a rocha sã, com teores médios de 23% no manto de intemperismo mineralizado. A composição desse manto inclui minerais primários residuais como apatita, baddeleyita, zircão, magnesita e ilmenita, e minerais supergênicos, como vermiculita, argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro, apatita coloidal, gorceixita e goyazita (SANTOS 2001).

O lodo de esgoto foi coletado em lagoas de decantação da estação de tratamento de esgoto doméstico do Município de Jundiá (SP) e disposto em pilhas cobertas para secagem em temperatura ambiente.

Amostras volumétricas de lodo e rocha fosfática foram secas em estufa a 40 °C por 24 h e agitadas em peneiras de malha 2 mm; a fração retida foi fragmentada, de modo que todo o material tivesse partículas menores que 2 mm para melhor eficiência do processo operacional no reator.

A mistura inicial foi preparada com os materiais peneirados na proporção aproximada, em massa, de duas partes de rocha fosfática para três partes de lodo. Após homogeneização a mistura recebeu a adição de água destilada (20% da massa total da mistura seca). Desta mistura foram retiradas sete alíquotas de 500 g para o tratamento no reator Humifert.

Os compostos produzidos em períodos crescentes de tempo de exposição no reator (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 h) geraram, respectivamente, as amostras “compostos Humifert” ADLO 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12.

Duas alíquotas representativas de cada tempo de ataque no reator foram secas em estufa a 60 °C por 24 h. Uma delas foi pulverizada em moinho de disco/bolas “cobalto-tungstênio” para os ensaios de solubilidade do fósforo, pH e para as análises por difração de raios X (DRX). A outra, mantida no seu

estado original, foi impregnada com resina epóxi para fabricação de lâminas delgadas, para análise ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

2.1. Caracterização dos compostos Humifert

Para a determinação dos valores de pH, 2 g de amostra foram adicionadas a 10 mL de água Milli-Q e submetidas a agitação por 1h. O valor do pH da solução foi determinado com um medidor de pH Analion PM608 de eletrodo combinado de vidro.

A solubilidade do fósforo nos compostos foi determinada com o objetivo de estimar a sua disponibilidade no solo. As extrações em citrato neutro de amônio (CNA + H_2O), ácido cítrico a 2% e água, expressas em porcentagem (%) de P_2O_5 solúvel, foram realizadas por meio do método gravimétrico do Quimiociac, de acordo com a metodologia proposta em BRASIL (2007).

Todas as amostras das misturas obtidas nos diferentes tempos de reação foram analisadas por DRX para identificação das fases cristalinas pelo método do pó, em um difratômetro marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. Os difratogramas foram obtidos entre 0° a 80°2θ, passo angular de 0,02°2θ e 2 segundos por passo. A identificação das fases cristalinas fundamentou-se nas fichas PDF2 do ICDD (International Center of Diffraction Data 2003) e banco de dados da PAN-ICSD (Pananalytical Inorganic Crystal Structure Database 2007).

As análises ao MEV, com detector por dispersão de energia (EDS), para estudo micromorfológico e químico qualitativo das diferentes fases e suas relações espaciais, foram realizadas em seções delgadas (recobertas com carbono) da mistura inicial e dos compostos obtidos no reator. As imagens obtidas preferencialmente com elétrons retroespalhados ressaltam a diferença de composição química entre as fases, o que auxilia na investigação de detalhe e no reconhecimento de fases diferenciadas. O EDS permitiu identificar a composição química qualitativa, fundamental no diagnóstico de fósforo nos materiais transformados pelo processo Humifert, orgânicos ou não. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo STEREOSCAN 440, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e também detector de Ge e sistema INCA integrado.

3 RESULTADOS

A tabela 1 resume as características principais dos materiais utilizados no processo Humifert.

TABELA 1 – Caracterização dos materiais utilizados na preparação das misturas para exposição ao processo Humifert (1: por DRX; 2 e 3: item 2.1).

<i>Material</i>	<i>Composição mineral¹</i>	<i>pH²</i>	<i>% P₂O₅³</i>
<i>Angico dos Dias (AD)</i>	apatita, quartzo, caulinita, goethita, crandallita	6,3	18
<i>Lodo (L)</i>	quartzo, caulinita, sulfato de cálcio	5,8	2

3.1 Potencial hidrogeniônico - pH

Os resultados obtidos indicaram uma diminuição progressiva nos valores de pH à medida que se aumenta o tempo de exposição ao processo Humifert (Tabela 2). O composto inicial (0 h) apresentou pH de 4,35 e atingiu o valor de 3,30 no composto com 12 h de ataque.

TABELA 2 – Valores de pH para os compostos Humifert.

