



COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT

Silverol, A. C.¹, Toledo, M.C.M.¹, Benedito, D. da S.², Prochnow, L.I.²

¹Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências
Rua do Lago 562, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CEP: 05508080

²Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Departamento de Ciência do Solo
Av. Pádua Dias, 11 - Cx. Postal 9, Piracicaba-SP 13418-900 Brasil

*E-mail: alinesilverol@igc.usp.br

Recebido em Abril de 2006, aprovado para publicação em dezembro de 2006

RESUMO

O processo Humifert trata materiais fosfáticos e orgânicos com ácido nítrico nascente, produzindo compostos organo-fosfatados com P-solúvel maior que o material fosfático natural, mas menor que as tradicionais fontes de P industrializadas. É uma alternativa aos fertilizantes químicos, e pode utilizar minérios fosfáticos marginais, geralmente descartados, e diversos materiais orgânicos. O estudo objetivou instalar o reator Humifert no Brasil, obter compostos a partir da rocha fosfática de Angico dos Dias e lodo de esgoto, caracterizar os produtos formados e avaliar a eficiência agrônômica em casa de vegetação. Foram observados o progressivo ataque dos grãos de apatita e o aumento na solubilidade em P, em diferentes soluções, com o aumento do tempo de ataque no reator, confirmando seu funcionamento adequado. A solubilidade mais alta levou a melhores resultados agrônômicos para o composto organo-fosfatado preparado com 12h de reação, quando comparado com compostos produzidos com menor tempo de reação e com o testemunho, confirmando a efetiva disponibilização de P provocada pelo Processo Humifert. Não obstante, mesmo o produto de 12h não foi tão eficiente como a fonte padrão de P (fosfato monocálcico altamente solúvel em água), mostrando a necessidade de continuidade nas pesquisas.

ABSTRACT

The Humifert process treats phosphate and organic materials with fresh-forming nitric acid producing organic-phosphate compounds with higher solubility than the original phosphate but lower solubility than the traditional P sources. It is an alternative to the chemicals fertilizers, which can use marginal grade rock phosphates, generally discarded, as well as diverse organic materials. This study aimed to install the Humifert reactor in Brazil, obtain the organic-phosphate fertilizer using the rock phosphate from Angico dos Dias and organic material as swage sludge, characterize the compounds formed, and evaluate the agronomic effectiveness at greenhouse condition. It was observed a progressive attack of the apatite grains, and increasing results for the solubility in the different solutions as time of reaction also increases, confirming the adequate performance of the equipment. The higher solubility lead to better agronomic results for the organic phosphate material obtained with 12h of reaction, as compared to other times of reaction and the control, confirming that the process was effective in rending more available P from the apatite to the plants. Although effective, even the 12h product was not as effective as the standard source of P, the monocalcium phosphate (highly water soluble), showing that more studies are necessary.

INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros, de maneira geral, possuem características peculiares com relação à agricultura, já que são intensamente lixiviados em virtude da predominância do clima tropical em sua formação. Assim, para a produção agrícola em grande escala em ambiente tropical, é necessária a aplicação de fertilizantes para suprir o solo de macro e micronutrientes indispensáveis ao desenvolvimento das plantas.

O fósforo, um dos macronutrientes, é liberado naturalmente nos solos pela alteração intempérica do mineral apatita, pouco abundante na crosta terrestre. O comportamento do fósforo nos solos é bastante complexo, após sua liberação pelo intemperismo, na forma PO_4^{3-} , já que se associa tanto às frações minerais como às frações orgânicas. Quando aplicado artificialmente no solo em formas mais solúveis do que a apatita natural, como é o caso da maioria dos fertilizantes fosfatados, o fósforo liberado é em grande parte indisponibilizado para aproveitamento das plantas, pois sofre adsorção nos minerais de ocorrência natural nos solos tropicais (caolinita e oxihidróxidos de ferro e alumínio, principalmente), além de reagir com os íons cálcio presentes no solo, adicionados na forma de CaCO_3 , para correção da acidez.

Os fertilizantes fosfatados tradicionais, por serem mais solúveis que os minerais fosfáticos naturais, disponibilizam nos solos mais P do que as plantas aproveitam, e os solos passam a ter excesso de fosfato adsorvido em seus minerais, ficando indisponível para culturas posteriores, obrigando a novas aplicações de fertilizantes, quando o ciclo se repete: o fertilizante é dissolvido, parte pequena do P liberado é aproveitado pelas culturas (P lábil), parte importante é adsorvida pelos minerais dos solos (P não lábil), e o excesso de P no meio pode ser lixiviado para as águas superficiais e subterrâneas, provocando ou acelerando processos de eutrofização de corpos d'água. Segundo Barros (1997), apenas 8% do P retirado

das jazidas e fornecido aos solos através da aplicação de fertilizantes é efetivamente utilizado pelas plantas, sendo que parte significativa desta perda é devida à fixação do P nos minerais do solo.

A fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil utiliza matéria prima (apatita) proveniente de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, que respondem pela maior parte da produção (Catalão I - GO, Tapira e Araxá - MG, Jacupiranga e Juquiá - SP, principalmente) e formações sedimentares (Patos de Minas - MG, Irecê - BA, Olinda - PE).

A produção de fertilizantes fosfatados a partir destes minérios gera muitos rejeitos, em todas as suas etapas, desde a lavra e beneficiamento, passando pelos processos industriais de produção de fertilizantes e sua aplicação nos solos. Entre os rejeitos estão materiais ainda ricos em P, mas cujo aproveitamento não é possível pelos atuais métodos industriais, representando, portanto, um bem mineral não utilizado e um passivo ambiental preocupante, vistos os grandes volumes envolvidos.

Entre as possibilidades alternativas à fertilização tradicional, o processo Humifert produz compostos organo-fosfatados com liberação mais lenta do P neles contido, para serem utilizados como opção aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, valorizando os minérios fosfáticos de baixo teor ou de difícil aproveitamento ou mesmo os rejeitos de minas e de usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento daqueles materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil das jazidas e a exploração mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

Neste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de apresentar os resultados da produção e experimentação

agronômica dos primeiros compostos Humifert produzidos no Brasil, a partir do minério de Angico dos Dias (BA) (AD) e lodo de esgoto (LO), e sua caracterização mineralógica, micromorfológica e química, como contribuição ao desenvolvimento deste tipo de fertilizante alternativo.

