
Caracterização da transformação do fósforo no processo humifert: fracionamento sequencial, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier

Aline Carneiro Silverol¹,
Maria Cristina Motta De Toledo²,
Wilson Tadeu Lopes Da Silva³,
Leo Condron⁴

¹Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica
Universidade de São Paulo, SP, Brasil e
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-
Embrapa Instrumentação.
R. XV de Novembro, 1452, 13560-970, São
Carlos, SP, Brasil.
aline.silverol@pq.cnpq.br

²Escola de Artes, Ciências e Humanidades e
Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica,
Universidade de São Paulo
Rua Arlindo Bettio 1000, 03828-000, São Paulo,
SP, Brasil
mcristol@usp.br

³Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
– Embrapa Instrumentação
R. XV de Novembro, 1452, 13560-970, São
Carlos, SP, Brasil
wilson.lopes-silva@embrapa.br

⁴Agriculture and Life Science Division
Lincoln University, Canterbury, New Zealand
condron.leo@lincoln.ac.nz

Resumo

O processo Humifert é um processo alternativo de fabricação de compostos fertilizantes organo-fosfatados. O método baseia-se na produção de compostos a partir de um equipamento micro-piloto, apresentando como diferencial a possibilidade de utilização de minério fosfático e/ou rejeitos da mineração fosfática, pois não apresenta limitações com relação ao teor de P₂O₅. Além disso, apresenta como diferencial a utilização de materiais orgânicos, essenciais ao funcionamento do processo, que associados a materiais fosfáticos originam compostos organo-fosfatados que podem ser mais interessantes para utilização em solos tropicais. Os resultados obtidos no fracionamento sequencial do P mostraram que houve um aumento da solubilidade do fósforo inorgânico e do fósforo orgânico à medida que o tempo de reação aumentou. Esses dados sugerem que o processo Humifert foi capaz de transformar as frações de fósforo mais recalcitrantes para formas mais lábeis. As análises por DRX e FTIR evidenciaram as transformações promovidas pelo processo Humifert, mostrando o aparecimento de neoformações inorgânicas, bem como compostos organo-minerais, demonstrando que no decorrer das reações o fósforo e outros elementos liberados se associaram conforme sua disponibilidade e afinidade química.

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

Abstract

The Humifer process is an alternative process of organo-phosphate fertilizer manufacturing. The method is based on the production of compounds from a micro-pilot equipment that uses a phosphatic ore and/or phosphatic mining waste, and do not limit the P₂O₅ contents. It uses organic materials, essential to the process, which associated to organic materials, originate organo-phosphate compounds that can be useful in tropical soils. The results obtained from sequential fractionation of P, indicate that there is an increase in the solubility of both organic and inorganic P with increasing time of reaction. These data suggest that the Humifert process was able to make more labile recalcitrant P fractions. The transformation due to the Humifert process show inorganic neoformations as well as organo-mineral compounds, indicating that during the reactions, phosphorous and other liberated elements are associated according to the availability and chemical affinity.

Keywords: phosphate rock; phosphorous; organic matter; alternative fertilizer

1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento fundamental na manutenção de todas as formas de vida e na produção de alimentos. Cerca de 95% do fósforo explotado é utilizado na agricultura, principalmente como fertilizante, e não existe alternativa para a sua substituição (Gilbert, 2009; Vaccari, 2009; Cordell *et al.* 2009; Cordell *et al.* 2011). A rocha fosfática, portadora do mineral apatita, com fórmula geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}_2$ (X = OH, F ou Cl), é um recurso natural não renovável.

No Brasil, o processo de lavra e de beneficiamento da rocha fosfática gera uma grande quantidade de resíduos, grande parte ainda portadora de P. Entretanto, o processo de beneficiamento da rocha fosfática pela rota sulfúrica, a complexidade do minério brasileiro, com a presença de constituintes supérgenos e as exigências de mercado com relação ao teor em P inviabilizam a utilização desses materiais descartados. Estima-se que a produção de rejeitos da mineração de rocha fosfática deverá gerar mais de um bilhão de toneladas no período de 2010 a 2030 (BRASIL, 2011).

