

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE COMPOSTOS FERTILIZANTES ORGANO-FOSFATADOS PRODUZIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT

Aline Carneiro Silverol¹, Wilson Tadeu Lopes da Silva¹ e M. Cristina Motta de Toledo²

(1) Embrapa Instrumentação

(2) Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo

Email: alinesilverol@hotmail.com

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 2

Resumo

O processo Humifert produz fertilizantes organo-fosfatados a partir de rocha fosfática, como fonte de P, e de material orgânico. O processo pode constituir-se em uma alternativa para a fabricação de fertilizantes, pois utiliza resíduos orgânicos descartados e materiais fosfáticos variados, sem a utilização de ácido sulfúrico e consequente formação de gesso como co-produto. Além disso, utiliza como rota de tratamento os óxidos de nitrogênio, que atacam a mistura, liberando o P presente na rocha fosfática e degradando a matéria orgânica, gerando compostos neoformados com maior solubilidade. Além de análise de solubilidade em diversos extratores, foram feitas determinações por MEV e DRX, que forneceram evidências de formação de microcristais de brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Palavras-chave: fósforo; rocha fosfática; matéria orgânica; fertilizante alternativo.

Publicações relacionadas

SILVEROL, A.C. (2010). *Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: estudo das transformações e caracterização dos compostos*. Tese de doutorado, IGc, Universidade de São Paulo, SP.

Introdução

O fósforo (P) é um macronutriente essencial para todas as formas de vida e a principal fonte de P inorgânico são as rochas fosfáticas, que são portadoras do mineral apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$].

Nos últimos anos, a preocupação com a duração das reservas de P ganhou destaque. As rochas fosfáticas são recursos naturais finitos e não renováveis, e existem previsões de que as atuais reservas mundiais podem exaurir-se entre 50 e 100 anos [1, 2, 3].

Cerca de 95% do fósforo obtido através da exploração de rocha fosfática é usado na agricultura, principalmente como fertilizante [4]. Como o P é insubstituível no crescimento e no desenvolvimento das plantas, é necessária a busca por alternativas de otimização do uso das reservas existentes.

O processo Humifert [5] pode representar uma alternativa para o melhor aproveitamento dos materiais fosfáticos na produção de compostos fertilizantes. O processo baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo NH_3 e H_2O , que interagem com a mistura rocha fosfática e matéria orgânica. Na fase final das reações, o ácido nítrico formado ataca a apatita presente no material fosfático, liberando total ou parcialmente o fósforo, que se associa à matéria orgânica presente na mistura inicial, formando novos compostos. Como não existem restrições conhecidas com relação aos materiais que podem ser utilizados nesse processo, o processo Humifert constitui uma opção para a utilização dos materiais fosfáticos de baixo teor, de difícil aproveitamento ou de rejeito de minas e usinas de beneficiamento. Além disso, o processo abre mais um campo de utilização de materiais orgânicos diversos, como resíduos agrícolas, ampliando e agregando valor a esses materiais e,

ainda, aumentando o aporte de matéria orgânica nos solos tropicais.

A caracterização dos compostos formados após o ataque Humifert é de grande importância para a compreensão dos processos que ocorreram entre a rocha fosfática e a matéria orgânica durante as reações e dos produtos neoformados.

Assim, os objetivos desse trabalho foram a caracterização dos compostos Humifert, em seus aspectos químicos, pela análise de solubilidade do P, e mineralógicos, por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com analisador EDS (MEV/EDS).

Materiais e métodos

Os compostos foram fabricados a partir do minério fosfático de Angico dos Dias, BA; e como fonte de matéria orgânica, foi utilizado o lodo de esgoto proveniente da estação de tratamento de esgoto de Jundiá, SP. A mistura foi denominada ADLO (Angico dos Dias e lodo de esgoto original).

Os compostos foram fabricados em períodos de tempo de exposição crescentes no reator (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações em função do tempo de exposição ao processo.

