

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1a edição**

1a impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPÓSITOS FERTILIZANTES OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT

---

Aline Carneiro Silverol<sup>1</sup>; Maria Cristina Motta de Toledo<sup>2</sup> e Wilson Tadeu Lopes da Silva<sup>1</sup>

(1) Embrapa Instrumentação.

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

alinesilverol@hotmail.com; mcristol@usp.br; wilson.lopes-silva@embrapa.br;

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 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 contendo material orgânico e P associado a novas microestruturas orgânicas e inorgânicas, amorfas e cristalinas, mais solúveis. Os compostos Humifert podem ser uma interessante alternativa de melhor utilização da rocha fosfática, pois não apresenta restrições com relação à composição mineralógica e ao teor de P como ocorre nos processos atuais de fabricação de fertilizantes, aumentando assim a vida útil das jazidas desse importante recurso natural não renovável.

**Palavras-chave:** fósforo; rocha fosfática; matéria orgânica; fertilizante alternativo; meio ambiente; sustentabilidade; reuso;

---

### Introdução

O elemento fósforo (P) é essencial para todas as formas de vida (plantas, animais e bactérias) e é um ingrediente chave nos fertilizantes para sustentar a alta produção agrícola. Não existe substituto para o P na produção agrícola e, em um mundo com 9 bilhões de pessoas em 2050 [CORDDELL, D et. al, 2011], assegurar P suficiente para a manutenção da produção agrícola é um ponto crítico para o futuro da segurança alimentar.

A principal fonte de P, a apatita, de fórmula geral  $Ca_5(PO_4)_3X_2$  (X = F, OH ou Cl), está presente na rocha fosfática, que é um recurso mineral não renovável e tem se tornado um recurso escasso e caro [CORDDELL, D et. al, 2011]. Cerca de 95% do fósforo explotado no mundo é utilizado na agricultura, principalmente como fertilizante [VACCARI, D.A et. al, 2011]. Existem previsões de que o “pico do P” [CORDDELL, D et. al, 2011; CORDELL, D et. al 2009] uma analogia ao pico do petróleo da década de 70, possa ocorrer até 2035, em que a demanda será maior que a oferta.

O processo Humifert [STERNICHA, F et. al, 1988.] 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, em um reator micro-piloto, transforma-se em óxidos de nitrogênio. Na fase final das reações, esses óxidos transformam-se em ácido nítrico, que atacam a mistura rocha fosfática e matéria orgânica, liberando o P total ou parcialmente, 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 e de difícil aproveitamento, ainda não aproveitados pela indústria devido à inadequação desses materiais aos processos atualmente em uso. Além disso, o processo abre mais um campo de utilização de materiais orgânicos diversos, como resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos, ampliando e agregando valor a esses materiais e, ainda, aumentando o aporte de matéria orgânica nos solos tropicais.

Assim, os objetivos desse trabalho foram (i) produzir compostos com os materiais de partida separados, para compreender as transformações de cada material isoladamente; [VACCARI, D.A et. al, 2011] produzir compostos a partir da mistura rocha

fosfática e matéria orgânica; e a [CORDELL, D et. al 2009] caracterizar todos os compostos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para identificação dos grupos funcionais, suas alterações e possíveis associações e neoformações.

## Materiais e métodos

Para a fabricação dos compostos foram utilizados o minério fosfático de Angico dos Dias (BA), como fonte de P, e lodo de esgoto proveniente da estação de tratamento de esgoto doméstico de Araraquara (SP). Os materiais foram secos em estufa a 40° C por 24 h e peneirados em malha 2 mm. Após a etapa de peneiramento, os materiais foram misturados na proporção de 30% de rocha fosfática e 70% de lodo de esgoto. Todos os experimentos foram umedecidos com cerca de 20% da sua massa seca em água destilada. Devido à capacidade do reator, a quantidade de material foi limitada em 500g cada amostra, para cada tempo de reação.