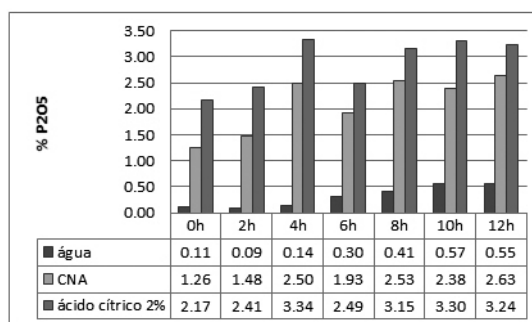
<i>Composto</i>	<i>Valores</i>
<i>ADLO 0h</i>	4,35
<i>ADLO 2h</i>	4,01
<i>ADLO 4h</i>	3,51
<i>ADLO 6h</i>	3,48
<i>ADLO 8h</i>	3,43
<i>ADLO 10h</i>	3,47
<i>ADLO 12h</i>	3,30

O decréscimo do valor do pH entre o composto 0 h e 12 h de ataque demonstrou que as reações envolvidas no processo Humifert tornaram o composto mais ácido, fato que potencializa as transformações na rocha fosfática - promovendo a dissolução da apatita e a liberação do fósforo - e a degradação da matéria orgânica.

3.2 Solubilidade do fósforo

Os resultados mostraram aumento da solubilidade dos compostos com o aumento do tempo de reação (Figura 1). Os compostos apresentaram maior solubilidade do fósforo no extrator ácido cítrico 2%, seguido do extrator citrato neutro de amônio (CNA) e, por último, na água. Isto evidencia um progresso na solubilidade do fósforo nos compostos Humifert em relação aos obtidos em

trabalhos anteriores (SILVEROL *et al.* 2007), antes das modificações realizadas no reator para otimizar a intensidade das reações químicas no digestor (RODRIGUES 2011).

FIGURA 1 – Solubilidade do fósforo nos compostos produzidos pelo reator Humifert com diferentes extratores. Teores em % de P₂O₅ pelo método gravimétrico do Quimiociac, de acordo com a metodologia proposta em BRASIL (2007).

O comportamento da solubilidade em água mostra uma evolução linear em relação ao tempo de exposição ao processo, ou seja, ela aumenta progressivamente com o tempo. Entretanto, os resultados da solubilidade nos extratores ácido cítrico a 2% e CNA mostram um comportamento de padrão aparente não linear. Os compostos apresentam uma tendência de aumento na solubilidade entre 0 h até 4 h, seguida por uma redução nos valores médios para os compostos de 6 h, tanto para ácido cítrico a 2%, como para o extrator CNA. No composto de 8 h houve nova tendência de crescimento da solubilidade, se comparados aos valores do composto de 6 h. Esse comportamento observado nos extratores CNA e ácido cítrico a 2% poderiam indicar a existência de duas fases de solubilização: a primeira entre 0 h e 4 h de exposição ao processo, e a segunda entre 6 h e 12 h.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo ao MEV com EDS acoplado teve como objetivo a investigação comparativa entre os materiais originais das misturas e aqueles transformados no reator, de modo a identificar as modificações promovidas pelo processo, seja em relação à morfologia, diferenças texturais ou químicas.

As análises ao microscópio eletrônico de varredura foram realizadas na mistura não submetida ao processo Humifert e também nos compostos gerados no reator ao tempo de 4 h e 10 h (amostras ADLO4 e ADLO10). Essas amostras, por apresentarem os maiores valores de solubilidade de fósforo, foram consideradas representativas da maior eficiência das reações do processo, e, portanto, com o maior potencial de mostrar as modificações de interesse no desse estudo.

3.3.1 Mistura inicial

Nota-se na mistura inicial (Figura 2a) a presença de grãos de minerais dos materiais originais, tais como apatita, quartzo e magnetita, além de aglomerados de material mineral fino (minerais secundários do intemperismo da rocha), incluindo minerais feruginosos e fosfatos secundários. Os grãos de apatita ocorrem como minerais residuais de intemperismo laterítico (Figura 2c), tal como observados no minério original (SANTOS 2001). O espectro EDS (Figura 2d) mostra que os picos de cálcio e de fósforo apresentam-se bem evidentes. O estrôncio provavelmente substitui o cálcio na estrutura da apatita. A presença de enxofre deve estar associada ao material orgânico e/ou a uma possível contaminação. Os grãos estão fraturados, como resultado do intemperismo físico no local de origem ou devido à preparação das amostras, e mostram superfícies nítidas e limpas.

