

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 Plotegher¹, Isabela Pezzopane Cobra² e Caue Ribeiro³

¹UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, PPGQ, São Carlos, SP. ²USP – Universidade de São Paulo, IQSC, São Carlos, SP. ³EMBRAPA 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

rocks when applied in the field. Little is known about the kinetics of apatite solubilization. Therefore this work is to clarify some points about the similarities and differences that may influence the solubility of two common phosphate mineral phase, hydroxyapatite and fluorapatite them and what would be best for the application as fertilizer. The results of this study showed that the two phases have similar characteristics in some characterization techniques employed, such as morphology and mass loss, but the solubility test showed that the hydroxyapatite is more soluble than fluorapatite rocks containing this phase could obtain best results if applied as fertilizer.

Keywords: Synthesis; hydroxyapatite; fluorapatite; phosphate; solubility.

Publicações relacionadas: “Padronização da síntese de nanohidroxiapatita via coprecipitação com tratamento hidrotérmico.” Resumo apresentado na IV Jornada Científica da Embrapa – São Carlos 2012 e “Síntese de fluorapatita nanoestruturada por substituição com tratamento hidrotérmico.” Resumo apresentado na V Jornada Científica da Embrapa – São Carlos 2013.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes nas lavouras brasileiras tem se intensificado ano após ano. Os fertilizantes fosfatados são um dos mais utilizados nas lavouras principalmente devido aos solos serem carentes desse nutriente ou mesmo devido às perdas, por lixiviação e principalmente pela imobilização do fosfato nos solos argilosos. Uma alternativa para aumentar a solubilidade e por consequência a eficiência dos fertilizantes é a diminuição do tamanho das partículas, aumentando assim a superfície de contato do substrato com a solução (1,2). A hidroxiapatita (HA) e a fluorapatita (FA) são duas variantes do mineral apatita, comumente utilizado para a fabricação dos fertilizantes fosfatados sintéticos e até mesmo na aplicação direta na lavoura. Sendo assim, este estudo tem por objetivo sintetizar e caracterizar as fases em escala nanométrica para assim compreender melhor o papel que cada uma das duas fases pode ter quando forem utilizadas como fertilizante direto, sem algum tipo de tratamento químico como são os fertilizantes fosfatados atuais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As partículas de HA foram obtidas por meio da coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico. Foram preparadas suspensões baseadas na hidrólise de sais contendo os principais íons de interesse. Em um balão de 3 bocas coloca-se a solução contendo os íons de cálcio (nitrato de cálcio), ajusta-se o pH da solução para 11 com hidróxido de amônio, borbulha-se nitrogênio gasoso, em uma bureta coloca-se a solução de íons de fosfato (fosfato de amônio) e goteja-se essa solução sob agitação mecânica constante. Ao fim do gotejamento, a solução contendo um precipitado branco é tratada hidrotérmicamente por 50°, 80° e 110°C por 1, 3, 5 e 7 dias, resultando em 12 condições diferentes. Ao fim do tratamento os materiais foram lavados em centrífuga até chegar a pH 7, seca-se em estufa a 100°C por 24 horas. O material então é desaglomerado em almofariz e caracterizado. A FA foi obtida pela substituição da hidroxila da HA. Em um balão de 3 bocas com atmosfera inerte de nitrogênio, solubilizou-se a HA com ácido nítrico até pH próximo de 2, adicionou-se os íons fluoreto (fluoreto de cálcio) e deixou-se reagir por 30 minutos, neutralizou-se o pH da solução com hidróxido de amônio e o precipitado branco foi tratado hidrotérmicamente nas mesmas condições da HA. As caracterizações feitas em ambas as fases foram, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio, termogravimetria e solubilidade em ácido cítrico 2%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as 12 condições de síntese de HA e FA sintetizadas, houve a formação da fase desejada. A Figura 1, mostra o perfil de difração de uma das amostras de cada fase sintetizada, nota-se que os perfis são muito parecidos, isso porque a diferença na rede cristalina é muito pequena é devido a substituição da hidroxila da HA por um fluoreto na rede do cristal.