As misturas foram submetidas à reação em um reator micropiloto, em períodos de tempo de exposição crescentes (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações. Após processados, os materiais foram secos, homogeneizados, macerados e peneirados (100 mesh).

Os espectros por FTIR para todos os experimentos foram obtidos a partir de pastilhas de KBr. Cada pastilha foi preparada com aproximadamente 1mg de amostra e 100 mg de KBr. Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000, com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para permitir a comparação entre os espectros, foi realizada a correção de linha de base e a normalização de todos os espectros.

## Resultados e discussão

Todos os compostos Humifert (Fig. 1) apresentaram entre 3700 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de absorção características de argilominerais, que também estão presentes tanto no lodo de esgoto como também no minério fosfático. A banda entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento OH de estruturas orgânicas e moléculas de água adsorvidas. A partir de 2h de ataque, essa banda mostrou um aumento de intensidade e, à medida que

o tempo de reação avançou, essa banda tornou-se mais intensa e definida em aproximadamente 3399  $\text{cm}^{-1}$ . Esse comportamento pode ser atribuído ao estiramento de grupos N–H devido à adição do nitrogênio durante as reações.

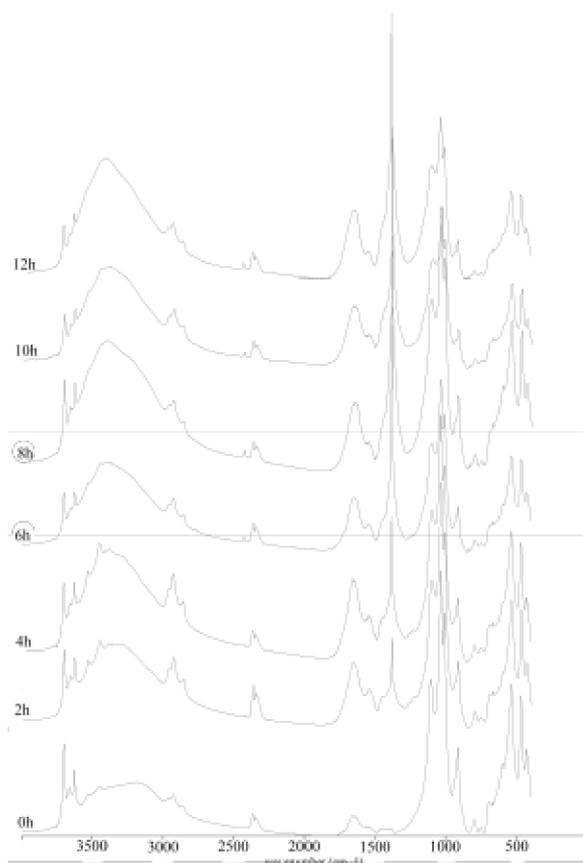


Fig. 1: Espectros de FTIR obtidos para os compostos Humifert em cada tempo de reação, mostrando as alterações promovidas pelo processo nos grupos funcionais.

A região entre 2900 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  é característica de vibração de grupos alifáticos presentes na matéria orgânica; a banda em 2958  $\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento simétrico da ligação C–H do grupo etil e 2924 e 2853  $\text{cm}^{-1}$  são, respectivamente, o estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H do grupo metileno.

Nos produtos Humifert (Fig. 1) e nos materiais submetidos separadamente à reação no reator (dados não mostrados), ficou evidente a partir de 4h de reação uma banda em 2426  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído ao estiramento da ligação P–H presente tanto no material orgânico como no inorgânico. Essa informação pode indicar novas associações entre os grupos funcionais e também que o P está sendo realmente liberado de estruturas mais recalcitrantes,

como a apatita e/ou a matéria orgânica, disponibilizando-o para outras associações.

A banda entre 1800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser característica de aminas primárias e secundárias presentes na matéria orgânica. A partir de 2h de ataque, a banda em 1657  $\text{cm}^{-1}$  tornou-se mais intenso, além do aparecimento da banda em 1547  $\text{cm}^{-1}$ . Essas informações podem indicar a incorporação, pela matéria orgânica, de nitratos e nitritos e ainda o estiramento do grupo  $\text{NO}_2$ .