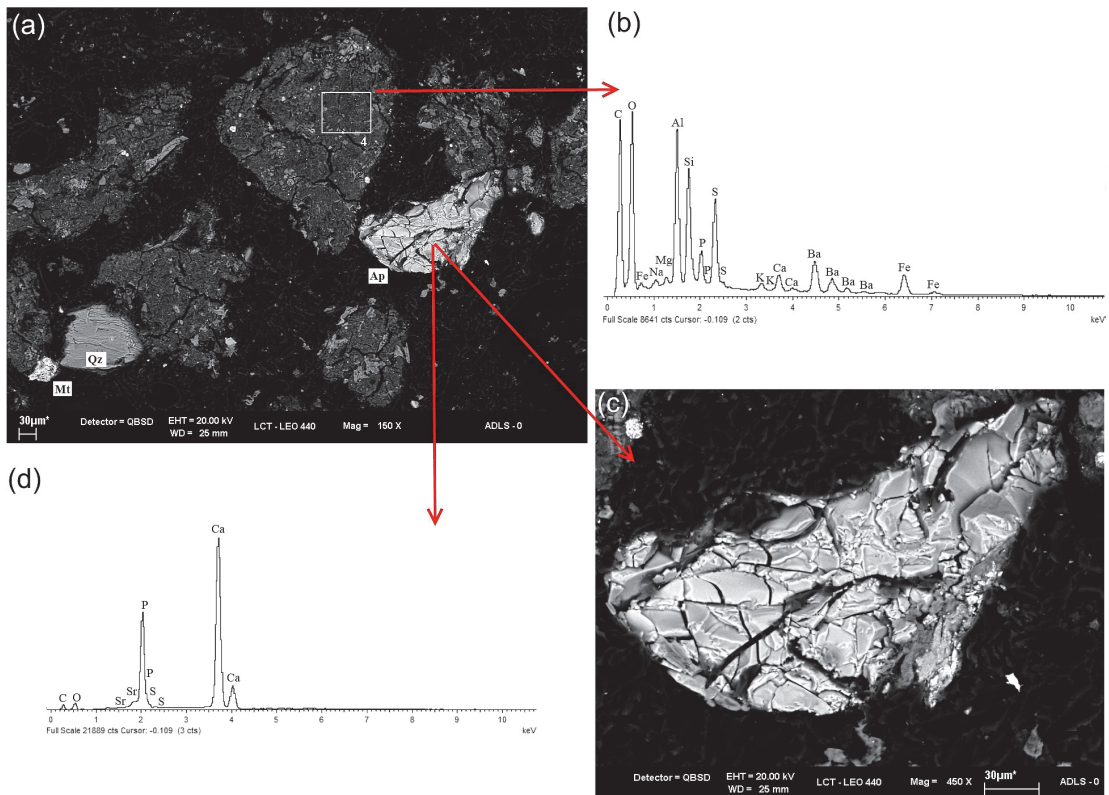


FIGURA 2 – Mistura (lodo + rocha fosfática) “in natura” preparada para o processo Humifert. Imagens e espectros do MEV. (a) Imagem geral do composto in natura: agregados ricos em matéria orgânica, grãos de apatita (Ap), quartzo (Qz) e magnetita (Mt). (b) Espectro químico de uma área do composto. (c) Detalhe do grão de apatita, evidenciando sua morfologia. (d) Espectro químico de um grão de apatita. Imagens em elétrons primários.

Observa-se ainda na figura 2a a presença de agregados heterogêneos de granulação fina, constituídos por misturas de minerais e materiais orgânicos. O espectro desses agregados (Figura 2b) apresenta vários elementos químicos, devido à mistura de diminutos componentes não individualizáveis, onde se incluem argilominerais, fosfatos aluminosos, oxihidróxidos de ferro, compostos orgânicos diversos, entre outros. Grãos de quartzo e de magnetita são comuns na rocha fosfática em estudo.

3.3.2 Modificações promovidas pelo tratamento Humifert

O estudo comparativo dos materiais (Figura 3) mostra o progressivo consumo dos grãos de apatita, desde as misturas iniciais até os compostos Humifert submetidos a maior tempo de ataque no reator. Observa-se feições de dissolução progressiva (Figuras 3a, d), com mudança do padrão dos espectros EDS (altura relativa dos picos de cálcio e

fósforo) (Figuras 3b, e), nas regiões dos grãos com alteração morfológica (surgimento de cavidades e irregularidades em relação aos grãos originais) (Figuras 3a, d). As diferenças de padrão dos espectros EDS não podem ser tomadas como referências quantitativas, mas apenas como indicio de modificações na composição química de certas áreas dos grãos em relação à apatita original. A presença mais evidente e frequente de fósforo nos agregados organo-minerais (Figura 3c), em relação às misturas iniciais, sugere que o fósforo liberado no ataque aos grãos de apatita fixa-se nos agregados orgânicos; tal presença é mais evidente nos compostos de 10 h do que nos de 4 h.

Os espectros EDS dos agregados organo-minerais representativos dos produtos das transformações do processo Humifert apresentam variabilidade de elementos químicos. Neles incluem-se os principais elementos disponíveis nos materiais iniciais (P, Si, Fe, Al, Ca e S), bem como o primeiro pico de carbono, não detectado nos espectros de outros materiais.