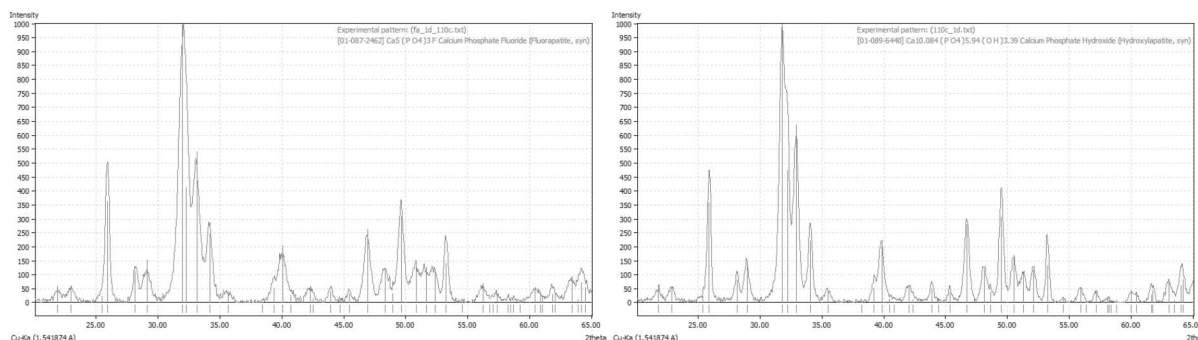


Figura 1. Perfil do difratograma de raios X da HA e FA respectivamente.

As micrografias apresentadas na Figura 2A e 2B, mostram a morfologia de bastonetes dos materiais, característico para esse tipo de síntese. Outro fator a se destacar é o aumento no tamanho das partículas. Sabe-se que com o aumento da temperatura ou o aumento no tempo de tratamento do material, ocorre o crescimento dos cristais.

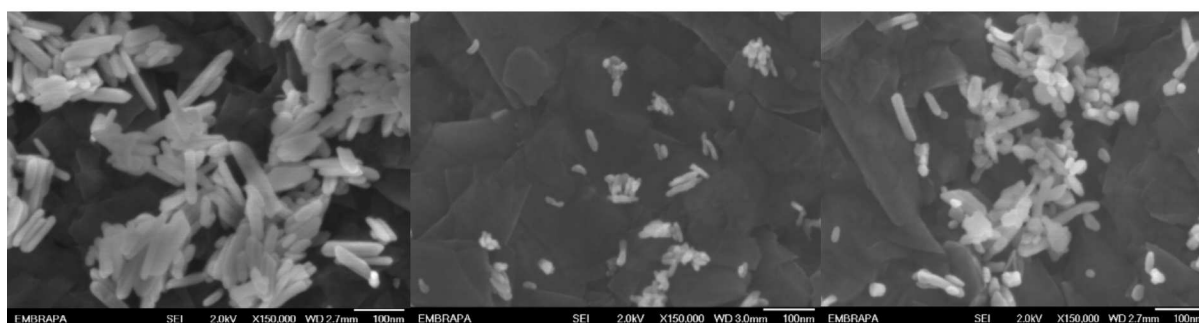


Figura 2. A – Micrografia da HA, 1 dia 50, 80 e 110° C respectivamente.

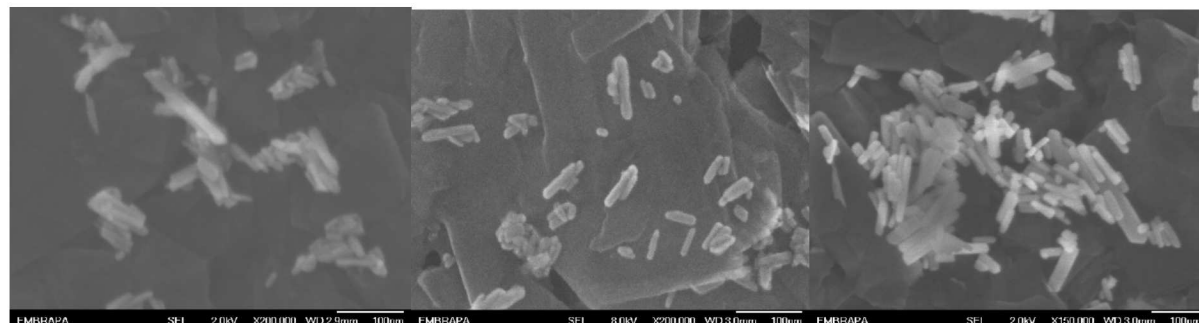


Figura 2. B – Micrografias da FA, 1 dia 50, 80 e 110o C respectivamente.

Figura 2B – Micrografias da FA, 1 dia 50, 80 e 110° C respectivamente.