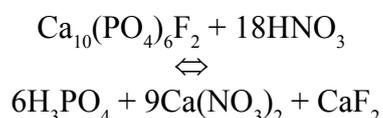
O Processo Humifert

O processo Humifert (Sternicha, 1988) de produção de fertilizante organo-fosfatado baseia-se no ataque do fosfato natural por ácido nítrico nascente, ou seja, ácido formado imediatamente ao contato do óxido nítrico com a umidade presente na mistura rocha mais matéria orgânica, extremamente reativo, e na utilização de amônia como fonte primária do reagente ácido.

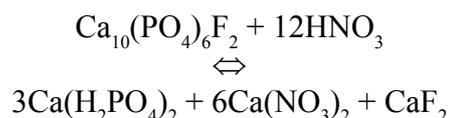
O equipamento, patenteado na França, opera através da passagem de um fluxo de ar com óxidos de nitrogênio por uma mistura de rocha fosfática moída e material orgânico com umidade adequada. Após combustão do amoníaco, através da oxidação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina, em temperaturas entre 650°C e 800°C, são produzidos óxidos nítricos que, em contato com a umidade da mistura fosfato + matéria orgânica, transformam-se em ácido nítrico na própria superfície das partículas fosfáticas, que sofrem reação ácida, formando compostos do tipo $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 , além de nitratos e hidróxidos de Ca e, eventualmente, outros compostos.

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Conforme indicam as reações a seguir, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria um fosfato monocalcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria um fosfato bicalcico (solúvel em ácido cítrico a 2%), sendo impossível orientar a reação para formação de um ou outro composto.

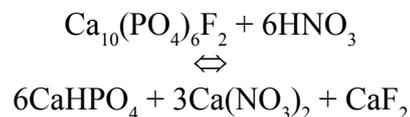
- ataque total:



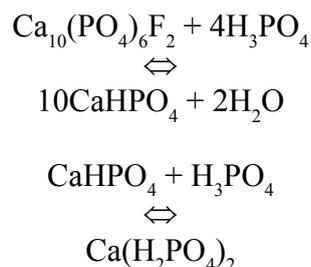
- ataque intermediário:



- ataque parcial:



O resultado é uma mistura de sais, incluindo fosfatos solúveis, de ácido fosfórico e de apatita não atacada residual, além de compostos orgânicos modificados também pelo ataque Humifert. Na fase de maturação do produto, as reações podem continuar a ocorrer, como entre o ácido fosfórico e a apatita ou o fosfato bicalcico:



Finalmente, após maturação, o material obtido, constituído por complexos fósforo-húmicos, tem características físico-químicas que podem determinar uma menor reação com o solo, aumentando o aproveitamento pelas culturas.

Resultados obtidos em pesquisa anterior (Oba, 2000), realizada em um equipamento micropiloto instalado na Universidade de Toulouse, *Institut National Polytechnique* de Toulouse, França, já demonstraram a viabilidade de produção em escala de laboratório e da aplicação destes compostos em pequenos ensaios agrônômicos. Suas conclusões estimularam a continuidade do projeto, visando à melhor compreensão dos compostos obtidos pelo processo Humifert através da utilização de várias técnicas analíticas, ensaios de solubilidade do fósforo e experimentos em casa de vegetação. Assim, os produtos obtidos por Oba (2000) foram

caracterizados (Passos, 2005 e Toledo *et al.* 2006) e foi montado um equipamento no Brasil para continuidade das pesquisas, incluindo a produção de novos compostos, utilizando diferentes materiais fosfáticos e orgânicos, para aplicação em ensaios agrônômicos em condições brasileiras.

Além de Oba (2000), trabalhos anteriores, nas décadas de 1980 e 90, exploraram o processo Humifert sob alguns aspectos, em teses não publicadas, na França. Rouquet (1989) avaliou o papel dos compostos húmicos na dissolução e na cristalização do fosfato bicálcico, e os resultados obtidos foram aplicados para investigação da interação entre matéria orgânica e fosfato. Os compostos obtidos foram submetidos a temperaturas diferentes de secagem (20, 60, 80, 100, 120 e 150°C) para pesquisar como esta variável influenciaria na maturação dos compostos e conseqüentemente na cristalização e na solubilidade. Foi constatado que a 20° C há pouca cristalização, entre 60 e 100°C cristalizam fosfato monocálcico e bicálcico, e acima desta temperatura aparece somente fosfato bicálcico. A maior solubilidade em água foi encontrada em 20°C (cerca de 90%); à medida em que a temperatura aumenta, a solubilidade decresce, apesar de haver aumento na cristalização dos compostos até uma determinada temperatura. Em ácido cítrico a 2%, há aumento da solubilidade de 20 a 100°C, e acima dessa temperatura há decréscimo, igualmente ao que acontece na fase de cristalização, com aumento inicial e decréscimo depois de uma dada temperatura.

Bidegain (1995) estudou a parte experimental do processo Humifert, com detalhamento das reações entre os óxidos nitrosos e a matéria orgânica, e realizou cálculos teóricos da quantidade de gases que devem entrar em contato com a mistura para solubilização do P e as quantidades ideais dos materiais que devem compor a mistura. Realizou importantes contribuições para o entendimento dos processos envolvidos e as problemáticas enfrentadas com o funcionamento do reator. Além disso, produziu compostos, utilizando celulose

e lignina como material orgânico, CaCO₃ para avaliar o efeito tampão no ataque ácido e hidroxiapatita sintética como fonte de P. O autor avaliou a influência do tipo de material orgânico e da acidez do ambiente no processo de degradação da matéria orgânica e na solubilização do P. Os resultados mostraram que o processo Humifert é capaz de solubilizar o P presente na apatita, e que o efeito tampão proporcionado não só pelo CaCO₃ mas também pela apatita promove um ataque diferenciado, mais oxidante, além de diminuir a acidez do meio. Concluiu, ainda, que os compostos feitos com lignina solubilizaram mais P, já que as funções ácidas criadas na superfície das moléculas aumentaram a solubilização do P, o que não ocorreu com a celulose.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos utilizados neste trabalho foram produzidos em um equipamento micropiloto em escala de bancada, construído conforme projeto original cedido pelo INPT (França), com auxílio financeiro da FAPESP, instalado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Foi utilizado material representativo do minério fosfático de Angico dos Dias - BA, jazida cuja operação foi recentemente iniciada (Mineração Galvani S.A.), com teor médio em P₂O₅ de cerca de 18%, misturado a um material orgânico proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico.

