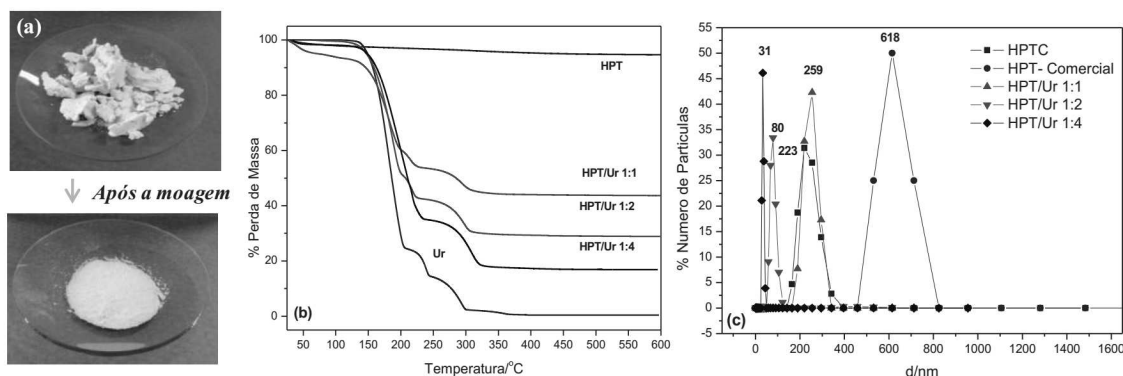


de forma a reduzir o tamanho das partículas de HPT, como podemos observar pelos tamanhos apresentados pelos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, 1:2 e 1:4 em 249, 80 e 31 nm, respectivamente.



**Figura 2.** (a) Nanocompósitos HPT/Ur 1:1 antes e após da moagem; (b) Curva termogravimétrica do HPT, uréia e dos nanocompósitos HPT/Ur 1:1, HPT/Ur 1:2, e HPT/Ur 1:4; (c) Análise do tamanho de partícula dos Nanocompósitos.

#### 4 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos podemos concluir que é possível utilizar uma estrutura do tipo nanocompósito, com altas frações de carga de interesse, de forma a obter materiais com tamanho de partículas de interesse para utilização destes compostos como modelo para fertilização de solos.

#### AGRADECIMENTOS

Embrapa Instrumentação; UFSCar; CNPq; CAPES; FINEP; FAPESP Processo 2013/11821-5.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CONAB; Insumos fertilizantes entregues ao consumidor. [2013]. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13\\_03\\_15\\_19\\_02\\_02\\_0605\\_fertilizantes\\_entregues.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_03_15_19_02_02_0605_fertilizantes_entregues.pdf)>. Acesso em: Julho 2014.
- [2] FERNANDES, E.; GUIMARÃES, B. A.; MATHEUS, R. R.; Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes. In: BNDES setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 203-228, 2009.
- [3] MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P.C.O.; ROSSETE, A. L.R. M.; OLIVEIRA, C. R.; PRESTES, C.V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis  $^{15}\text{N}$  e  $^{34}\text{S}$ . Química Nova, vol. 28, No. 2, 211-216, 2005.
- [4] ATKINS, P; DE PAULA, J. Físico-Química Volume 1. LTC Editora, São Paulo, 2008, 8ª edição. 592 p.

## CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE SUPERFOSFATO SIMPLES – UM ESTUDO SOBRE O EFEITO DA MOAGEM SOBRE A CINÉTICA DE SOLUBILIZAÇÃO

\*Fábio Plotegher<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, PPGQ, São Carlos, SP. <sup>2</sup>EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

\*fabioplotegher@yahoo.com.br

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

### Resumo

O fertilizante fosfato supersimples (SSP) é conhecido como uma das fontes mais importantes e comuns de fosfato como nutriente para o crescimento de plantas. Apesar deste material ser amplamente produzido como um fertilizante, pouco foi estudado sobre a sua cinética de solubilidade e sobre as suas propriedades físico-químicas. Este é um conhecimento essencial uma vez que existe o interesse na utilização de diferentes fases de fosfatos menos solúveis, que podem estar presentes em certa quantidade, na produção desse fertilizante. Então, este trabalho descreve uma caracterização detalhada de pós obtidos por moagem desse fertilizante em diferentes tempos, correlacionando as propriedades de tamanhos de partículas e áreas de superfície. Observou-se que a moagem em tempos curtos foi benéfica para a cinética de solubilização, enquanto longos tempos de moagem foi deletério, provavelmente, indicando que a aglomeração pode desempenhar um papel mais importante na disponibilidade de fosfato. Estes resultados dão uma profunda compreensão acerca desse material podendo contribuir para o desenvolvimento de novas estratégias para a produção de fertilizantes alternativos.

