

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

---

# UTILIZAÇÃO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA CARACTERIZAÇÃO DE NEOFORMAÇÕES DE COMPOSTOS FERTILIZANTES 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.lobes-silva@embrapa.br;

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 2

---

## Resumo

O processo Humifert é um método alternativo de produção de fertilizantes organo-fosfatados a partir de rocha fosfática, como fonte de P, e de matéria orgânica. A rota de tratamento utilizada no Humifert utiliza óxidos de nitrogênio, que atacam a mistura e liberam o P presente na rocha fosfática, além de degradar a matéria orgânica. Como resultado, originam compostos com material orgânico e P associado a novas estruturas orgânicas e inorgânicas mais solúveis. Os compostos Humifert podem ser uma interessante alternativa de melhor utilização da rocha fosfática, pois o processo não apresenta restrições com relação a origem da rocha fosfática e sua composição, aumentando a vida útil das reservas desse importante recurso natural não renovável.

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

---

## Introdução

O fósforo (P) é um elemento insubstituível e essencial para a vida e para a viabilidade da produção agrícola [VACCARI, D.A et. al, 2009]. A rocha fosfática é uma das únicas fontes econômicas de P devido à presença do mineral apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ], principal portador de P, para a produção de fertilizantes e outros insumos químicos.

Diversos estudos apontam uma realidade preocupante: as reservas globais de P são finitas e não renováveis e este recurso poderá desaparecer em menos de 50 anos [VACCARI, D.A et. al, 2009; CORDELL, D. et. al, 2009]. Com o crescimento da população mundial, aumenta a necessidade de produzir mais alimentos. Além disso, com os problemas ambientais relacionados ao aquecimento global, o incentivo e a produção de biocombustíveis têm aumentado rapidamente, também aumentando a demanda por fertilizantes. Considerando esse quadro, é crescente a preocupação com a melhor utilização de suas fontes.

O processo Humifert [STERNICHA, F et. al, 1988] pode representar uma alternativa para o melhor aproveitamento dos materiais fosfáticos na produção de fertilizantes. O processo baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  que, em um reator micro-piloto, transforma-se

em óxidos de nitrogênio. Na fase final, esses óxidos transformam-se em ácido nítrico, que ataca 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.

Trabalhos foram realizados [SILVEROL, A.C et. al, 2010; SILVEROL, A. C et. al, 2007] com o objetivo de melhor compreender o processo Humifert, as transformações e as associações promovidas pelo ataque ácido, e os possíveis impactos desse composto na melhor utilização do P e na agricultura. Entretanto, ainda existem muitas lacunas de compreensão com relação à formação de novos compostos, ao papel da matéria orgânica e seu grau de degradação durante o processo. Essas informações podem ser de grande importância para o entendimento das associações entre os diversos grupos funcionais que podem ser liberados durante o processo, e se essas associações, no que concerne ao P, podem ser melhoradas do ponto de vista agrônomo.

Os objetivos neste trabalho foram (i) produzir compostos a partir da mistura rocha fosfática e matéria orgânica (lodo de esgoto); e (ii) caracterizar todos os compostos por Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema de dispersão de energia EDS, para identificação das alterações morfológicas

e composicionais promovida nos compostos, da associação entre a matéria orgânica e o fósforo e de possíveis 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).

Para a preparação da mistura inicial, os materiais (lodo e minério fosfático) foram secos em estufa a 40° C por 24 h, peneirados em malha 2 mm e misturados na proporção de 70% de material orgânico (lodo de esgoto) e 30% de minério fosfático. A mistura foi homogeneizada e recebeu a adição do equivalente a cerca de 20% da sua massa seca em água destilada.

Os compostos (500g) foram fabricados em um reator micropiloto, em períodos crescentes de tempo de exposição às reações (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações.

De cada composto, foi retirada uma alíquota representativa para secagem em estufa, a 60° C, por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram fixadas em *stubs* e recobertas com carbono.

As imagens ao MEV foram obtidas preferencialmente por elétrons primários (retroespalhados), para melhor evidenciar a composição dos minerais e dos aglomerados orgânicos. O equipamento utilizado foi um modelo JSM-6510 marca JEOL com EDS modelo 6742A marca Thermo Scientific, com voltagem em 15kV.