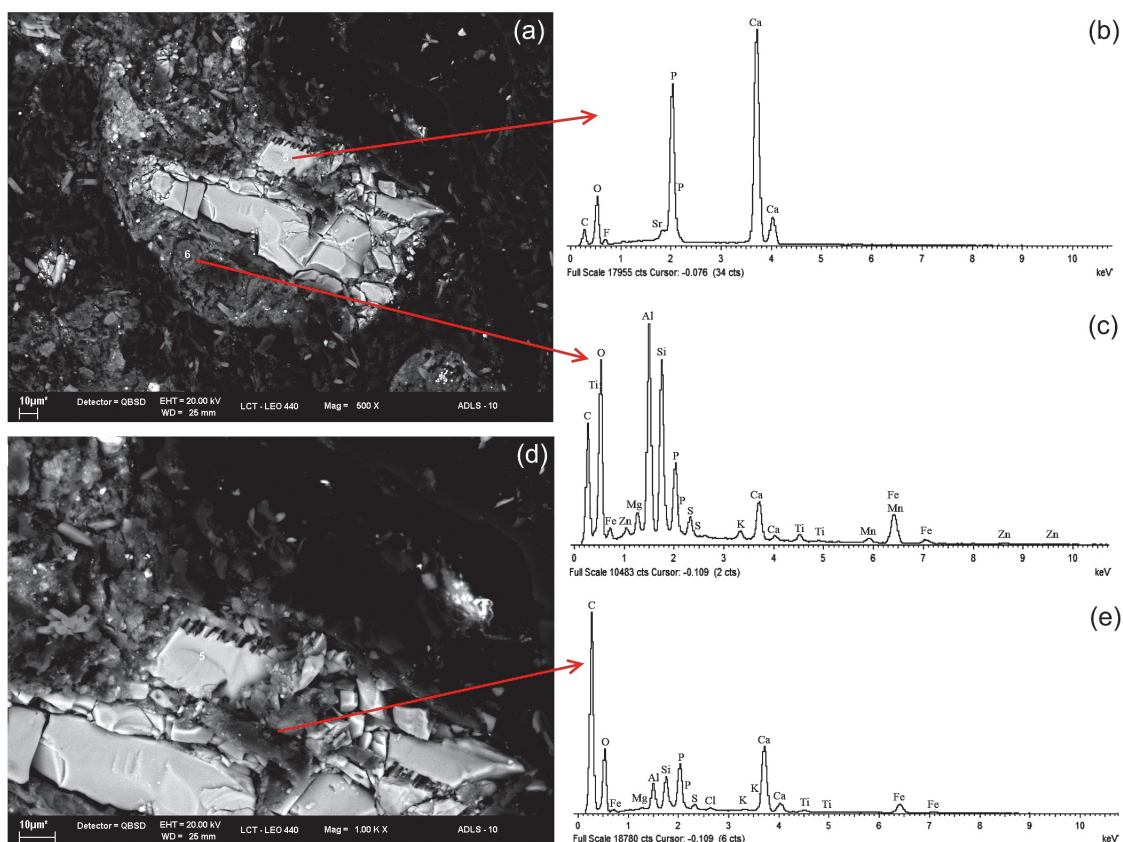


FIGURA 3 – Feições morfológicas do composto com 10 h de exposição produzido pelo processo Humifert. Imagens e espectros do MEV. (a) Agregado organo-mineral envolvendo grão de apatita; (b) espectro químico da porção não alterada do grão de apatita; (c) espectro químico representativo do agregado organomineral; (d) detalhe do grão de apatita; (e) espectro químico de uma área com textura modificada nos grãos de apatita. Imagens em elétrons primários.

Esses agregados na borda do grão de apatita (Figuras 3a, d) têm formato peculiar, ou seja, configuram um halo de produtos neoformados por alteração após a solubilização da apatita no processo Humifert, feição não observada nas misturas iniciais. A figura 3a mostra detalhes desta feição: um agregado de matéria orgânica que envolve um grão de apatita com sinais morfológicos de perda de material e mudança de textura ao longo de descontinuidades, interpretadas como feições de dissolução parcial e preenchimento dos espaços por possíveis produtos organo-minerais formados no processo Humifert. Observa-se ainda que alguns pontos da superfície do grão de apatita apresentam espectros EDS com altura de picos diferentes de uma apatita sã (Figuras 3b, e), indicando uma composição diferente da apatita inicial.

Esses dados sugerem que o ataque nítrico foi progressivo, ou seja, quando interrompido antes do consumo total do grão, deixa partes semi-dissolvidas, com perda de alguns elementos químicos, mas sem destruição completa do grão, como observado

nos processos de alteração natural (TOLEDO *et al.* 2004). A presença de material orgânico ocorre nessas áreas onde o grão está modificado e no seu entorno, indicando locais onde as reações e as transformações minerais e orgânicas foram intensas.

3.3.3 Neoformação gerada pelo processo Humifert

As imagens obtidas pelo MEV dos compostos produzidos pelo processo Humifert mostra cristais micrométricos sobrepostos aos grãos residuais e aos agregados finos (Figura 4a, b), típicos de neoformação.

Os cristais são morfológicamente distintos dos constituintes iniciais e mostram no seu espectro EDS o pico de carbono (derivado de carbonato ou carbono do meio reacional), além da marcante presença de cálcio (Figura 4d). Assim, é razoável interpretar que se trata possivelmente de um óxido, formado após a liberação do Ca^{2+} da estrutura da apatita (Figura 4c).