O minério fosfático de Angico dos Dias provém do enriquecimento supérgeno das rochas carbonatíticas mineralizadas em apatita do Complexo Carbonatítico de Angico dos Dias, que representa uma associação carbonatítica de idade paleoproterozóica e que, segundo Silva *et al.* (1988), é composto por carbonatitos, sienitos, albitos e piroxenitos, principalmente. De acordo com Santos (2001), o minério residual é constituído por minerais residuais como apatita, baddeleyita, zircão, magnesita e ilmenita e por minerais supergênicos, como argilominerais, oxihidróxidos de ferro, apatita e fosfatos do grupo da crandallita.

O lodo de esgoto utilizado provém de uma estação de tratamento de esgoto doméstico em Jundiaí (SP) e foi estudado por Andrade (2004). O lodo em questão é um biossólido, obtido em lagoas de decantação, e foi submetido a condicionamento químico com um polímero sintético, e seco com revolvimento periódico por 120 dias. A caracterização química parcial realizada por Andrade (2004) apresenta valores totais aproximados de elementos como Ca (10%), K (2,8%), P (3,8%) e N (2,3%). Também foi realizada, por este autor, análises de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) e os valores obtidos encontraram-se dentro da faixa permitida pela norma P4.230 da CETESB, que regula o uso de biossólidos em áreas agrícolas no Estado de São Paulo.

A mistura rocha fosfática com material orgânico foi preparada obedecendo a proporção 2:1 entre o teor de carbono orgânico e de fósforo total. O teor aproximado de P_2O_5 total na mistura obtida foi de 7,9%. Alíquotas da mistura (ADL) foram submetidas ao processo Humifert em períodos crescentes de tempo (2, 4, 6, 8, 10 e 12h), para avaliação da solubilidade do P e posterior escolha do tempo de ataque para produção dos compostos a serem aplicados nos primeiros ensaios agronômicos. Para os ensaios agronômicos, foram utilizadas misturas diferenciadas, envolvendo os componentes submetidos e não submetidos ao processo (AD – apenas o minério fosfático, ADPH – apenas o minério, submetido ao processo, LO – apenas a matéria orgânica, LOPH – apenas a matéria orgânica submetida ao processo e ADLOPH – composto

Humifert normal, ou seja, materiais fosfático e orgânico misturados e processados no reator com o tempo de 12h, definido após análise dos resultados de solubilidade); com estes materiais, pode-se comparar os resultados apresentados por cada um dos componentes, com e sem tratamento Humifert.

Os compostos para indicação do tempo foram submetidos à caracterização mineralógica (DRX - difração de raios-X e MEV - microscopia óptica e eletrônica) e química parcial (solubilidade do P em água, em citrato neutro de amônio e em ácido cítrico a 2%). Os compostos utilizados nos ensaios de eficiência agronômica, obtidos com 12h de processo, foram submetidos à espectroscopia de infravermelho (EIV), além das análises de solubilidade do P.

Os ensaios de eficiência agronômica foram conduzidos em casa de vegetação (ESALQ/USP), com quatro repetições. Os vasos foram preenchidos com Latossolo Vermelho Amarelo, com cerca de 1% de P. Após a calagem, realizada 15 dias antes da implantação do experimento, houve a aplicação dos tratamentos que envolveram os produtos Humifert, rocha fosfática e lodo de esgoto (Tabela 1), e posteriormente foi semeado milho. Além desses tratamentos, foram aplicados os macronutrientes K e N (1,2g de KCl e 1,33g de uréia por vaso), e os seguintes micronutrientes: B (5 mg kg^{-1}), Fe (10 mg kg^{-1}), Mn (10 mg kg^{-1}), Zn (10 mg kg^{-1}), Cu (5 mg kg^{-1}) e Mo (1 mg kg^{-1}). A quantidade de P aplicada foi definida de acordo com os resultados obtidos no experimento de curva

Tabela 1: Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação e resultados de solubilidade do P para alguns materiais (PH: Processo Humifert). Entre Parênteses, a percentagem sobre o total de P_2O_5 .

Tratamentos	Sigla	Solubilidade de P			
		P_2O_5 total (%)	Água	Ac. cítrico	CNA
1 – Testemunha	SNA	----	----	----	----
2 – Fosfato monocalcico	FMC	57	100		
3 – AD sem PH	AD	23	0,38 (1,65%)	4,03 (17,52%)	1,78 (7,74%)
4 – AD com PH	ADPH	23	0,12 (0,52%)	5,37 (23,3%)	2,57 (11,2%)
5 – Lodo sem PH	LO		----	----	----
6 – Lodo com PH	LOPH		----	----	----
7 – AD + Lodo sem PH	ADLO	8,62	----	----	----
8 – AD com PH + Lodo sem PH	ADPH+LO		----	----	----
9 – AD sem PH + Lodo com PH	AD+ LOPH		----	----	----
10 – Mistura passada pelo PH	ADLOPH	10,5	0,77 (7,4%)	4,95 (47,6%)	3,98 (38,3%)

de resposta, preliminar ao experimento que será aqui discutido. Houve desbaste cinco dias após a germinação, de forma a restar três plantas em cada vaso. Cerca de 15 dias após o desbaste, foi realizada a adubação de cobertura com nitrogênio e enxofre, para não limitar o crescimento por outro motivo que não fosse a disponibilidade do P. Aos quarenta dias após a germinação foi realizado o corte das plantas, rente ao solo; o material foi seco em estufa a cerca de 60°C e a matéria seca foi pesada e os dados obtidos foram submetidos ao teste de médias.-

Os dados obtidos foram submetidos ao teste de comparação de médias por Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise mineralógica