Além dos resíduos oriundos da mineração, o próprio crescimento das cidades, o aumento da população e a necessidade de aumentar a produção agrícola também geram uma série de resíduos, especialmente de origem orgânica. Os resíduos agropecuários, agroindustriais e urbanos podem representar fontes alternativas de biomassa para variadas finalidades, além de uma reserva importante de macro e micronutrientes que podem ser reaproveitados na agricultura. Por outro lado, esses mesmos nutrientes presentes nos resíduos podem, conforme sua disposição, poluir os solos e as águas superficiais e subterrâneas, por meio da decomposição e geração de lixiviados diversos, acarretando prejuízos de ordem ambiental e de saúde pública. Nesse contexto, o processo Humifert (Sternicha, 1988) apresenta-se como uma forma alternativa de utilização dos materiais fosfáticos não aproveitados na produção tradicional de fertilizantes e na possibilidade de utilização de resíduos orgânicos diversos.

O processo Humifert envolve uma série de reações químicas entre os óxidos de nitrogênio, produzidos pelo reator, e água, que interagem com a mistura rocha fosfática mais matéria orgânica. As reações químicas acontecem em um equipamento

micropiloto, que apresenta três compartimentos: um reator, um recipiente oxidante e um digestor. As etapas químicas que ocorrem no processo Humifert são: (i) combustão da amônia com a formação de óxidos de nitrogênio, (ii) transformação oxidativa em óxidos nítricos e nitrosos, (iii) formação do ácido nítrico produzido diretamente na mistura e (iv) ataque dos fosfatos e da matéria orgânica iniciais pelo ácido nítrico, com a formação de compostos do tipo H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 , além de nitratos e hidróxidos de cálcio (Sternicha, 1988; Rouquet, 1989; Bidegain *et al.* 2000).

O composto Humifert, nome genérico atribuído ao grupo de materiais modificados no reator, pode apresentar como vantagem a liberação mais lenta do fósforo nele contido. Portanto, o composto Humifert pode ser uma alternativa aos fertilizantes químicos convencionais (Sternicha, 1988), muito solúveis e inadequados as condições de solos e clima tropical. Além disso, o processo Humifert pode utilizar materiais fosfáticos com algum tipo de limitação de uso, além de ampliar a utilização de resíduos orgânicos diversos (Silverol *et al.* 2013).

Entretanto, para o desenvolvimento de um produto final e conseqüentemente sua aplicação na agricultura, é necessária a compreensão das transformações que ocorrem com o fósforo durante o ataque ácido e suas associações com as fases minerais e orgânicas, de grande importância para o entendimento do comportamento do fertilizante no solo e o seu melhor aproveitamento pelas plantas. Várias pesquisas sobre o processo Humifert já foram realizadas, tanto na França (Amoros, 1987; Rouquet, 1989; Bidegain, 1995; Bidegain *et al.* 2000) quanto no Brasil (Oba, 2000; Toledo *et al.* 2005; Silverol *et al.* 2007, Benedito *et al.* 2010; Silverol *et al.* 2013), entretanto as associações minerais e orgânicas formadas durante as reações ainda não são totalmente conhecidas. Assim, o objetivo principal desse trabalho foi analisar as transformações químicas e mineralógicas que ocorreram com a mistura rocha fosfática e matéria orgânica submetidas a reação Humifert, e suas conseqüências para a utilização dos produtos Humifert na agricultura.

2. MATERIAIS E MÉTODO

Os compostos Humifert foram produzidos a partir da mistura de uma rocha fosfática (fonte de fósforo) e lodo de esgoto (fonte de matéria orgânica).

A rocha fosfática utilizada é oriunda da Associação Alcalina Angico dos Dias, Bahia. As rochas ocorrem alojadas no embasamento gnáissico migmatítico, aflorando ao longo de um escarpamento encurvado, modelado por arenitos conglomerados do Siluro-Devoniano. A associação contém piroxenitos, álcali-dioritos, carbonatitos (sovitos), sienitos e lamprófiros, com carbonatitos e sienitos predominantes (Silva *et al.* 1988).

A Associação Alcalina de Angico dos Dias representa a primeira associação carbonatítica com idade proterozóica descoberta no âmbito do Cráton São Francisco. As mineralizações de apatita são responsáveis pela formação de dois tipos de jazimento fosfático: o primário, representado por apatita sovitos, e o secundário, mais enriquecido em apatita, definido como apatitito (Silva *et al.* 1988).