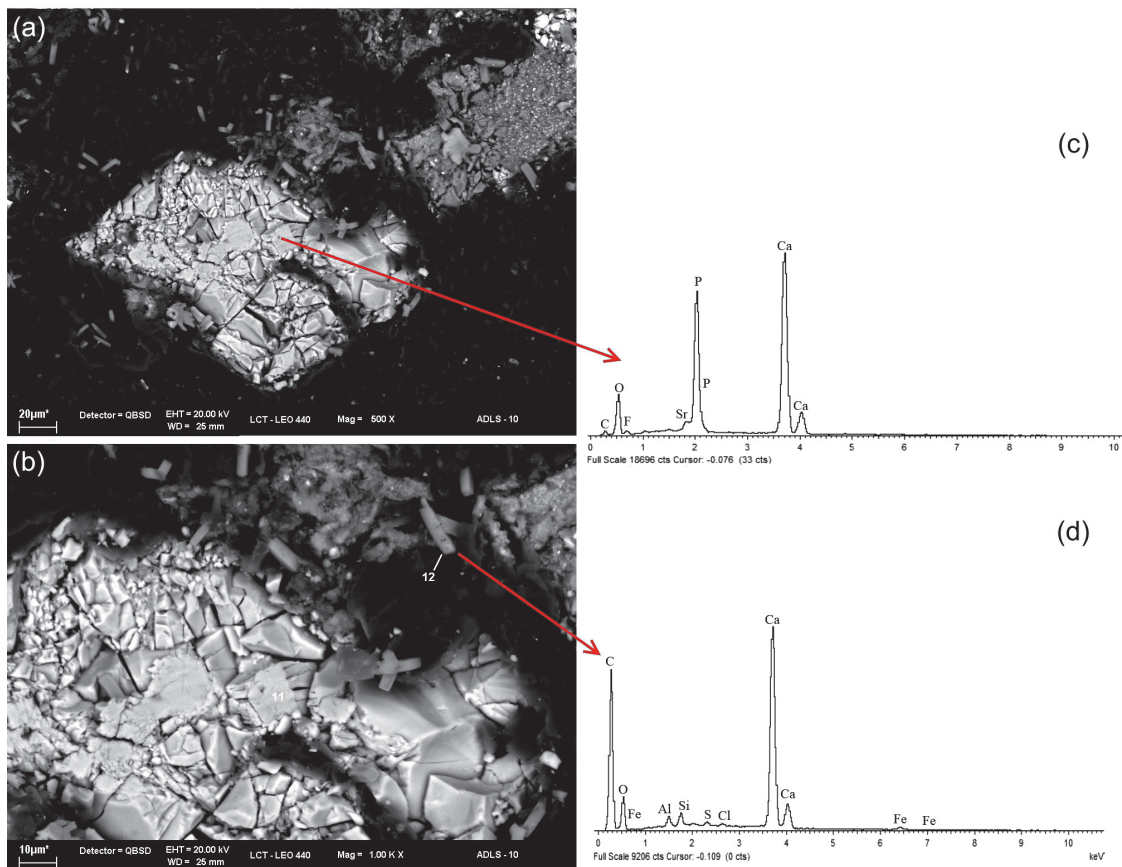


FIGURA 4 – Imagens da amostra de composto Humifert com 10 h de ataque no reator obtidas ao MEV. (a) grão de apatita parcialmente dissolvido; (b) presença de fase neoformada em cristais isolados; (c) espectro EDS evidenciando a composição com Ca e P para o grão de apatita; e, (d) composição da neoformação. Imagens em elétrons primários.

3.4 Difração de raios X

Os resultados obtidos por DRX (Figura 5) para todos os compostos indicaram os minerais apatita, quartzo, caulinita e gipsita (sulfato de cálcio) como principais componentes, que são herdados dos materiais iniciais (rocha fosfática e lodo de esgoto). Alguns componentes observados ao MEV não foram identificados pelas técnicas de difração, provavelmente em função da sua pequena quantidade.

A ausência de picos de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (7,63, 4,29 e 3,07 Å conforme a ficha ICDD 33 – 0311), mineral associado ao material orgânico desse estudo (SILVEROL 2010), indica que essa fase foi destruída nas primeiras horas do ataque Humifert.

A interpretação dos difratogramas indica ainda uma fase equivalente ao mineral brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nas amostras de materiais tratados no reator, inexistente na mistura inicial (Figura 5). No entanto, trata-se de uma fase sintética do mineral brushita.

Os picos 7,59, 4,24 e 3,05 Å, referentes às distâncias interplanares da brushita (7,59, 4,24, 3,05, 2,93, 2,62 e 1,77 Å, conforme a ficha ICDD 72 – 713), considerados como os principais picos para a identificação da brushita por alguns autores (SUVOROVA & BUFFAT 2001, RIGGLE & VON WANDRUSKA 2005), foram encontrados nos difratogramas dos compostos Humifert a partir do composto de 2 h. O pico em 2,93 Å não foi observado em nenhum dos compostos e o 2,62 Å também pode ser identificado na apatita (ICDD 87-2029). O pico em 1,77 Å, pertencente à brushita (ICDD 72 – 713), foi observado somente nos produtos Humifert. O fato do conjunto de picos referentes à brushita não terem sido observados em todos os produtos Humifert pode sugerir que a quantidade de brushita formada no processo seja pequena ou seus picos estejam sobrepostos a de outros componentes. Além disso, também poderia indicar a baixa cristalinidade da brushita.

4 DISCUSSÃO

Os resultados de solubilidade do fósforo obtidos para os compostos Humifert indicaram que houve um crescimento não linear em seus teores no CNA e no ácido cítrico a 2%. Essa tendência pode indicar duas fases de solubilização: a primeira iniciada em 0 h e finalizada em 4 h e a segunda iniciada em 6 h. As fases de solubilização do fósforo podem ter sido influenciadas por diferentes fatores, tais como: a própria operação do reator, que

pode produzir de forma desigual os óxidos nitrosos e nítricos, o pH do meio, a natureza heterogênea dos materiais fosfático e orgânico, a duração das reações após a fabricação do composto e, ainda, o período de maturação do composto.

Esses resultados, associados à tendência de aumento da solubilidade em água e ao comportamento diferenciado observado nos extratores CNA e ácido cítrico a 2%, indicam que durante o ataque Humifert ocorre a transferência do fósforo das fases menos solúveis para as mais solúveis.