A comparação entre os difratogramas da rocha fosfática inicial, da mistura sem ataque

e da mistura processada no equipamento Humifert em diferentes tempos (Figura 1) indicaram diminuição na intensidade dos picos referentes aos minerais presentes na rocha fosfática, o que corresponde tanto à diluição dos minerais na mistura com matéria orgânica como à sua destruição parcial pelo ataque Humifert. Para a apatita, esta diminuição de intensidade é, em geral, proporcional ao tempo de exposição, sugerindo consumo crescente da apatita durante o processo Humifert. Os outros minerais originais do minério apresentam comportamento diferenciado; caulinita aparece em todos os materiais, com exceção do de 12h; quartzo varia, apresentando picos expressivos ou não, sem relação com o tempo de exposição, indicando, provavelmente, a heterogeneidade das alíquotas. A amostra ADL apresenta um pequeno pico de fosfato do grupo da crandallita, só diferenciado em escalas exageradas de contagem, nos difratogramas,

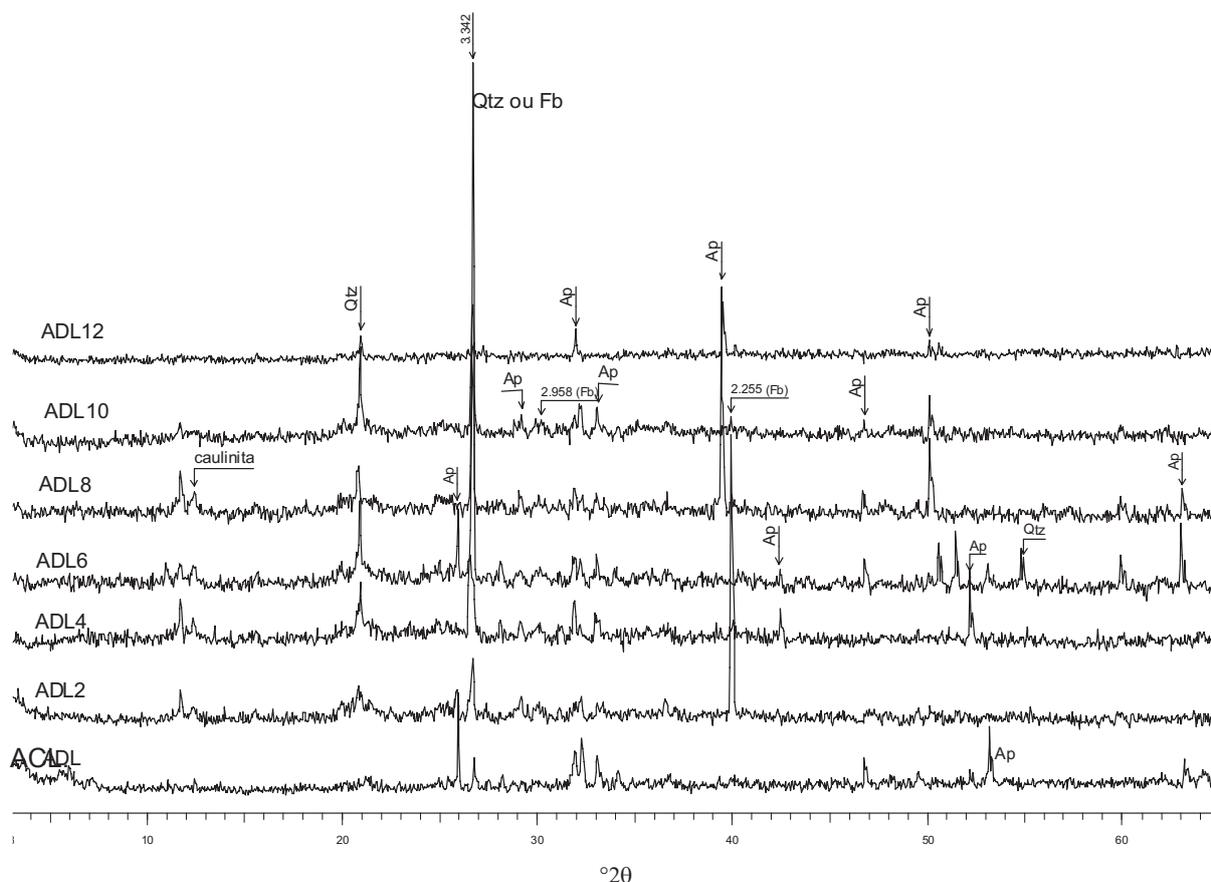


Figura 1: Curvas de difração de raios-X da mistura natural (ADL) e das misturas processadas no equipamento Humifert em 2h, 4h, 6h, 8h, 10h e 12h, mostrando os picos dos minerais principais e os possíveis picos de materiais neoformados durante o processo. (Qtz: quartzo, Ap: apatita; Fb: fosfato bicálcico).

que desaparece já no composto com 2h de tratamento .

Os dados obtidos por difração de raios X (DRX) indicam, ainda, para as misturas tratadas no reator, picos a 2,96 e 2,25-2,28Å, para algumas amostras. Estes picos fazem parte do conjunto de reflexões que poderiam corresponder ao fosfato bicálcico (JCPDS, ficha 77-128), já identificado em outros trabalhos sobre o processo Humifert (Rouquet 1989) em experimentos com temperaturas variadas para secagem dos compostos. O reconhecimento conclusivo deste composto não foi possível pelos seguintes motivos: o pico principal do fosfato bicálcico é o mesmo pico principal do quartzo, o pico a 2,25Å (de intensidade 18/100) pode aparecer muito intenso mas sem o pico principal ou com o principal muito fraco para caracterizar o fosfato bicálcico (ADL2, ADL8, ADL10 e ADL12). Rouquet (1989) também não encontrou o padrão difratométrico completo do fosfato bicálcico em suas análises.

Evolução dos materiais no processo

As observações em microscopia óptica e eletrônica de varredura (com análise química qualitativa com detetor EDS) permitiram visualizar a extensão do ataque aos grãos de apatita e a evolução dos agregados orgânicos, com base em sua composição química qualitativa.