**Palavras-chave:** Fertilizante; Fosfato; Supersimples; Moagem; Solubilização.

### CHARACTERIZATION OF SINGLE SUPERPHOSPHATE POWDERS – A STUDY ABOUT MILLING EFFECTS ON SOLUBILIZATION KINETICS

#### Abstract

Conventional single superphosphate powder (SSP) is known as one of the most important and common sources of phosphate as a nutrient in plant growth. Despite this material is widely produced as a fertilizer, few was studied about its solubility kinetics and about its physico-chemical properties. This is an essential knowledge since there is the interest in using different poor-soluble phosphate phases, which may be present in some extent in SSP production. Then, this paper describes a detailed characterization of SSP powders milled in different times, correlating the properties to particle sizes and surface areas. It was observed that the milling in short times was beneficial to the solubilization kinetics, whereas long milling was deleterious, probably indicating that agglomeration may play a more important role in phosphate availability. These results give a deep comprehension of this powder as a material and may help the development of novel strategies for alternative fertilizer production.

**Keywords:** Superphosphate, Phosphorus, Milling, Release, Powder, Solubilization.

**Publicações relacionadas:** “O uso de nanopartículas de óxidos fosfatados em fertilização de solos: um estudo inicial” Resumo submetido ao VI Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Fortaleza 2012 e “Characterization of single superphosphate powders – A study about milling effects on solubilization kinetics” Artigo completo submetido a Revista Powder Technology em 2014.

## 1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento essencial para a vida, ele está presente em organelas de grande importância para a existência da vida na Terra, bem como para o armazenamento de energia e fotossíntese. O fósforo, juntamente com nitrogênio e potássio formam o grupo dos macronutrientes essenciais para as plantas. No século XIX, a fertilização do fósforo nas lavouras era feita com farinha de osso, mas este material possuía liberação lenta pois era necessária a decomposição do material para a liberação do nutriente. Justus von Leibig descobriu que a adição de ácido sulfúrico em farinha de osso ajudava na solubilização desse material. Poucos anos mais tarde esse fertilizante começou a ser fabricado industrialmente, nascia assim o primeiro fertilizante sintético que se tem registro no mundo. Desde a sua descoberta houveram poucas mudanças a mais impactante foi a fonte de fósforo utilizada, agora não mais farinha de osso e sim rochas fosfáticas. Apesar de sua simplicidade poucos trabalhos descrevem físico-quimicamente as fases que o compõe, bem como o seu comportamento de degradação térmica e cinética de solubilidade. Assim, este trabalho apresenta uma caracterização detalhada deste material (1,2).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras: Foram feitas moagens em diferentes tempos (2,5, 5, 10, 20, 40 e 80 minutos) de um fertilizante SSP comercial em moinho orbital, com jarro de porcelana e esferas de alumina. Caracterizações feitas: A estrutura mineralógica do material foi confirmada por análises de raios-X de difração. A análise química do material foi determinada por meio de fluorescência de raios-X com fusão tetrabo-

rato de lítio. A morfologia das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A área superficial específica foi determinada por meio da técnica de fissiorção de nitrogênio com isoterma de BET (Brunauer-Emmett-Teller). O comportamento térmico das amostras foi verificado por meio da análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A solubilidade do material foi testado diretamente em água deionizada. O experimento foi realizado durante 7 dias, coletando amostras diárias. Para determinar as concentrações de fosfato solubilizadas as alíquotas foram complexadas e as leituras foram feitas em espectrômetro UV-VIS por meio da técnica de colorimétrica (3).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A mostra o padrão de difração de raios-X para a amostra do SSP. As fases principais foram observados foram o gesso [ $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] e uma fase de fosfato o di-hidrogênio fosfato de cálcio [ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ]. A análise química por fluorescência de raios-X mostrou para este material um valor de 23,3% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponível, esse valor se encontra dentro das normas para este material pois, segundo as normas de fabricação, são esperados para o SSP a quantia de 16 a 23% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  disponível. As micrografias apresentadas na Figura 2. mostram que cada aumento do tempo de moagem induziu a diminuição no tamanho das partículas. Observou-se também a formação de pequenos agregados formados por pequenas partículas nos tempos maiores. Além disso, pode-se notar tamanhos de partículas sub-micron, que já é observado para o tempo de 5 minutos de moagem. A análise da área superficial relativa apresentado na Figura 1B. mostram o aumento relativo na área de superfície com o aumento do tempo de moagem, o que confirma as conclusões tiradas das micrografias.