De acordo com Santos (2001), o apatitito é resultante de processos de enriquecimento supergênico residual atuante desde o Plioceno-Pleistoceno, sendo a sua formação devida à maior estabilidade da apatita aos processos intempéricos em relação aos carbonatos e silicatos. Esse minério é significativamente mais rico em P_2O_5 que a rocha sã, apresentando teores médios de 23% no manto de intemperismo mineralizado. A composição do manto de intemperismo mineralizado inclui minerais primários residuais como apatita, baddeleyita, zircão, magnesita e ilmenita, e minerais supergênicos, como vermiculita,

2.1. Caracterização dos compostos obtidos

O fracionamento sequencial do fósforo foi realizado com base na metodologia proposta por Huang *et al.* (2008). Esta metodologia foi utilizada com o objetivo de extrair as frações de fósforo empiricamente definidas, para observar o comportamento das frações de fósforo inorgânico e fósforo orgânico no decorrer do processo Humifert.

Uma alíquota de 0,5g (peso seco) de cada um dos compostos Humifert produzidos foi colocada em tubo de centrífuga de 50mL; em seguida foi feita a extração sequencial com a) 30ml de água deionizada; b) água deionizada com uma peça de 6 cm² de resina trocadora de ânions; c) solução aquosa com 0.5 mol L⁻¹ NaHCO₃ (pH 8.5); d) solução aquosa com 0.1 mol L⁻¹ NaOH e e) solução aquosa com 1 mol L⁻¹ HCl. Cada extração foi conduzida por 16h, em agitador, a uma temperatura de 25° C. Após cada extração, os tubos

argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro, apatita coloidal, gorceixita e goyazita.

O lodo de esgoto utilizado é proveniente da estação de tratamento de esgoto doméstico do Município de Jundiá (SP). O lodo foi coletado a partir de lagoas de decantação e disposto em pilhas cobertas para secagem em temperatura ambiente.

As amostras utilizadas (lodo de esgoto e de rocha fosfática) para a fabricação dos compostos Humifert foram secas em estufa a 40°C por 24h e agitadas em peneiras de malha 2mm. Após esse procedimento, a fração que ainda permaneceu na peneira foi novamente fragmentada, para que todo o material apresentasse partículas menores que 2mm, com o intuito de facilitar o processo operacional no reator. O composto inicial foi preparado na proporção aproximada, em massa, de duas partes de rocha fosfática para três partes de lodo. Após a homogeneização, foi adicionado a mistura água destilada (aproximadamente 20% da massa total da mistura seca). Desta mistura foram separadas sete partes de 500g para serem submetidas ao processo Humifert.

Cada uma das sete alíquotas foi submetida a tempos diferentes e crescentes de reação no reator Humifert (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h, denominadas a partir daqui como “compostos Humifert” ADLO 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Após a reação, uma alíquota representativa de cada tempo de ataque reação foi seca em estufa a 60°C por 24h e posteriormente pulverizada em moinho de disco/bolas “cobaltotungstênio” para serem submetidas ao fracionamento sequencial do fósforo e para as análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por difração de raios X (DRX).

foram centrifugados a 12000 rpm por 10 minutos, e o sobrenadante foi filtrado por um filtro de 0.45 µm. A fração do P retida na resina foi extraída com 20mL de HCl a 1 mol L⁻¹ por 16h, após as resinas serem retiradas do sobrenadante e lavadas com água destilada. As frações obtidas foram designadas como: H₂O-P; resina-P; NaHCO₃-P; NaOH-P; e HCl-P.

O P inorgânico (P_I) das frações foi obtido por colorimetria, utilizando o método de Murphey & Riley (1962), com absorvância em 880nm. O P total (P_T) foi medido diretamente através de ICP-OES, para cada extrato obtido correspondente a cada tempo de reação, para as frações H₂O – P_I, NaHCO₃-P_I, NaOH – P_I e HCl – P_I. O P orgânico (P_O) para as frações H₂O, NaHCO₃ e NaOH foram obtidos pelo cálculo da diferença entre o fósforo total (P_T) das frações H₂O, NaHCO₃ e NaOH e as

frações inorgânicas (P_1) obtidas para H_2O , $NaHCO_3$ e $NaOH$. Os resultados obtidos por fracionamento sequencial do P foram submetidos a análise hierárquica de cluster, através do método de *Ward* e da distância euclidiana, para a identificação de clusters baseado na relação entre tempo de exposição ao processo e valores de solubilidade de cada extrator utilizado.