De acordo com os resultados da micrografia, ocorre o aumento no tamanho das partículas, portanto, há diminuição nos valores da área superficial (Tabela 1). Observa-se claramente um abaixamento nos valores da área superficial com o aumento da temperatura e tempo de tratamento. As análises termogravimétricas apresentadas na Figura 3, mostram que as fases são muito estáveis pois não ocorrem perdas de massa significativas além das perdas de água adsorvidas no material. Na literatura existem relatos de mudança de fase acima dos 1000° C (3). Como a temperatura estudada foi menor, não seria observado tais transformações nas curvas. Outro fator a se destacar é que com o aumento da temperatura de tratamento os materiais vão sendo melhor formados, portanto, perdem menos massa devido a sua menor área superficial.

Tabela 1. Valores de área superficial relativa da HA e FA, valores em m²/g.

Hidroxiapatita				Fluorapatita			
Amostra	Área	Amostra	Área	Amostra	Área	Amostra	Área
50°C-1 dia	84,7	50°C-dias	72,7	50°C-1 dia	89,1	50°C-dias	98,3
80°C-1 dia	58,3	80°C-5 dias	52,6	80°C-1 dia	83,5	80°C-5 dias	113,7
110°C-1 dia	58,3	110°C-5 dias	51,5	110°C-1 dia	78,4	110°C-5 dias	66,8
50°C-3 dias	74,2	50°C-7 dias	78,7	50°C-3 dias	58,5	50°C-7 dias	86,5
80°C-3 dias	58,8	80°C-7 dias	61,3	80°C-3 dias	70,1	80°C-7 dias	66,5
110°C-3 dias	57,1	110°C-7 dias	38,8	110°C-3 dias	35,8	110°C-7 dias	21,8

Por fim, o teste de solubilidade em ácido cítrico mostrado na Figura 4, mostra claramente a diferença entre as fases sintetizadas. Observou-se que em 10 dias a HA foi praticamente solubilizada, liberando todo o fósforo, enquanto a FA liberou cerca de 15 a 30% de todo o fósforo, dependendo da condição de tratamento hidrotérmico. Fazendo um paralelo, se pensássemos no equilíbrio de solubilidade em água o Kps da HA é da ordem de 10⁻³⁴ enquanto o da FA é de 10⁻⁶⁰ ou seja, a FA é um material mais estável e bem menos solúvel que a HA.

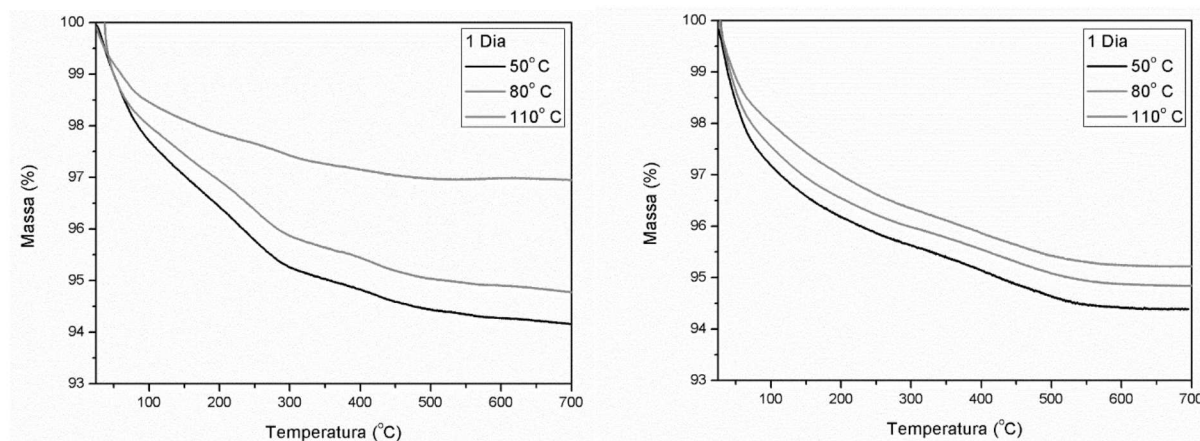


Figura 3. Curvas TG da HA e FA respectivamente.