A solubilidade do P foi determinada de acordo com metodologia sugerida por [6], através do P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio (CNA + H_2O), P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2% e P_2O_5 solúvel em água.

Os compostos obtidos foram analisados por difração de raios X, através do método do pó, no difratômetro de raios X marca PANanalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 0 a 80 graus e contagem de 2 segundos por passo de 0,02grau / 2θ . A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados do PDF2 do ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) [7].

As análises ao microscópio eletrônico de varredura com detector por dispersão de energia (MEV/EDS) foram realizadas em seções delgadas. As análises ao MEV foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo STEREOSCAN 440, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e também detector de Ge e sistema INCA integrado, ambos da OXFORD, para microanálises químicas.

Resultados e discussão

Para a solubilidade do P, que é um dos principais indicadores do comportamento do P no sistema solo-planta, os resultados obtidos indicaram que a solubilidade dos compostos aumentou a medida que a duração do ataque no reator Humifert foi mais longa.

Os compostos apresentaram-se mais solúveis no extrator ácido cítrico 2% seguido do extrator citrato neutro de amônio (CNA) e por último, água (Fig.1). Os resultados evidenciam que o processo Humifert foi capaz de solubilizar parte do P presente em formas menos solúveis, disponibilizando esse elemento para possíveis associações entre a fase inorgânica e orgânica presentes nos compostos.

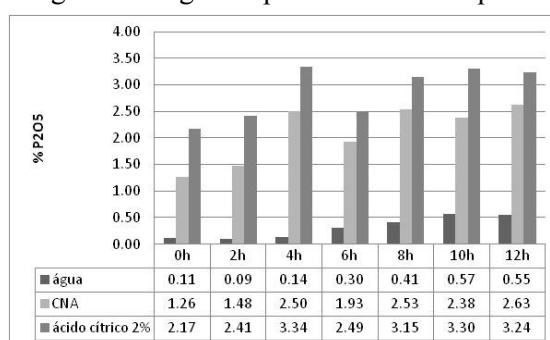


Fig. 1: Resultados de solubilidade do fósforo para os compostos fabricados com lodo original (ADLO).

As análises ao MEV foram realizadas nos compostos de 0h, 4h e 10h, por apresentarem os melhores resultados de solubilidade do P.

Ao MEV foi possível observar a morfologia dos grãos de apatita e da matéria orgânica, e detectar as possíveis alterações promovidas pelo ataque ácido do processo Humifert.

Os compostos 0h e 4h não apresentaram mudanças com relação a morfologia dos grãos de apatita, evidenciando feições que podem ter sido produzidas por quebra mecânica e/ou pela ação do intemperismo (Fig. 2). A apatita presente no composto com 10h de exposição ao processo Humifert apresentou feições que podem ser atribuídas ao ataque ácido, como a modificação de algumas partes dos grãos e formação de cavidades ao longo das discontinuidades (Fig. 3).

Nos compostos com 4h e 10h de ataque também foi observada a presença de uma fase precipitada (Fig. 3), mais concentrada no composto de 10h. A fase precipitada encontrada indica que há a formação de novos compostos, que podem ser responsáveis pelo aumento de solubilidade do P.

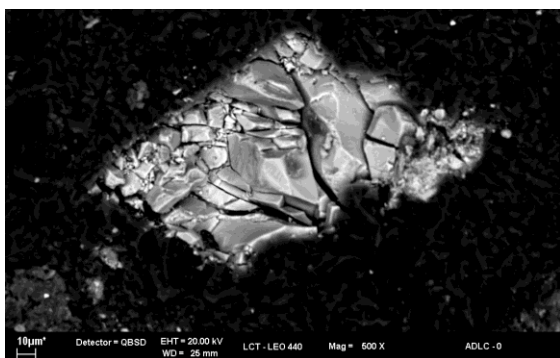


Fig. 2: Grão de apatita do composto ADLC 0h, mostrando morfologia característica de quebra mecânica.