Os espectros por FTIR foram obtidos para todas as amostras usando discos de KBr. Cada disco, correspondente a cada amostra, 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 cm^{-1} , usando o espectrômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000, com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para permitir a comparação entre os espectros, foi realizada a correção de linha

de base e a normalização de todos os espectros. A correção de linha de base foi realizada usando 4000, 2235 e 722 cm^{-1} como os pontos de absorbância zero e a normalização dos espectros foi obtida usando 1 para o *ordinate limit* e 1924 cm^{-1} como o *zero point*.

As análises por DRX foram realizadas para todas as amostras, pelo método do pó, em um difratômetro marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. Os difratogramas foram obtidos com 2θ de 0 a 80 graus e contagem de 2 segundos por passo angular de $0,02\text{grau}2\theta$. A identificação das fases cristalinas foi realizada com base nos bancos de dados do PDF2 do ICDD (International Centre of Diffraction Data, 2003) e PAN-ICSD (Pananalytical Inorganic Crystal Structure Database, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Fracionamento sequencial do P

O fracionamento sequencial do P foi utilizado com o objetivo de conhecer as frações de fósforo inorgânicas e orgânicas presentes nos compostos Humifert e compreender como essas frações interagem, por meio de transformação e/ou transferência de P de frações mais recalcitrantes para frações mais solúveis.

Os resultados do fracionamento para o fósforo inorgânico (P_1) indicaram que os valores obtidos para as frações $H_2O - P_1$, resina - P_1 , $NaHCO_3 - P_1$ e $NaOH - P_1$ aumentaram comparado com a amostra inicial (0h), de acordo com a duração do ataque no reator Humifert (Tabela 1).

A fração $H_2O - P_1$ representa o P prontamente disponível às plantas, e as frações resina - P_1 e $NaHCO_3 - P_1$ referem-se ao P inorgânico lábil e/ou fracamente adsorvido, que por processos de dessorção ou dissolução podem integrar a solução do solo e tornarem-se prontamente disponíveis (Tiessen & Moir, 2007; Zohar *et al.* 2010). A soma das frações $H_2O - P_1 + Mem - P_1 + NaHCO_3 - P_1$, variou de 1475,6 $\mu g P g^{-1}$ (0h) para 3843,2 $\mu g P g^{-1}$ (12h), o que representa um aumento de 160% no fósforo assimilável pelas plantas (Tabela 1). Os valores dessas frações indicam que o processo Humifert foi capaz de converter o P presente nesses reservatórios em formas mais solúveis, o que pode também ser confirmado pela diminuição da fração $HCl - P_1$.

Os resultados mostram um aumento na fração $NaOH - P_1$ do composto 0h para o de 12h (Tabela 1). Essa fração representa o P fortemente adsorvido, e nos solos indicaria o P inorgânico associado aos oxihidróxidos de Fe e Al (Tiessen & Moir, 2007; Zohar *et al.* 2010), sendo considerada

uma fração recalcitrante. O incremento nessa fração pode ser justificado pela associação do P liberado de outras fases menos recalcitrantes aos elementos Fe, Al e Ca, formando compostos amorfos ou pouco cristalizados, mas preservando suas características recalcitrantes devido à afinidade entre esses elementos.

A fração $HCl - P_1$ representa a ligação Ca - P no mineral apatita (Tiessen & Moir, 2007; Zohar *et al.* 2010). Nessa fração, foi observada uma diminuição dos valores à medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumentou, atingindo uma redução máxima de 10% quando foram comparados os valores obtidos para os compostos 0h e 12h (Tabela 1). Esses resultados indicaram que houve o consumo dos grãos de apatita presentes no composto, liberando o P para outras frações.