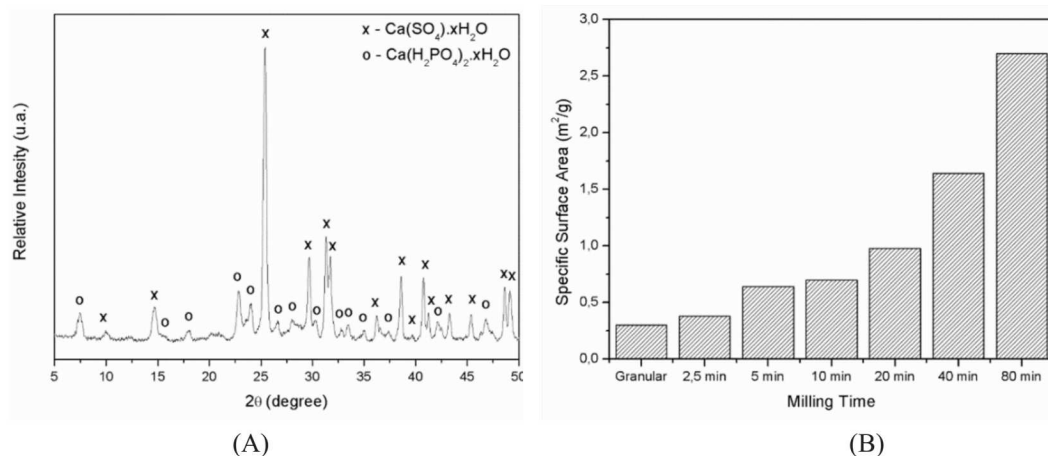


Figura 1. A) Difratometria de raios X. B) Área superficial relativa

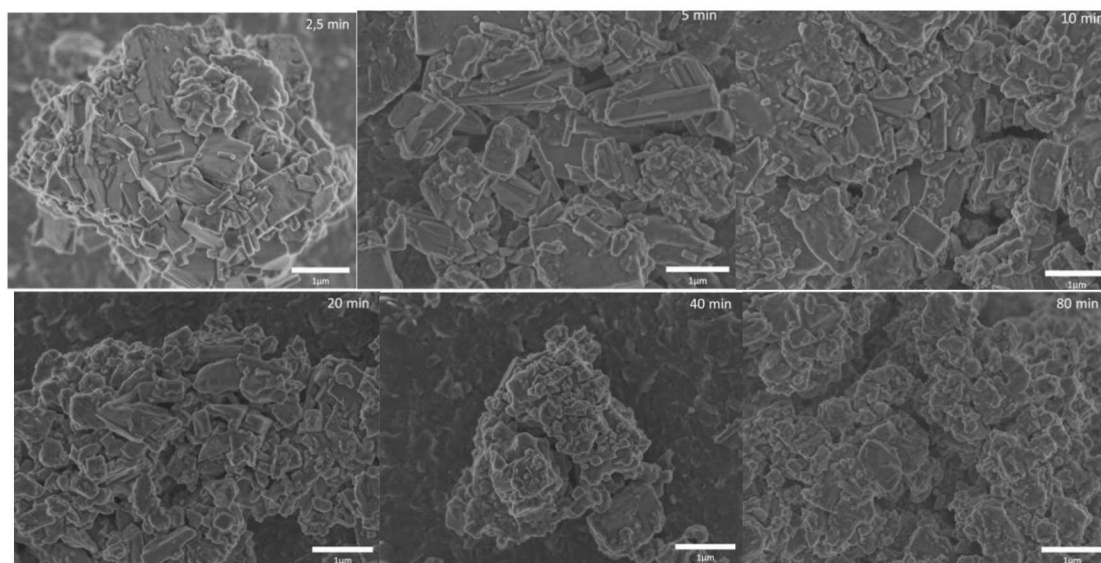


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura.