Os resultados mostraram evolução na alteração dos grãos de apatita a partir de 8h

de ataque (composto ADL8), aumentado progressivamente até 12h (composto ADL12). A Figura 2 compara grão de apatita aparentemente afetado apenas por intemperismo natural, tal como estava na jazida de Angico dos Dias, e grão de apatita do composto produzido com 12h de ataque no reator, no qual parecem evidentes feições de dissolução causadas pelo processo Humifert, com a diminuição das partes do grão separadas pelas fissuras iniciais, que representaram caminhos ao logo dos quais os óxidos nitrosos percolaram, gerando o ácido nítrico, atacando a apatita e deixando como resíduos fragmentos ainda com a mesma orientação óptica, indicando terem pertencido ao mesmo grão, inicialmente; esta situação também pode ser produzida pela alteração intempérica, mas, tendo em vista que o material fosfático utilizado sofreu várias etapas de moagem e mistura, tais feições não teriam permanecido; assim, conclui-se que a feição descrita provém das transformações promovidas pelo ataque Humifert. Além desta, também foi observada a diminuição da quantidade total de grãos de apatita nos produtos a partir de 8h de ataque (indicando dissolução total), em comparação com o composto ADL (mistura sem ataque).

Com relação à matéria orgânica (Figura 3), os espectros EDS correspondentes indicam a presença de vários elementos, como o P e o Ca, da apatita, Al e Si, dos silicatos, K, da mica, entre outros, evidenciando que o ataque promovido pelo processo Humifert foi capaz de desestabilizar também os outros minerais presentes nos compostos e liberar

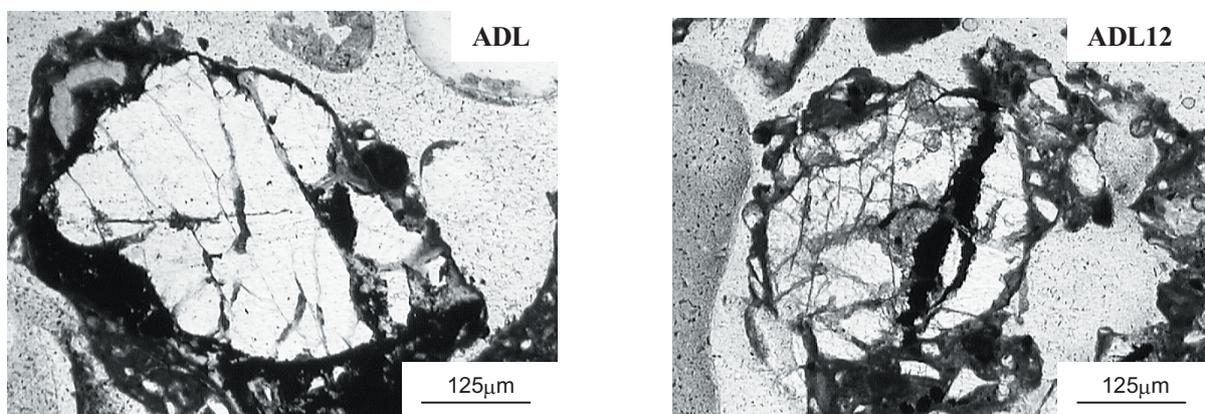


Figura 2: Grão de apatita com alterações promovidas pelo intemperismo (ADL) e grão com possíveis transformações ocasionadas pelo processo Humifert (ADL12) (MO – NP).

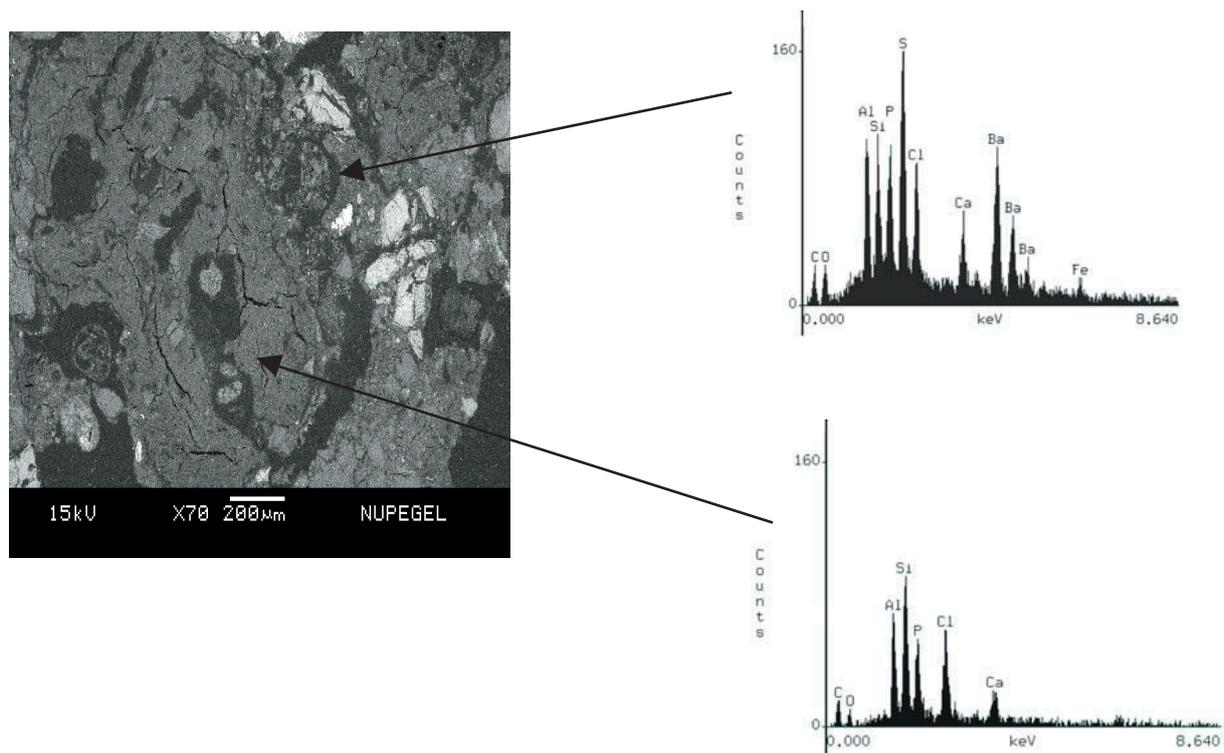


Figura 3: Agregado de matéria orgânica produzido no reator Humifert e espectro EDS correspondente (ADL12).

seus elementos químicos. Mostraram também que o P liberado encontra-se disperso tanto nas fases minerais como orgânicas.