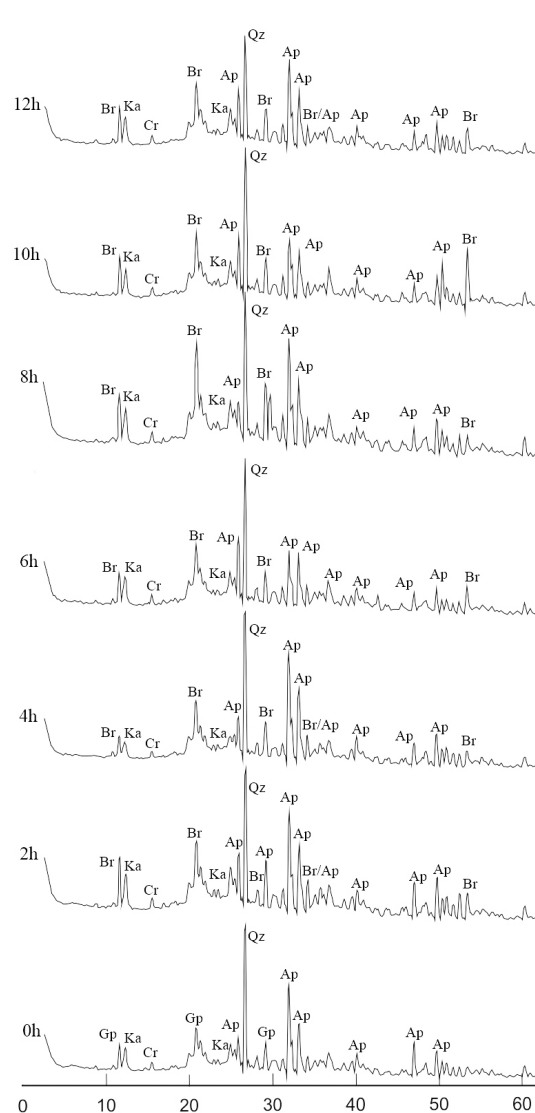


FIGURA 5 – Difratogramas de raios X dos compostos Humifert estudados. Picos indicativos do mineral brushita (equivalente a fase inorgânica) nos compostos de 0 h até 12 h (Gp: gipsita; Ka: caulinita; Cr: crandallita; Ap: apatita; Qz: quartzo e Br: brushita).

O composto 6 h pode indicar o início de uma segunda fase de solubilização e a primeira evidência de transferência de fósforo das fases menos solúveis para uma fase mais solúvel, uma vez que ele apresentou uma tendência de aumento para o extrator água. Nesse extrator observou-se ganhos da ordem de 172,7%, em comparação ao composto 0 h, e de 114,3%, em relação ao composto de 4 h. Portanto, esse resultado sugere que houve uma importante transformação do composto Humifert nesse tempo de reação. Corroboram com esses dados a tendência decrescente dos valores da solubilidade registrados no CNA e no ácido cítrico a 2% e o aumento da solubilidade em água observado para o composto 6 h.

A tendência de não linearidade dos resultados obtidos na segunda fase de solubilização para os extratores ácido cítrico a 2% e CNA pode sugerir tanto a existência de etapas sucessivas de precipitação e desestabilização de compostos, como a fixação e liberação dos íons de fósforo. O comportamento de aumento e redução dos valores de solubilidade em CNA e ácido cítrico a 2%, associado ao constante aumento da solubilidade em água até o tempo de 10 h de reação, pode indicar que o ataque Humifert é complexo e desigual, formando e destruindo compostos de acordo com as condições físico-químicas. Outro indicativo desse comportamento seria a diminuição da solubilidade em água e o aumento da solubilidade em CNA apresentados pelo composto de 12 h, os quais demonstram que parte do fósforo mais solúvel pode ter se transformado em uma fase menos solúvel.

Apesar do ataque ácido diminuir sensivelmente o pH dos compostos e facilitar a dissolução da apatita e a degradação da matéria orgânica, também podem ocorrer outras reações que dificultam a estabilidade do processo de associação do fósforo a fases mais solúveis. Cada fase presente na mistura rocha fosfática e matéria orgânica, seja de natureza inorgânica e/ou orgânica, ou de composição química simples ou complexa, é atacada de forma diferenciada no reator Humifert, gerando diversas combinações de produtos que podem ser mais ou menos favoráveis para o surgimento e identificação de fases neoformadas.

Do ponto de vista agrônomo, os resultados da solubilidade do fósforo demonstram uma importante característica do composto Humifert. O fósforo extraído em ácido cítrico a 2% representa o fósforo associado ao cálcio que estaria mais disponível às plantas em meios ácidos (condições dos solos tropicais brasileiros). Esse fósforo também

seria mais facilmente liberado pela ação dos ácidos orgânicos excretados pelas raízes das plantas (VALE & ALCARDE 1999).

O estudo ao MEV mostra que o ataque ácido do processo Humifert promoveu a dissolução parcial dos grãos de apatita e, consequentemente, disponibilizou o fósforo para novas associações. A presença da matéria orgânica, bem como sua transformação no decorrer do processo também pode ter contribuído para a absorção do fósforo liberado pela apatita, tornando-o mais disponível e favorecendo o aparecimento de novos compostos.