Nos produtos Humifert também foi observado, a partir de 2h de ataque, uma banda intensa e fina em 1384  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1). Estudos anteriores [ SILVEROL, A. C et. al, 2007; SILVEROL, A.C et. al, 2010] sugeriram que essa banda poderia ser atribuída a um composto organo-fosfatado neoformado durante o processo. Entretanto, como essa banda também apareceu nos materiais que foram submetidos ao processo isoladamente, e com base na literatura, podemos sugerir que o pico em 1384  $\text{cm}^{-1}$  trata-se de uma associação entre grupos inorgânicos ou orgânicos com o  $\text{NO}_3^-$ , de natureza ainda desconhecida.

A região entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  é extremamente complexa, pois tanto a fase mineral quanto a orgânica absorvem nessa região. Essa banda pode ser característica de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  (triplete em 1103, 1033 e 963  $\text{cm}^{-1}$ ), de polissacarídeos provenientes da matéria orgânica e também a vibração do grupo  $\text{SiO}_4^{2-}$  (duplete em 1033 e 1009  $\text{cm}^{-1}$ ) associado a fase mineral (quartzo, argilominerais e feldspato) e a fase orgânica.

A banda entre 900 e 700  $\text{cm}^{-1}$  pode ser característica de hidróxido de alumínio (gibbsita) presente no material orgânico e no material fosfático (934 e 913  $\text{cm}^{-1}$ ) e/ou de sílica presente em estruturas orgânicas. As bandas em 797  $\text{cm}^{-1}$  e 751  $\text{cm}^{-1}$  são, respectivamente, do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e da apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$ ). A partir de 2h de reação, os compostos Humifert e os materiais submetidos a reação apresentaram um sinal discreto em aproximadamente 840  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser caracterizado como vibrações do grupo  $\text{PH}_2$  e/ou estiramento da ligação N-O do nitrato.

A região compreendida entre 700 e 400  $\text{cm}^{-1}$  representou a fase inorgânica dos compostos, em que apresentou poucas alterações, como a diminuição de intensidade de alguns picos. A banda em 696  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao quartzo, que se encontra presente na matéria orgânica e no minério fosfático. Os picos em 601, 567 e 470  $\text{cm}^{-1}$  podem ser da apatita e/ou do argilomineral caulinita, enquanto que o 540  $\text{cm}^{-1}$  pode ser de P associado ao Fe (fosfatos secundários).

---

## Conclusões

---

A espectroscopia de infravermelho mostra-se como uma ferramenta interessante do ponto de vista de análise estrutural, apresentando a variação no sinal de alguns grupos funcionais, principalmente a banda estreita e intensa em 1384  $\text{cm}^{-1}$ , que pode estar associada à formação de compostos nitrogenados com ligantes orgânicos e/ou inorgânicos.

Os resultados evidenciam a ocorrência de uma modificação química do meio com consequente disponibilização do fósforo. Outras ferramentas analíticas deverão ser usadas para melhorar compreensão das transformações químicas existentes.

---

## Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MPI Rede Agronano – Embrapa.

FAPESP; Bolsa de pós-doutorado: CAPES (Avaliação e impactos de aplicações de nanotecnologia no agronegócio).

---

## Referências

---

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRODER, J.J.; SMIT, A.L. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, v.84, 747 – 758, 2011.

VACCARI, D.A.; STRIGUL, N. Extrapolating phosphorus production to estimate resource reserves. *Chemosphere*, v. 84, 792 – 797, 2011.

CORDELL, D.; DRANGERT, J-T.; WHITE, S. The history of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, v. 19, 292-305, 2009.

STERNICHA, F. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet no 87 13177, 1988.

SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M.C.M. de; BENEDITO, D. da S. & PROCHNOW, L.I. Compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, 86-98, 2007.

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