Solubilidade do P nos compostos Humifert

A solubilidade do P, expressa em P_2O_5 , foi determinada utilizando-se o método proposto em Brasil (1982), onde o P é extraído em água, em ácido cítrico 2% e em citrato neutro de amônio (CNA), com o objetivo de avaliar o potencial de disponibilização do fósforo nos compostos produzidos e determinar sua variação com o tempo de processamento no reator.

Os resultados (Tabela 2) mostraram que o ataque de 12h foi o mais efetivo, solubilizando, no melhor caso, quase metade do P_2O_5 total da mistura, indicando que o ataque realizado pelo processo Humifert é capaz de solubilizar 3,1% do P_2O_5 total.

Observa-se que a solubilidade em água, que representa o P prontamente disponível para as plantas, é mais baixa para todas as amostras (material não processado e materiais processados com diferentes tempos), seguida da solubilidade em ácido cítrico, que apresentou valores intermediários para todos,

e, finalmente, da solubilidade em CNA, que, não só é muito maior que a solubilidade em ácido cítrico, mas aumenta com taxa mais elevada, conforme aumenta o tempo de ataque no reator Humifert.

Com relação à comparação entre a solubilidade em CNA e em ácido cítrico 2%, eram esperados resultados inversos aos encontrados, já que a apatita é mais solúvel em ambiente ácido, e não alcalino. Isso pode indicar que estão sendo formados compostos que são mais solúveis em CNA, ou seja, em meio neutro, do que em condições ácidas.

A tendência de aumento de solubilidade dos compostos com o tempo de exposição ao processo Humifert mostra que, mesmo em 12h de processamento, não foi atingido o máximo de transformação na mistura. No entanto, não foram feitos ataques com maior tempo de duração devido à dificuldade em manter a estabilidade dos fluxos de gases e da temperatura do forno por períodos longos ininterruptos.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no

Tabela 2: Dados de solubilidade de P_2O_5 (entre parênteses, a percentagem sobre o P_2O_5 total) em água, ácido cítrico 2% e em citrato neutro de amônio (CNA), para as misturas de minério fosfático de Angico dos Dias e lodo de esgoto ADL (sem processamento no reator) e ADL 2, 4, 6, 8, 10 e 12, correspondentes à mesma mistura, processada em intervalos de tempo crescente, respectivamente 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas.

Amostra	P_2O_5 total (%)	Solubilidade de P_2O_5		
		Água	Ácido cítrico 2%	CNA
ADL	10,76%	0,03% (0,3%)	0,66% (6,2%)	0,71% (6,6%)
ADL 2h	9,30%	0,04% (0,4 %)	0,63% (6,8%)	1,23% (13,2%)
ADL 4h	9,33%	0,10% (1,1%)	0,59% (6,3%)	1,91% (20,5%)
ADL 6h	10,88%	0,07% (0,7%)	0,64% (5,9%)	2,11% (19,5%)
ADL 8h	10,29%	0,17% (1,65%)	0,78% (7,6%)	2,29% (22,2%)
ADL 10h	8,49%	0,21% (2,5%)	1,04% (12,4%)	2,92% (34,7%)
ADL 12h	10,30%	0,32% (3,1%)	1,12% (10,9%)	4,47% (43,4%)

infravermelho dos materiais utilizados nos ensaios agrônômicos (AD, ADPH, LO, LOPH e ADLOPH) foram interpretados com base nos trabalhos de Guignard *et al.* (2000), Ait Baddi *et al.* (2003), Ait Baddi *et al.* (2004a e b), Amir *et al.* (2005), Jouraiphy *et al.* (2005) e Lguirati *et al.* (2005), que fornecem padrões e informações sobre os comprimentos de onda das vibrações de ligações químicas de ácidos orgânicos formados durante a compostagem de diversos materiais. No processo Humifert, de acordo com Bidegain *et al.* (2000), ocorrem reações semelhantes ao processo de compostagem tradicional, que se baseia na oxidação do material por microorganismos; no caso Humifert, essa oxidação é realizada pelos óxidos nitrosos e pelo ácido nítrico. Segundo Bidegain (1995), com a oxidação da matéria orgânica, a porção terminal de hidrocarbonetos pode ser oxidada, formando ácidos do grupo – COOH.

Nos compostos LOPH e ADLOPH (Figura 4 a e b), as bandas de absorção entre 3697, 3619 e 3407 cm^{-1} encontram-se no padrão entre 3770 e 3300 cm^{-1} , centrado em cerca de 3400 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de ligações O-H dos álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos e água, podendo ser também devida às vibrações do hidrogênio das amidas.

As bandas de absorção ao redor de 2925 e 2860-2850 cm^{-1} , encontradas em LO, LOPH e ADLOPH, com alguma variação de posição, podem ser atribuídas respectivamente a

estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C – H presentes no – CH_3 e no – CH_2 das cadeias alifáticas presentes em algum componente do material orgânico.

As bandas entre 1654 e 1640 cm^{-1} , presentes somente na mistura ADLOPH, podem ser atribuídas ao estiramento da C = O das quinonas e/ou cetonas e grupos amida (amidas primárias), podendo ser originadas da incorporação das proteínas existentes nos materiais orgânicos e/ou uma possível contribuição do ácido nítrico para a formação/desestruturação das amidas.

As bandas entre 1460 e 1420 cm^{-1} são geradas pela deformação dos radicais – CH, – CH_2 e – CH_3 , aparecendo somente em AD, ADPH, LO e LOPH.