### Resultados e discussão

As análises ao MEV foram realizadas para todos os compostos (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), para observar a morfologia dos grãos de apatita e feições de dissolução, a composição química dos aglomerados orgânicos e a presença de fases neoformadas.

Os resultados obtidos mostraram que os compostos 0, 2 e 4h não apresentaram alterações significativas dos grãos de apatita, como feições de dissolução e alteração da morfologia. Nos aglomerados orgânicos (Fig. 1 e 2), foram observados um aumento na quantidade e na variedade de elementos químicos presentes a medida em que o tempo de reação aumentou, o que pode ser um indicativo de destruição de estruturas minerais e orgânicas mais lábeis e a liberação dos seus elementos constituintes para outras fases.

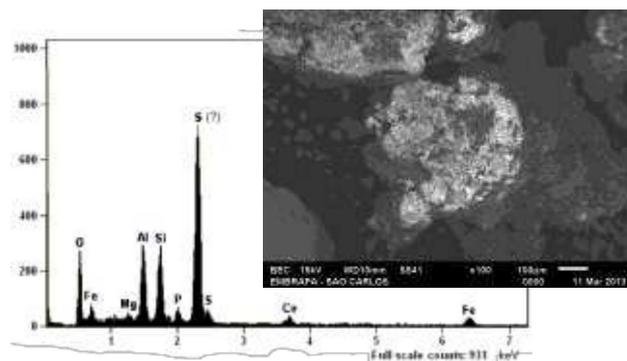


Fig.1: Aglomerado de matéria orgânica do composto 0h e EDS evidenciando sua composição química.

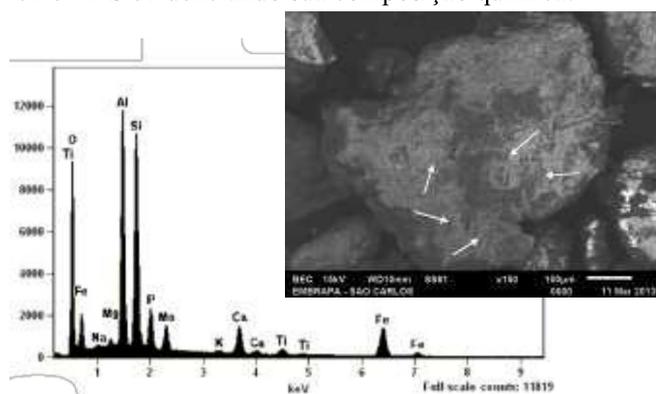


Fig.2: Aglomerado de matéria orgânica do composto 4h com EDS, mostrando um aumento relativo da composição química geral e os grãos de apatita (sinalizados com setas), sem nenhuma evidência de dissolução.

A partir do composto 4h foi possível observar alterações morfológicas nos grãos de apatita, mais intensas em 8h, 10h e 12h.

A morfologia de dissolução nos grãos de apatita constitui um indicativo importante de que o ataque ácido está realmente dissolvendo os grãos e liberando o P para novas fases orgânicas ou inorgânicas. Como pode ser observado na Fig.3, a face do grão que está menos alterada apresenta um espectro EDS (n° 1) mais próximo de um grão de apatita com poucas alterações [SILVEROL, A.C et. al, 2010; SILVEROL, A. C et. al, 2007; SILVEROL, A. C et. al, 2007]. Já o EDS n° 2 apresenta uma perda de P e de Ca, confirmando que esses elementos, especialmente o P, é liberado e disponibilizado para outras fases.

Além disso, foi observado nos compostos Humifert a presença de um material inorgânico precipitado, mais evidente e constante nos compostos de 6h, 8h, 10h e 12h. O aparecimento de uma fase inorgânica neoformada (Fig. 4 e 5) como produto das reações Humifert indicaria que os elementos liberados durante o ataque ácido recombina-se, formando novos compostos.