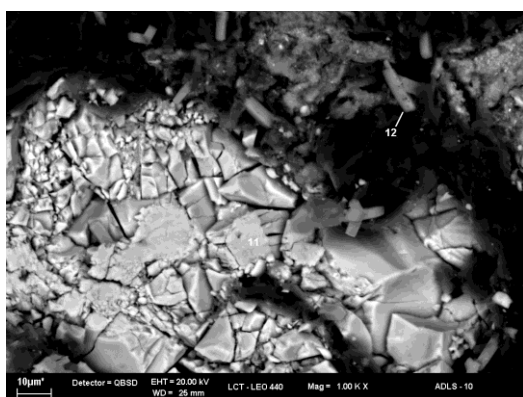


Fig. 3. Grão de apatita (11) do composto ADLO 10h, mostrando feições de dissolução e uma fase precipitada (12).

Os resultados obtidos pela DRX mostraram a presença de apatita, quartzo e caulinita como minerais principais. A partir do composto de 4h de ataque, foi observado um conjunto de picos que podem ser atribuídos à brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (aproximadamente em 7,57, 4,24, 3,05, e 2,93 Å) [7] (Fig. 4).

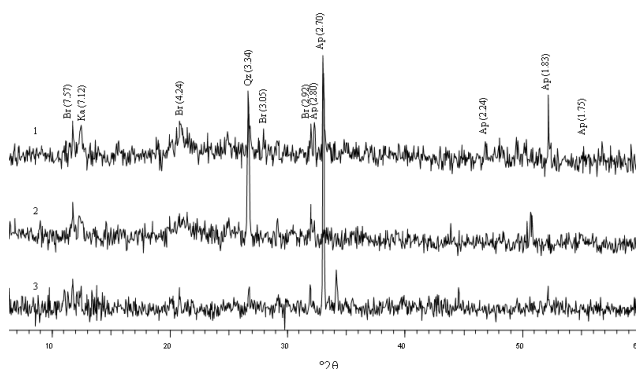


Fig.4: Espectros de DRX mostrando os compostos com 10h (1), 4h (2) e 0h (1) e os picos dos minerais

brushita (Br), caulinita (Ka), quartzo (Qz) e apatita (Ap).

A identificação da fase mineral neoformada pela DRX sugere que a fase precipitada observada ao MEV nos compostos Humifert também pode se tratar de brushita.

Conclusões

O aumento da solubilidade do P nos compostos Humifert, a observação de uma fase neoformada precipitada ao MEV e a possível identificação dessa fase pela DRX mostraram que o processo foi capaz de formar novos compostos, que podem apresentar caráter mais solúvel do que mistura inicial, ou seja, sem ataque Humifert.

Entretanto, existe uma lacuna no entendimento da natureza das reações entre a matéria orgânica e a rocha fosfática, bem como a compreensão do papel de cada material, e conseqüentemente, na formação das fases neoformadas. A caracterização desses compostos neoformados, que podem apresentar características cristalinas, amorfas e/ou organominerais é de grande importância para o conhecimento do comportamento desses compostos no solo e a própria viabilização da utilização dos compostos Humifert como fertilizante.

Agradecimentos

CNPq, FINEP, EMBRAPA, FAPESP (2008/50057-0); CAPES (bolsa de pós-doutorado).

Referências

1. G.M. Filippelli. *Elements*, 2008, 4, 89.
2. D. A. Vaccari. *Scient. Amer. J.*, 2009, 54.
3. D. Cordel; A. Rosemarin; J.J. Schroder; A.L. Smith, *Chemosphere*, 2011, 4, 747.
4. D. A. Vaccari; N. Strigul, *Chemosphere*, 2011, 4, 792.
5. F. Sternicha, French Patent (*Brevet 87 13177*), 1988.
6. Ministério da Agricultura, *Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, Brasília, 2007.
7. International Centre for Diffraction Data, *Powder Diffraction File 2*, Newton Square, Pennsylvania, 2003.