A análise termogravimétrica mostrou para todas as amostras no mesmo perfil, como mostrado na Figura 3A. A primeira perda de massa (entre as temperaturas de 100-250° C) refere-se à perda de massa relacionada com as moléculas de água em gesso e o fosfato de cálcio. Em ambos os casos, a desidratação completa iria ocorrer até 300° C. Uma segunda região interessante observado nesta análise foi entre 550-950° C, como mostrado na Figura 3B. para todas as amostras moídas incluindo adubo granulado. Esta perda de massa significativa é a transformação de gesso em óxido de cálcio (CaO). Neste passo, é interessante notar que houve uma redução significativa da temperatura desse evento térmico de 791° C para 762° C. Este facto também indica que a moagem afetou a estrutura do material, facilitando a mudança de fase desse evento térmico. O DSC apresentado na Figura 4.A, mostrou o mesmo perfil para todas as amostras moídas, pode-se notar que na faixa entre 150 e 225 ° C há apenas eventos endotérmicos. Estes picos correspondem as perdas de moléculas de água estruturais do gesso e da fase fosfática do SSP. A fim de observar o efeito de moagem de uma cinética de libertação de nutrientes P na água, a figura 4B, mostram uma correspondência entre o tempo de moagem e a cinética de liberação: 70% de solubilização do material disponível, no SSP granular, foi atingido depois de 3 dias de imersão, ao passo que o mesmo conteúdo foi obtido para o material moído por 80 min em 2 dias. Vale ressaltar que a moagem tem efeito maior em períodos curtos, uma vez que o 2,5 min de moagem apresentou um aumento significativo na cinética de liberação. Isto mostra que o efeito de aglomeração do gesso tem um papel influente na cinética de solubilização do SSP, uma vez que a desaglomeração foi eficaz para melhorar a sua solubilização.

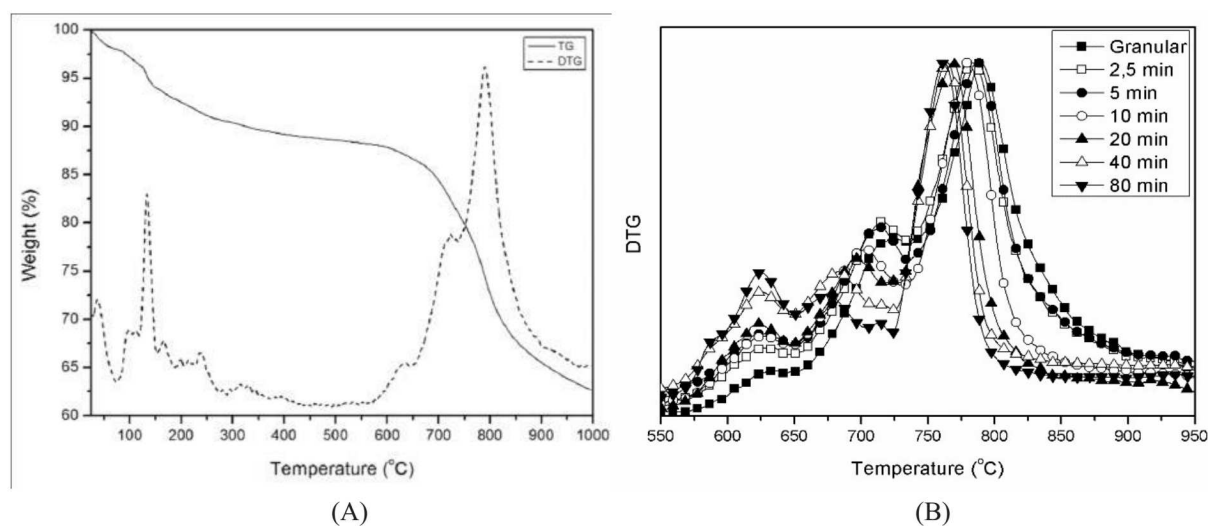


Figura 3. A: Análise termogravimétrica (TG). B: DTG.