Na avaliação do percentual de aumento de cada fração, quando comparado o composto 0h, que representa a mistura sem ataque, e os compostos com maior tempo de ataque, foi observado que o maior incremento ocorreu na fração $H_2O - P_1$, em que os compostos de 10h e 12h apresentaram, respectivamente, um aumento de aproximadamente 912% e 844% em comparação ao composto 0h (Tabela 1). Em seguida, a fração resina - P_1 apresentou o segundo maior aumento, de cerca de 160% para o composto 12h, quando comparado com o composto 0h. As frações $NaHCO_3 - P_1$ e $NaOH - P_1$ apresentaram, respectivamente, um aumento de 100% e 50% para o composto com 12h de ataque, quando confrontado com a mistura inicial (0h). A fração $HCl - P_1$, no entanto, apresentou uma redução de

Tabela 1 – Frações de P inorgânico (P_i) obtidas por fracionamento sequencial do fósforo e fósforo total (P_T) obtidas por ICP – OES para os compostos Humifert

Compostos Humifert	H ₂ O – P _i (µg P/g ⁻¹)	H ₂ O – P _T (µg P/g ⁻¹)	Resin – P _i (µg P/g ⁻¹)	NaHCO ₃ – P _i (µg P/g ⁻¹)	NaHCO ₃ – P _T (µg P/g ⁻¹)	NaOH – P _i (µg P/g ⁻¹)	NaOH – P _T (µg P/g ⁻¹)	NaOH – P _i (µg P/g ⁻¹)	NaOH – P _T (µg P/g ⁻¹)	HCl – P _i (µg P/g ⁻¹)	HCl – P _T (µg P/g ⁻¹)
0h	63,43	1915,72	710,82	701,39	905,91	1643,47	1976,10	12504,84	5575,39		
2h	107,54	2884,07	951,27	875,84	1180,05	1776,62	1938,48	12636,20	4802,00		
4h	264,87	8486,01	1326,53	1114,04	1416,21	1860,72	2263,04	11848,08	4837,68		
6h	318,55	9863,28	1457,22	1144,23	1568,77	2225,14	2635,31	13155,13	5011,79		
8	309,36	9613,54	1382,72	1167,72	1480,34	2204,11	2493,25	11979,93	4690,41		
10h	642,73	21373,68	1761,70	1358,95	1872,63	2351,28	2785,88	11557,77	4360,32		
12h	598,84	19316,69	1848,50	1395,85	1733,63	2463,41	2871,30	11265,96	4718,81		

10% do composto 0h para o composto 12h. Esses resultados mostram que houve uma importante transformação do P inorgânico presente nos compostos pelo processo Humifert que, por meio do ataque ácido, tornou o P mais disponível, aumentando sua disponibilidade. Além disso, o significativo aumento apresentado pela fração $H_2O - P_i$ também pode indicar a possível transferência de P de frações menos solúveis para frações mais solúveis.

Por outro lado, a baixa redução observada para a fração $HCl - P_i$, bem como o aumento da fração $NaOH - P_i$ podem ser atribuídos também ao P inorgânico liberado das frações mais lábeis ($H_2O - P_i$, resina - P_i e $NaHCO_3 - P_i$) e menos solúveis ($NaOH - P_i$ e $HCl - P_i$), que podem ter sofrido novas combinações, interagindo com compostos inorgânicos amorfos e pouco cristalizados formados durante o processo. Além disso, a degradação da matéria orgânica durante

o ataque ácido também pode ter contribuído para essas reações e associações. Como consequência, novas fases menos solúveis podem ter sido formadas, contribuindo para a manutenção dos valores elevados da fração $HCl - P_i$ e também com o aumento da fração $NaOH - P_i$.

Uma análise hierárquica de cluster foi efetuada com o objetivo de indicar as diferenças de transformação das frações de P ($H_2O - P_i$, Mem - P_i , $NaHCO_3 - P_i$, $NaOH - P_i$ e $HCl - P_i$) de acordo com o tempo de exposição de cada composto. O dendrograma obtido (Figura 1) mostrou que os compostos se agruparam em quatro sub-grupos, seguido de dois agrupamentos e finalizando em dois clusters principais. O padrão de agrupamento pode indicar a existência de quatro fases com tendência não linear de transformação da fração do P inorgânico durante as reações do processo Humifert.