Segundo Ait Baddi *et al.* (2004a), o aparecimento de um pico acentuado em 1384 cm^{-1} pode corresponder a alguns constituintes minerais formados durante a compostagem ou, no nosso caso, pelo processo Humifert, como o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3). Bidegain (1995) sugere que a origem do bicarbonato de amônio pode ser atribuída à ação do ácido nítrico e do ácido carbônico sobre a apatita, liberando nitrato de cálcio [$Ca(NO_3)_2$], ácido fosfórico (H_3PO_4) e bicarbonato de amônio. Esse pico também aparece em LO e LOPH de forma menos evidente, não devendo ser atribuído a compostos gerados pelo processo Humifert,

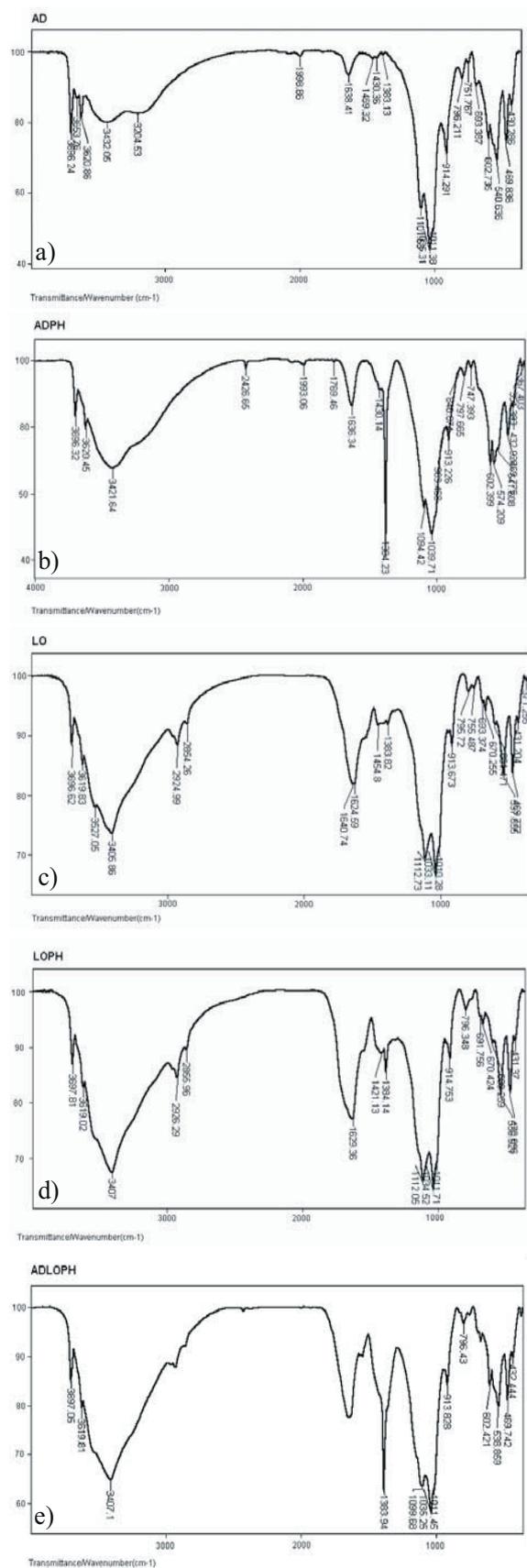


Figura 4: Curvas EIV das amostras AD (a), ADPH (b), LO (c), LOPH (d) e ADLOPH (e) e principais bandas marcadas.

e sim à deformação das ligações OH e CH das cadeias alifáticas e ao estiramento das ligações dos fenóis e dos COO⁻, como recomendam Lguirati *et al.* (2005).

A banda de absorção entre 1200 e 900 cm⁻¹ observada no material orgânico (LO e LOPH) e na mistura (ADLOPH), é referente ao estiramento dos grupos C - O dos ésteres, que está presente em estruturas derivadas de polissacarídeos. O pico de 1100 cm⁻¹, encontrado na mistura ADLOPH, de acordo com Amir *et al.* (2005), pode ser de amidas terciárias, da deformação das ligações C - O e OH dos grupos carboxílicos dos carboidratos e/ou de compostos organo-sulfurados formados durante o processo Humifert. Isso pode ser possível já que foi detectada, nos aglomerados de matéria orgânica analisados pontualmente ao MEV, a presença de enxofre e outros elementos químicos.

Ensaio de eficiência agrônômica

Os resultados obtidos no teste de médias indicam três comportamentos em termos de produção de matéria seca: um grupo com produção excepcionalmente alta (tratamento 2 FMC), outro com produção baixíssima (tratamentos 1 e 3 a 9) e um terceiro, com produção não muito alta, mas não tão baixa como o segundo grupo (tratamento 10 ADLOPH) (Tabela 3).

O FMC obteve o melhor desempenho em virtude de seu maior teor de P₂O₅ (cerca de 57%), além de sua alta solubilidade em água, tornando o P prontamente disponível para as plantas. Mesmo com toda essa solubilidade em água, as plantas já apresentavam deficiência em fósforo no experimento com FMC, provavelmente por causa de reações que acontecem no próprio solo, como a adsorção, fixando o P e indisponibilizando-o.

O composto ADLOPH alcançou o segundo melhor desempenho, mesmo não tendo o segundo maior teor em P₂O₅ total. Este composto teve maior rendimento que os outros tratamentos, obviamente com exceção do tratamento 2 (com FMC), mostrando que o processo Humifert é capaz de liberar o fósforo e assim obter melhores resultados do que a

Tabela 3: Média de produção de matéria seca da parte aérea de plantas de milho. Médias seguidas de mesma letra não são diferenciadas estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tratamentos	Média (g)	Grupos Tukey
1 – Testemunha	1,75	c
2 – Fosfato monocálcico	18,97	a
3 – AD sem PH	1,89	c
4 – AD com PH	1,85	c
5 – Lodo sem PH	1,83	c
6 – Lodo com PH	1,65	c
7 – AD + Lodo sem PH	1,91	c
8 – AD com PH + Lodo sem PH	1,98	c
9 – AD sem PH + Lodo com PH	1,86	c
10 – Mistura passada pelo PH	4,40	b

mistura rocha fosfática + lodo sem ataque e do que os materiais aplicados isoladamente, mesmo que tratados no reator Humifert, mas sem atender ao procedimento Humifert propriamente dito, que deve incluir a mistura com matéria orgânica.

O tratamento 1, sem adição alguma de material fosfático ou orgânico, apresentou resultado muito baixo, mas estatisticamente comparável aos resultados dos tratamentos 3 a 9. O tratamento 7, que envolveu a mistura ADLO sem passar pelo processo Humifert, obteve um menor desempenho em comparação ao tratamento que envolveu a mistura ADLOPH, que passou pelo processo Humifert, mostrando que o processo Humifert tem efeito positivo quanto à disponibilização do P.