Os resultados obtidos pela DRX evidenciaram a presença de uma nova fase nos compostos Humifert, que foi interpretada como uma neoformação inorgânica equivalente ao mineral brushita. Essa fase já foi encontrada em trabalhos anteriores sobre o processo Humifert (AMOROS 1987, ROUQUET 1989). A sua identificação nos materiais produzidos abre espaço à discussão, tendo em vista a complexidade do processo de formação desta estrutura fosfática (ROUQUET 1989, SUVOROVA & BUFFAT 2001, ALVAREZ *et al.* 2004, MANDEL & TAS 2010, TAMIMI *et al.* 2012). A presença dessa fase mineral, bem como a presença de um composto de cálcio observado no estudo ao MEV, indica possíveis destinos dos elementos principais da apatita, liberados após a desestabilização do mineral durante o ataque no reator. O fósforo e o cálcio podem tanto formar novas estruturas (caso da brushita), como também podem seguir caminhos distintos, participando de associações independentes.

A cinética das reações de precipitação de fosfatos de cálcio é muito dependente das condições termodinâmicas e físico-químicas do ambiente de formação (ALVAREZ *et al.* 2004, TAMIMI *et al.* 2012). Estas condições são de difícil controle em um processo complexo como o Humifert. Nesse caso, a cristalização pode envolver a formação de precursores amorfos ou pouco cristalizados, que podem se dissolver e se rearranjar quando as condições termodinâmicas tornam-se favoráveis.

Entre as condições que podem prejudicar o processo de formação de brushita poderíamos citar: (i) os tipos de substâncias orgânicas formadas e transformadas durante as reações; (ii) a natureza da matéria orgânica; (iii) a complexidade das reações entre a matéria orgânica e o fósforo e (iv) a duração das reações após a fabricação do composto e o tempo de maturação. O comportamento das substâncias orgânicas, possivelmente formadas no decorrer da reação, justificar-se-ia pelo fato

das cadeias orgânicas favorecerem a anexação de ânions fosfato, tornando-os indisponíveis para a neoformação de brushita. A quantidade de cálcio disponível pode afetar a estrutura das substâncias orgânicas e de seus agregados, devido a sua interação com os grupos carboxílicos das extremidades das cadeias orgânicas, tornando-as carregadas positivamente e favorecendo a adsorção de ânions fosfato. Assim, nem cálcio nem fósforo estariam disponíveis (ou estariam menos disponíveis) para a neoformação de brushita ou outro fosfato (RIGGIE & VON WANDRUSKA 2005).

A natureza da matéria orgânica também pode influenciar as transformações e associações do fósforo. O caráter mais lábil ou mais recalcitrante (maior ou menor facilidade de liberação por degradação da fase sólida) pode ser determinante nas taxas de degradação da matéria orgânica e, consequentemente, nos tipos de substâncias orgânicas formadas e na precipitação da brushita. Os trabalhos de AMOROS (1987), ROUQUET (1989) e SILVEROL *et al.* (2007) sugerem que a formação de novos produtos, como a brushita, seja uma tendência para os compostos Humifert.

A complexidade das reações entre o fósforo e a matéria orgânica durante o processo no reator podem resultar em quantidades e tipos diversos de substâncias orgânicas. Além disso, a interação entre os próprios elementos químicos presentes na rocha fosfática e na matéria orgânica iniciais podem contribuir para o comportamento diferenciado no decorrer das reações, favorecendo ou não a precipitação da fase inorgânica neoformada.

Ainda deve-se considerar que a possível precipitação de brushita nos compostos Humifert também pode ser controlada pelo tempo de duração das reações após a fabricação do composto, já no período de maturação. ROUQUET (1989) e BIDEGAIN (1995) alertam que as reações no composto podem acontecer por até sete dias após o ataque realizado no reator. Durante esse período, ainda podem ocorrer reações e alteração do pH do composto, que favorecem ou não a continuidade das reações que resultam na precipitação dessa fase inorgânica.

5 CONCLUSÃO

O conjunto de resultados mostra um significativo avanço na compreensão do processo Humifert. As reações que acontecem no reator provocaram a transformação da mistura inicial (rocha fosfática e matéria orgânica) em um produto organo-fosfatado complexo, aqui denominado de

“composto Humifert”. Apesar de ainda preservar algumas características da mistura inicial, esse composto apresenta fases neoformadas amorfas e cristalinas como produto das reações. Os resultados permitem destacar que o processo Humifert pode ser um método muito eficiente para obtenção de fertilizantes alternativos. O ataque ácido promovido pelo processo é capaz de liberar o fósforo da apatita, que irá associar-se a outras fases, sejam cristalinas ou amorfas, inorgânicas e/ou orgânicas, e formar compostos fosfatados mais solúveis, premissa inicial do processo Humifert e confirmada nessa pesquisa.

A presença de uma fase mineral semelhante à brushita nos compostos Humifert, além de abrir novos campos de investigação, confirma a complexidade do fenômeno e demonstra que uma parte do fósforo e do cálcio liberada no ataque nítrico à apatita é utilizada em neoformações inorgânicas. Essas novas fases podem ser interessantes do ponto de vista agrônomo, mas dependem de estudos futuros sobre o seu preciso reconhecimento, estabilidade e comportamento em ambiente de solo cultivado.