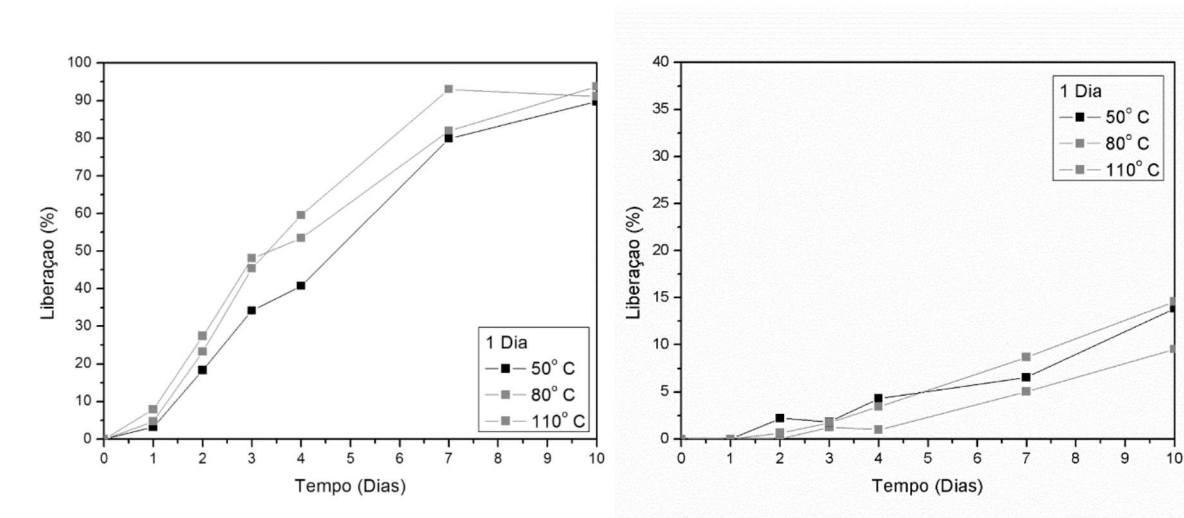


Figura 4. Solubilidade em ácido cítrico da HA e FA respectivamente.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho pudemos observar que pequenas mudanças podem modificar significativamente a propriedade de um material, por mais que elas sejam semelhantes na morfologia, no comportamento de perda de massa ao serem tratadas termicamente, ou até mesmo no perfil de difratograma de raios X. Observamos por meio do teste de solubilidade que a mudança de apenas um íon que compõe o retículo cristalino faz com que a nova fase obtida mude completamente o seu comportamento de solubilidade, o que pode ser preponderante na aplicação do tipo de rochas minerais na fertilização de lavouras.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- ISHERWOOD, K. F.; O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente. ANDA, São Paulo, 63p. 2000.
- LOUREIRO, F. E. V. L.; MELAMED, R.; O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem mine-ro-metalúrgica. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2006, 76p. (CETEM Série Estudos e Documentos, 67).
- LIAO, C. J.; LIN, F. H.; CHEN, K. S.; SUN, J. S.; Thermal decomposition and reconstitution of hydroxapatite in air atmosphere, *Biomat.* 20 (1999) 1807-1813.

MOAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UMA ROCHA FOSFÁTICA NATURAL (BAYÓVAR) COM POTENCIAL USO PARA FERTILIZAÇÃO DIRETA.

Fábio Plotegher¹, Caue Ribeiro²

¹UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, PPGQ, São Carlos, SP. ²EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, SP.

*fabioplotegher@yahoo.com.br

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

Resumo

O uso de fertilizantes sintéticos no mundo só vem crescendo, juntamente com esse fator, cresce o uso dos recursos naturais para a fabricação desses fertilizantes. O fósforo é um dos macronutrientes principais absorvidos pelas plantas, o alto uso das reservas de rocha fosfática para a fabricação dos fertilizantes tem chamado a atenção da comunidade científica para a busca de novas formas de aplicação e melhoramento dos fertilizantes atuais. O uso direto das rochas na lavoura é uma opção que já vem sendo cogitada porém, pouco se sabe quanto ao real potencial das rochas e a dinâmica de solubilidade das fases fosfáticas. Esse estudo tenta esclarecer alguns pontos dessas discussões trazendo a caracterização de uma rocha fosfática que já está sendo comercializada, frente a diferentes tempos de moagem mostrando a efetividade na diminuição do tamanho das partículas e no aumento da velocidade de liberação do nutriente, mostrando que a moagem pode ser uma real condição para a fabricação de novos tipos de fertilizantes diminuindo assim duas operações unitárias na fabricação dos fertilizantes sintéticos solúveis atuais.

Palavras-chave: Moagem; Rocha; Fosfato; Apatita; Fertilizante.

MILLING AND CHARACTERIZATION OF A NATURAL ROCK PHOSPHATE (BAYÓVAR) WITH POTENTIAL FOR DIRECT USE IN FERTILIZATION.

Abstract

The use of synthetic fertilizers in the world only has grown along with this factor, the growing use of natural resources for the production of fertilizers. The phosphorus is a major macronutrient absorbed