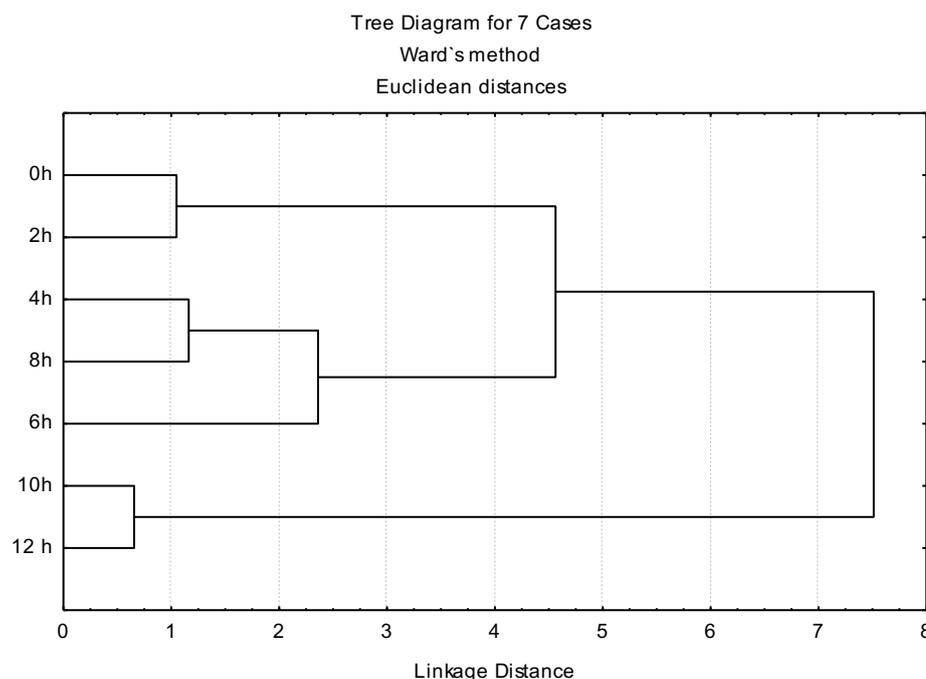


Figura 1 – Análise hierárquica de agrupamentos dos compostos Humifert, relacionando o tempo de exposição ao processo e as transformações da fração do P inorgânico (H_2O , resina, $NaHCO_3$, $NaOH$ e HCl).

O primeiro grupo refere-se aos compostos de 0h e 2h, enquanto que o segundo concentrou os compostos de 4h e 8h de exposição ao processo. A terceira fase de transformação é representada pelo composto de 6h, enquanto que a última fase agrupou os compostos de 10 e 12h (Figura 1). Esses resultados podem indicar que, durante o ataque ácido, ocorreu uma progressão na transferência de P inorgânico das frações menos solúveis para as mais lábeis do tempo de

0h até 4h. O composto de 6h, por apresentar-se inicialmente em um grupo distinto no dendrograma, poderia representar um comportamento diferenciado das reações, indicando uma primeira fase de grande transformação e disponibilização de P. Essa informação é corroborada pelo composto de 8h, já que ele é estatisticamente similar ao composto de 4h, o que representaria uma regressão no processo.

A partir da observação do aumento da distância euclidiana do agrupamento final, nota-se uma grande diferença entre o agrupamento 1 (0h, 2h, 4h, 8h e 6h) do agrupamento 2 (10h e 12h), indicando uma significativa transformação do P inorgânico no decorrer do tempo de reação do processo Humifert.

A tendência de comportamento não linear dos compostos Humifert pode ser justificado pela complexidade das reações envolvendo a degradação da matéria orgânica e a interação do P com os grupos orgânicos e inorgânicos. A fase mineral e a fase orgânica presente nos compostos sofrem diferentes graus

de transformação, criando condições químicas específicas que podem ser mais ou menos favoráveis à formação de um composto mais recalcitrante ou mais lábil.

O P orgânico foi calculado por meio da diferença entre os valores obtidos do P total das frações H₂O, NaHCO₃ e NaOH com os valores obtidos para o P inorgânico para as frações H₂O, NaHCO₃ e NaOH (Tabela 1).

Para o P orgânico (P_o), os resultados obtidos mostraram uma transformação do P presente nas frações H₂O – P_o, NaHCO₃ – P_o e NaOH – P_o (Tabela 2).

Tabela 2 – Frações de P orgânico (P_o) obtidos por diferença entre o P total (P_T) e P inorgânico (P_i) para os compostos Humifert.