Os ensaios que envolveram somente AD (com e sem processo Humifert) não apresentaram resultados satisfatórios em comparação ao tratamento 2, mas tiveram melhor desempenho que o tratamento 1, ou seja, melhor que o tratamento testemunho. A mesma observação aplica-se aos tratamentos 5 e 6, que abrangeram LO com e sem processo Humifert, e aos tratamentos 8 e 9, que referem-se respectivamente às misturas ADPH + LO e LOPH + AD. Isto indica que a adição de material fosfático natural ou tratado e material orgânico também natural ou tratado tem algum efeito positivo no crescimento das plantas, embora este efeito seja pouco significativo. Pode-se concluir,

portanto, que os compostos 3 e 4 (AD + ADPH), 5 e 6 (LO + LOPH), 7 (ADLO) e 8 e 9 (ADPH + LO e LOPH + AD), com exceção de ADPH, não se tornaram suficientemente solúveis para fornecer o P necessário para o desenvolvimento satisfatório das plantas. O tratamento ADPH, apesar de ter mostrado uma possível solubilização da apatita e, conseqüentemente, liberação de fósforo, não conseguiu suprir a necessidades das plantas com relação a esse elemento. Como não havia matéria orgânica associada, o fósforo liberado pode ter sido adsorvido pelos argilominerais do solo tornando-se indisponível.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou os resultados obtidos na primeira pesquisa com o reator Humifert no Brasil, indicativos de que o composto organo-fosfatado obtido pelo processo Humifert, apesar de não ter apresentado resultados adequados do ponto de vista da aplicação agrônômica, destacou-se entre os demais tratamentos, que envolveram, além do padrão 100% solúvel (fosfato monocálcico), testemunho sem adição de nenhuma fonte de fósforo, e compostos apenas minerais ou apenas orgânicos, tratados ou não no reator, para controle das variáveis envolvidas. A produção de matéria seca, utilizada como parâmetro de eficiência agrônômica, classificou os tratamentos em três grupos: o primeiro, com o FMC (tratamento 2), o segundo, com o ADLOPH (tratamento 10) e o terceiro, com os demais (tratamentos 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9).

O desempenho do composto preparado segundo o processo Humifert (ADLOPH com 10,5% de P_2O_5 total e solubilidade em água de 7,4%), apesar de ter sido bem inferior ao FMC (com 57% de P_2O_5 total, e 100% solúvel em água), foi considerado razoável, já que a quantidade de P disponibilizada nos ensaios agrônômicos foi suficiente para conduzir o experimento por 40 dias, sem perda de nenhuma planta.

Os experimentos efetuados nesta pesquisa demonstraram, ainda, que o P liberado da apatita no composto Humifert associa-se à matéria orgânica da mistura,

que adsorve preferencialmente este elemento em detrimento dos argilominerais e oxihidróxidos de Fe e Al presentes no solo, liberando-o mais facilmente para as plantas, alcançando uma eficiência que permitiu levar o experimento os 40 dias previstos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES, ao COFECUB e CNPq pelos

auxílios na forma de bolsas e auxílios à pesquisa, bem como à empresa Galvani S.A. e ao CETEM/MCT pelo acesso à área e obtenção do minério fosfático de Angico dos Dias. Agradecem, também, aos relatores anônimos indicados pela Revista, que fizeram sugestões e correções importantes para o aperfeiçoamento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; GILARD, V., REVEL, J.C. 2003. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analysis (FTIR and ¹³C-NMR). *Agronomie* 23, 661-666.
- AIT BADDI, G.; ALBUQUERQUE, J.A; GONZÁLVEZ, J.; CEGARRA, J., HAFIDI, M. 2004A. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 54, 39-44.
- AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; CEGARRA, J.; ALBUQUERQUE, J.A.; GONZÁLVEZ, J.; GILARD, V., REVEL, J.C. 2004b. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ¹³C-NMR) analysis during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresource Technology* 93, 285-290.
- AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G., REVEL, J.C. 2005. Structural characterization of fulvic acids during composting of sewage sludge. *Process Biochemistry* 40, 1693-1700.
- ANDRADE, C.A. 2004. *Fração orgânica de biossólidos e efeito de estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto*. Tese (Doutorado) ESALQ, Universidade de São Paulo, 95p.
- BIDEGAIN, R. 1995. *Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Valeur agronomique comparée à un compost*. Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 201p.
- BIDEGAIN, R.A.; KAEMMERER, M.; GUIRESSE, M.; HAFIDI, M.; REY, F.; MORARD, P., REVEL, J.C. 2000. Effects of humic substances from composted or chemically decomposed poplar sawdust on mineral nutrition of ryegrass. *Journal of Agricultural Science* 134, 259-267.
- Brasil, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria 01 de 04/83; Portaria 03 de 12/06/86. 1982. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura; legislação e fiscalização. Brasília. 88p.
- CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; FRIESEN, D.K. 1990. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. *Fertilizer Research*, 24, 149-157.
- International Centre For Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania. 2001. 1CD-ROM.
- JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; GHAROUS, M.; REVEL, J.C., HAFIDI, M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 101-108.

- LGUIRATI, A.; AIT BADDI, G.; EL MOUSADIK, A.; GILARD, V.; REVEL, J.C., HAFIDI, M. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 08-16.
- OBA, C.A.I. 2000. *Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados*. Tese (Doutorado) EP, Universidade de São Paulo, 173p.
- PASSOS, C. M. 2005. *Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo fosfatados obtidos pelo processo Humifert*. Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, 145p.
- ROUQUET, N.1989. *Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydrate (brushite)*. Thèse Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 145p.
- SANTOS, C. N. 2001. *Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias, BA*. Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, 131p.
- SILVA, A. B., LIBERAL, G. S., GROSSI-SAD, J. H., ISSA FILHO, A., RODRIGUES, C.S.; RIFFEL, B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (BA), uma associação carbonatítica precambriana. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 81-108.
- SILVEROL, A. C. 2006. *Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: obtenção a partir do minério de Angico dos Dias, caracterização dos compostos e avaliação da eficiência agrônômica*. 2006. Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, São Paulo. 179p.
- STERNICHA, F. 1988. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet n° 87 13177, França.
- TOLEDO, M.C.M. DE; PASSOS, C.M., FERRARI, V.C. 2006. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. Submetido à Revista do Instituto Geológico.

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: alinesilverol@igc.usp.br