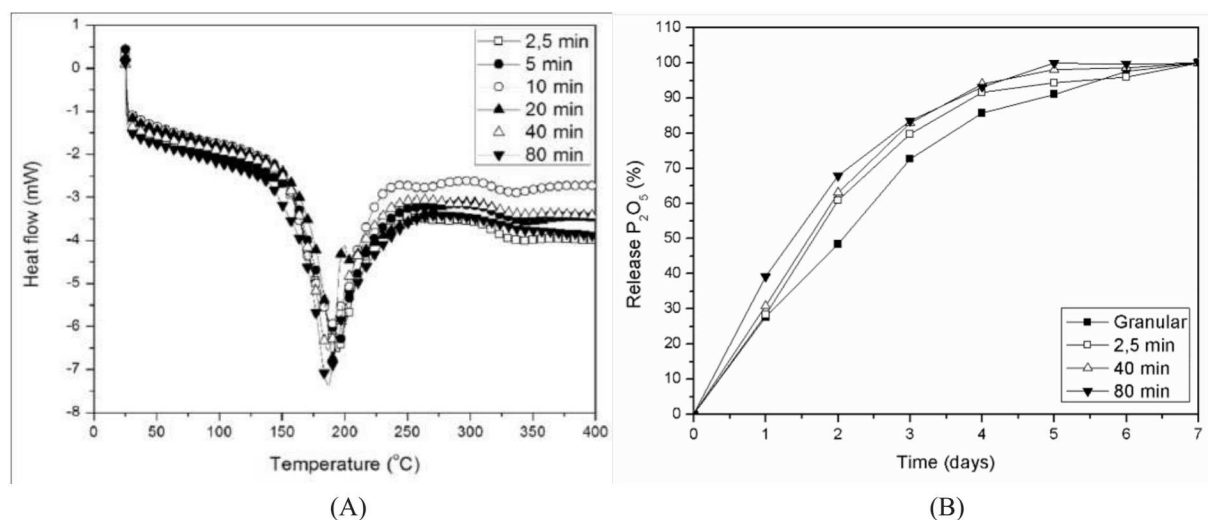


Figura 4. A: DSC. B: Teste de Soubilidade

#### 4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados deste estudo conclui-se que a moagem foi eficaz para diminuir o tamanho das partículas observada nas micrografias e o aumento relativo da área da superfície. Este efeito foi evidente nos resultados de termogravimetria, onde as temperaturas de eventos de perda de massa e mudanças de fase foram diminuídas e, principalmente, na que a solubilidade do material, mesmo que contém uma fase de fosfato solúveis, houve um aumento na taxa de liberação deste material.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer as agências CAPES, CNPq, FAPESP, FINEP e a Embrapa (“Rede Agronano”) pelo apoio na pesquisa.

#### REFERÊNCIAS

K.F. ISHERWOOD, Mineral Fertilizer Use and the Environment, first ed., IFA – International Fertilizer Industry Association, Paris, 2000.

D.CORDELL, J. DRANGERT, S. WHITE, The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Glob. Environ. Chang. 19 (2009) 292-305.

L. DRUMMOND, W. MAHER, Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimony molybdenum blue complex re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate, Anal. Chim. Acta, 302 (1995) 69,74.

---

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FASES FOSFÁTICAS MINERAIS: HIDROXIAPATITA E FLUORAPATITA.

\*Fábio Plotegher<sup>1</sup>, Isabela Pezzopane Cobra<sup>2</sup> e Caue Ribeiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, PPGQ, São Carlos, SP. <sup>2</sup>USP – Universidade de São Paulo, IQSC, São Carlos, SP. <sup>3</sup>EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

\*fabioplotegher@yahoo.com.br

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

#### Resumo

O uso das rochas fosfáticas como matéria prima de fertilizantes é amplamente conhecido, um fato que vem ocorrendo nos últimos anos é o uso dessas rochas como um aditivo a fertilização convencional, feita juntamente com os fertilizantes sintéticos solúveis. Como esse mercado está em crescimento se faz necessário saber qual o potencial real dessas rochas quando aplicados na lavoura. Pouco se conhece sobre a cinética de solubilização das apatitas. Sendo assim esse trabalho vem a esclarecer alguns pontos sobre a as semelhanças e diferenças que podem influenciar a solubilidade de duas fases fosfáticas minerais mais comuns, a hidroxiapatita e a fluorapatita e destas fases seria melhor para a aplicação como fertilizante. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que as duas fases possuem características semelhantes em algumas técnicas de caracterização utilizadas tais como morfologia e a perda de massa mas, o teste de solubilidade mostrou que a hidroxiapatita é mais solúvel que a fluorapatita, podendo rochas contendo essa fase obterem melhor resultados se aplicadas como fertilizante.

**Palavras-chave:** Síntese; Hidroxiapatita; Fluorapatita; Fosfato; Solubilidade.

#### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MINERAL PHOSPHATE PHASES: HYDROXYAPATITE AND FLUORAPATITE.

#### Abstract

The use of phosphate rock as raw material for fertilizers is widely known, a fact that has occurred in recent years is the use of these rocks as an additive to conventional fertilization, taken together with soluble synthetic fertilizers. As this market is growing, it is necessary to know the real potential of these