Compostos Humifert	H ₂ O – P _o (µg g ⁻¹)	NaHCO ₃ – P _o (µg g ⁻¹)	NaOH – P _o (µg g ⁻¹)
0h	1854,41	204,52	332,63
2h	2776,53	304,21	161,86
4h	8221,14	302,18	402,32
6h	9554,79	424,54	410,18
8h	9304,17	312,62	289,14
10h	20730,94	513,67	455,81
12h	18717,85	337,78	428,45

As frações H₂O – P_o e NaHCO₃ – P_o representam o P que se encontra mais suscetível ao processo de mineralização no solo e posterior incorporação à solução do solo (Tiessen & Moir, 2007) para a utilização pelas plantas. Os resultados mostraram um aumento da quantidade de P presente nessas frações quando comparado com a amostra inicial (composto 0h) (Tabela 2). Juntos, os valores de fósforo orgânico extraído com H₂O – P_o e NaHCO₃ – P_o variaram de 2058,93 µg P g⁻¹ (0h) para 21244,61 µg P g⁻¹ (10h) e 19055,63 µg P g⁻¹ (12h), o que representa um aumento de 931, 8% e 825, 5% respectivamente. A quantidade de P orgânico observada pode ser atribuída à incorporação do P liberado das frações inorgânicas nas cadeias orgânicas, formando novas fases, mais solúveis. A degradação da matéria orgânica promovida pelo ataque ácido do processo Humifert também pode ter contribuído na quebra de cadeias orgânicas mais complexas, facilitando o processo de associação entre o P e cadeias orgânicas mais simples.

Os resultados obtidos para a fração NaOH – P_o, que representa o P entre moderado a altamente estável (Slazak *et al.* 2010), mostraram um padrão não linear de aumento e/ou de redução

nos valores do P orgânico no decorrer da reação. O composto 0h apresentou uma redução de 51,3% quando comparado ao composto 2h. Entre os compostos 2h e 4h houve um aumento de 148,5% no valor obtido para P orgânico, enquanto que entre os compostos 6h e 8h houve uma nova redução de 29,5%. O composto 10h apresentou um aumento de 57,6% quando comparado com o composto 8h e seguido de uma redução sutil quando confrontado com o valor obtido para o composto com 12h de ataque. Esses resultados indicariam o complexo comportamento entre o P e a matéria orgânica, sugerindo que o P inorgânico e orgânico, liberado de outras frações, também podem ter originado novas associações com a matéria orgânica, porém mais estáveis, refletindo no aumento da fração NaOH – P_o em determinados momentos da reação (4h, 6h, 10h e 12h).

O comportamento da fração NaOH – P_o pode indicar que, no decorrer do processo, a matéria orgânica pode sofrer diferentes graus de degradação, que pode estar associado ao seu grau de estabilidade, por sua vez, relacionado com a composição química dos diferentes materiais. Por se tratar de um material heterogêneo do ponto de vista químico, com diversos grupos funcionais e

cadeias de complexidade variável, o ataque pode não ser uniforme, degradando de forma diferenciada as diversas estruturas orgânicas presentes. Isso pode influenciar a forma como o P se comporta durante o processo e como o P liberado de um reservatório, inorgânico ou orgânico, irá se associar, determinando a eficiência do processo e a qualidade final do material produzido.

O grau de transformação das frações de P orgânico ($H_2O - P_O$, $NaHCO_3 - P_O$ e $NaOH - P_O$) de acordo com o tempo de exposição de cada composto, também foi avaliado por meio da análise hierárquica de clusters. Os resultados obtidos (Figura 2) mostraram um comportamento geral bastante similar ao obtido para o P inorgânico (Figura 1), resultando em quatro clusters (0 e 2h; 4 e 8h; 6h; 10 e 12h).