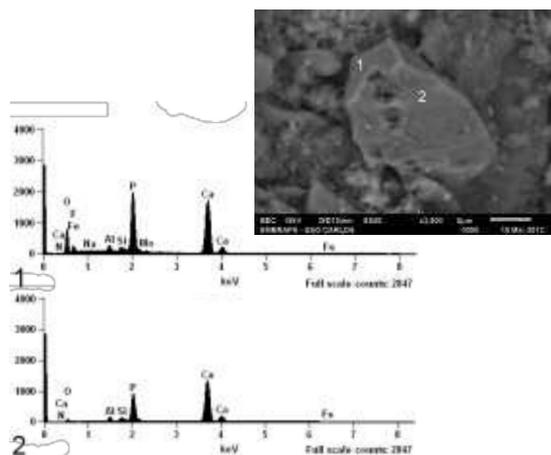


Fig. 3: Grão de apatita observado no composto com 10h de reação, evidenciando alterações morfológicas promovidas pelo ataque ácido, como cavidades e bordas de dissolução.

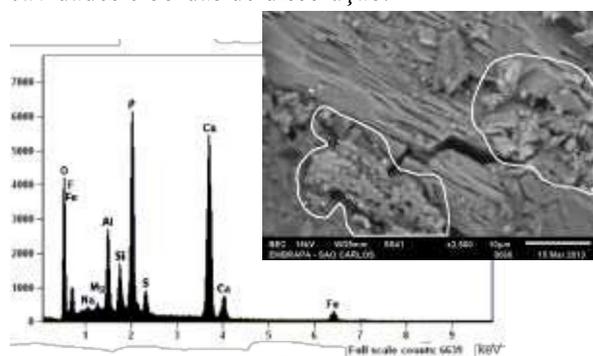


Fig. 4: Grão de apatita com EDS, observado no composto com 12h de ataque, mostrando feições de dissolução ao longo do grão, e a presença de neoformações (círculos).

Entretanto, ainda não possível identificar com precisão, ao MEV, a natureza da neoformação. De acordo com trabalhos anteriores [4;5], essa precipitação poderia ser um tipo de fosfato de cálcio. No entanto, as análises por EDS foram inconclusivas e não foi possível observar bandas características de fosfato de cálcio por FTIR; a pequena quantidade pode ter sido um fator limitante para detecção.

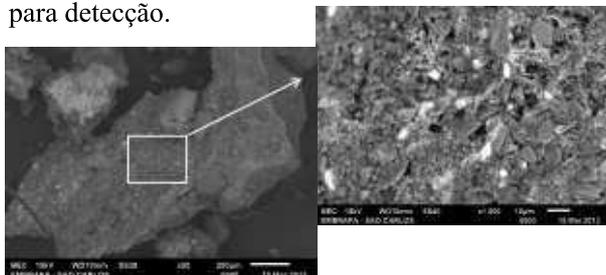


Fig. 5: Aglomerado de matéria orgânica e grãos de apatita (composto 12h) com pontos brancos, indicativos de neoformação, e o detalhe da região demarcada, mostrando a precipitação, em forma de pequenos cristais.

## Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o processo Humifert é uma forma eficiente de atacar a rocha fosfática e liberar não somente o P, como também outros elementos presentes tanto na fase inorgânica como orgânica. A liberação do P e de outros elementos e a possibilidade de formação de precipitados inorgânicos com P que podem ser mais solúveis que o material inicial indicam que o processo Humifert pode ser uma forma promissora de fabricação de fertilizantes fosfatados.

Além disso, a presença da matéria orgânica e de outros elementos importantes podem tornar o composto Humifert em um produto interessante do ponto de vista agronômico.

Entretanto, ainda são necessários mais estudos sobre a composição exata das neoformações, a solubilidade do P e os teores dos demais elementos, de acordo com a legislação vigente.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa. Bolsa de pós-doutorado: CAPES (Avaliação e impactos de aplicações de nanotecnologia no agronegócio).

## Referências

- CORDELL, D.; DRANGERT, J-T., WHITE, S. The history of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, 292-305, 2009.
- VACCARI, D.A. Phosphorus: a looming. *Scientific American Journal*, June, 54 – 59, 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. Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: estudo das transformações e caracterização dos compostos. Tese de doutorado, IGc, Universidade de São Paulo, SP, 2010.
- 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.