6 AGRADECIMENTOS

O trabalho é parte da Tese de Doutorado da primeira autora, orientada pela segunda, desenvolvida com apoio da FAPESP (processos 03/06545-7 e 08/50057-0), CNPq (processos 141881/2006-2, 574812/2008-3 e 304980/2009-9), CAPES (BEX 0099/08-2) e SABESP (fornecimento do lodo de esgoto). Os autores agradecem ao Projeto EMBRAPA-CAPES, ao CNPq (processo 480438/2012-9) e aos revisores anônimos e editores por seus valiosos comentários e sugestões que ajudaram a melhorar este manuscrito.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ, R.; EVANS, L.A.; MILHAM, P.J.; WILSON, M.A. 2004. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma*, 118: 245-260.
- AMOROS, B. 1987. Interactions entre des composés humiques et les phosphates monocalcique et dicalcique. Institut National Polytechnique de Toulouse, France, Thèse Doctorat, 191 p.
- BENEDITO, D.S.; PROCHNOW, L.I.; SILVEROL, A.C.; TOLEDO, M.C.M. 2010. Eficiência agrônoma de compostos organo-

- fosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Bragantia*, 69: 191-199.
- BIDEGAIN, R. 1995. Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Institut National Polytechnique de Toulouse, France, Thèse Doctorat, 201 p.
- BIDEGAIN, R.A.; KAEMMERER, M.; GUIRESSE, M.; HAFIDII, M.; REY, F.; MORARD, P.; REVEL, J.C. 2000. Effects of humic substances from composted or chemically decomposed poplar sawdust on mineral nutrition of ryegrass. *Journal of Agricultural Science*, 134: 259-267.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. 2007. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Brasília, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 141 p.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 2011. Plano Nacional dos Resíduos Sólidos: versão preliminar, Brasília, 102 p.
- DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. 2010. Anuário Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, 804 p.
- GILBERT, N. 2009. The disappearing nutrient. *Nature*, 46: 716-718.
- HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. 1999. Soil fertility and fertilizers. An introduction to nutrient management. Prentice Hall, New Jersey, 499 p.
- KAHN, H. 1999. Caracterização de matérias primas minerais associadas a complexos alcalino-carbonatíticos. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Livre-Docência, 216 p.
- MANDEL, S.; TAS, A.C. 2010. Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) to octacalcium phosphate ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) transformation in DMEM solutions at 36.5 °C. *Materials Science and Engineering*, C 30: 245-254.
- OBA, C.A.I. 2000. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 173 p.
- RIGGLE, J.; VON WANDRUSZKA, R. 2005. Binding of inorganic phosphate to dissolved metal humates. *Talanta*, 66: 372-375.
- RODRIGUES, V. 2011. Reações de obtenção de NO_x empregado no processo Humifert para a produção de compostos organofosfatados. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 121 p.
- ROUQUET, N. 1989. Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydrate (brushite). L'Institut National Polytechnique de Toulouse, France, Thèse Doctorat, 145 p.
- SANTOS, C. N. 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias (BA). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 131 p.
- 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 pré-cambriana. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 81-108.
- SILVEROL, A.C. 2010. Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: estudo das transformações e caracterização dos produtos. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 184 p.
- SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M. C. M.; BENEDITO, D.S.; PROCHNOW, L.I. 2007. Compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert. *Geochimica Brasiliensis*, 21: 86-98.
- 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.
- SUVOROVA, E.I.; BUFFAT, P.A. 2001. Electron diffraction and high resolution transmission

- electron microscopy in the characterization of calcium phosphate precipitation from aqueous solutions under biomineralization conditions. *European Cells and Materials*, 1: 27-42.
- TAMIMI, F. ; SHEIKH, Z. ; BANALIT, J. 2012. Dicalcium phosphate cements : brushite and monetite. *Acta Biomaterialia*, 8: 474-487.
- TASSINARI, M.M.L.; KAHN, H.; RATTI, G. 2001. Process mineralogy studies of Córrego do Garimpo REE ore, Catalão-I alkaline Complex, Goiás, Brazil. *Minerals Engineering*, 12: 1609-1617.
- TOLEDO, M.C.M.; LENHARO, S.L.R.; FERRARI, V.C.; FONTAN, F.; PARSEVAL, P.; LEROY, G. 2004. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I alkaline-carbonatitic complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 42: 1139-1158.
- TOLEDO, M.C.M.; PASSOS, C.M.; FERRARI, V.C. 2005. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Revista do Instituto Geológico*, 26: 31-44.
- VALE, F.; ALCARDE, J.C. 1999. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23: 441-451.

Endereço dos autores:

Aline Carneiro Silverol – Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, SP, Brasil e Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brasil. *E-mail:* alinesilverol@hotmail.com

Maria Cristina Motta de Toledo – Escola de Artes, Ciências e Humanidades e Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, Rua Arlindo Bettio, 1000, CEP: 03828-000, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail:* mcristol@usp.br

Wilson Tadeu Lopes da Silva – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brasil. *E-mail:* wilson.lopes-silva@embrapa.br

Artigo submetido em 17 de junho de 2013, aceito em 30 de setembro de 2013.