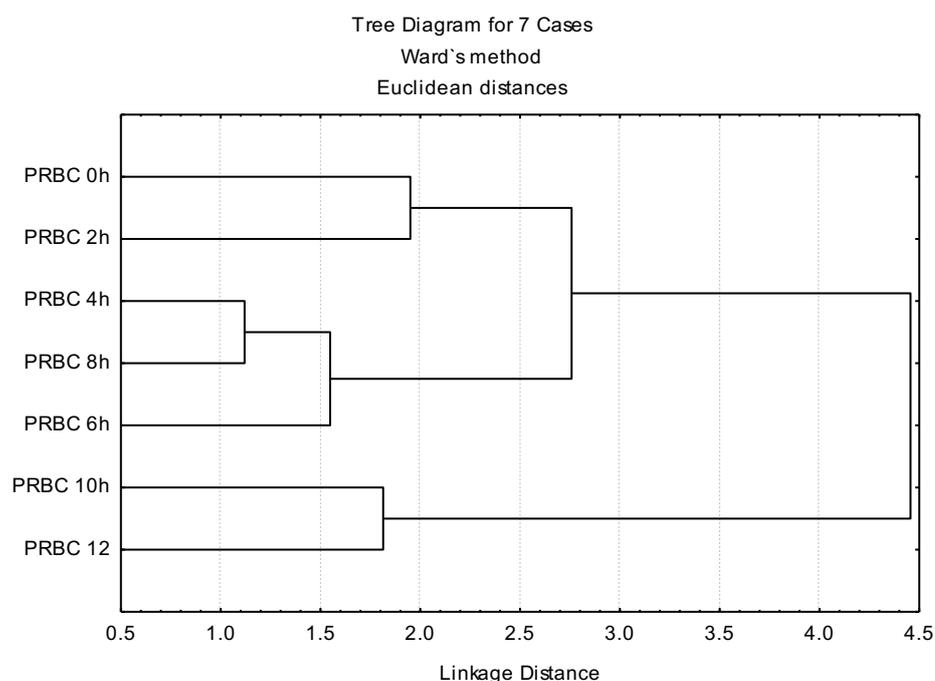


Figura 2 – Análise hierárquica de agrupamentos dos compostos Humifert, relacionando o tempo de exposição ao processo e as transformações da fração do P orgânico.

Os resultados obtidos indicaram que o início da transformação do P orgânico ocorreu com 4h de reação, mantendo essa tendência até 6h de reação. Entretanto, o composto de 8h foi agrupado com o composto de 4h, demonstrando que com 8h de reação houve uma diminuição na solubilidade. Por ser um material lábil, o lodo de esgoto pode ter sofrido uma importante degradação até 6h de ataque, formando associações mais solúveis com o P liberado da fração inorgânica. No entanto, como aconteceu na fração inorgânica (P inorgânico) (Tabela 1), no decorrer da reação, durante o ataque ácido no reator, ocorreram transformações que resultaram em diversas fases de maior e menor solubilidade. O P que é liberado da fase inorgânica pode se associar a compostos orgânicos e inorgânicos, e no decorrer da reação, pode acontecer associações ainda mais complexas, resultando em uma diminuição da solubilidade e, por conseguinte, um comportamento não linear da reação.

Os compostos de 10h e 12h formaram um grupo que permaneceu separado até o agrupamento final (Figura 2), indicando a sua menor semelhança entre os demais compostos. A maior similaridade do composto de 6h com os compostos de 10 e 12h mostrou que, após a redução na solubilidade observada no composto 8h, houve um novo aumento de solubilidade para os compostos de 10h e 12h. Isso demonstra que o ataque ácido pode ter destruído os compostos mais complexos formados entre os tempos de 6h e 8h, aumentando a solubilidade a partir do composto 10h.

O conjunto de resultados indicaria que, durante a degradação da matéria orgânica, ocorre transformação de diversos grupos funcionais de origem orgânica, que, no transcorrer da reação, se associam a outras funções orgânicas, além dos grupos inorgânicos liberados pela rocha fosfática, formando compostos mais recalcitrantes ou mais lábeis, e até mesmo destruindo fases neoformadas, dependendo da afinidade química gerada em um determinado tempo da reação.

3.2. Difração de raios X

Os resultados obtidos por DRX (Figura 3) indicaram a apatita (ICDD 87 – 2029: 3.44, 2.80, 2.70, 2.24, 1.93, 1.88, 1.84 e 1.87 Å), o quartzo, a caulinita e a gipsita (sulfato de cálcio) como principais componentes, herdados dos materiais iniciais (rocha fosfática e lodo de esgoto). O estudo dos difratogramas evidenciou o desaparecimento dos picos de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (7,63, 4,28 e 3,07Å) a partir do

composto de 2h de reação nos produtos Humifert, indicando a destruição da gipsita, proveniente do material orgânico, nas primeiras horas do ataque Humifert.

Os resultados também indicaram a presença, nos produtos Humifert, de uma fase equivalente ao mineral brushita, de composição $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3).

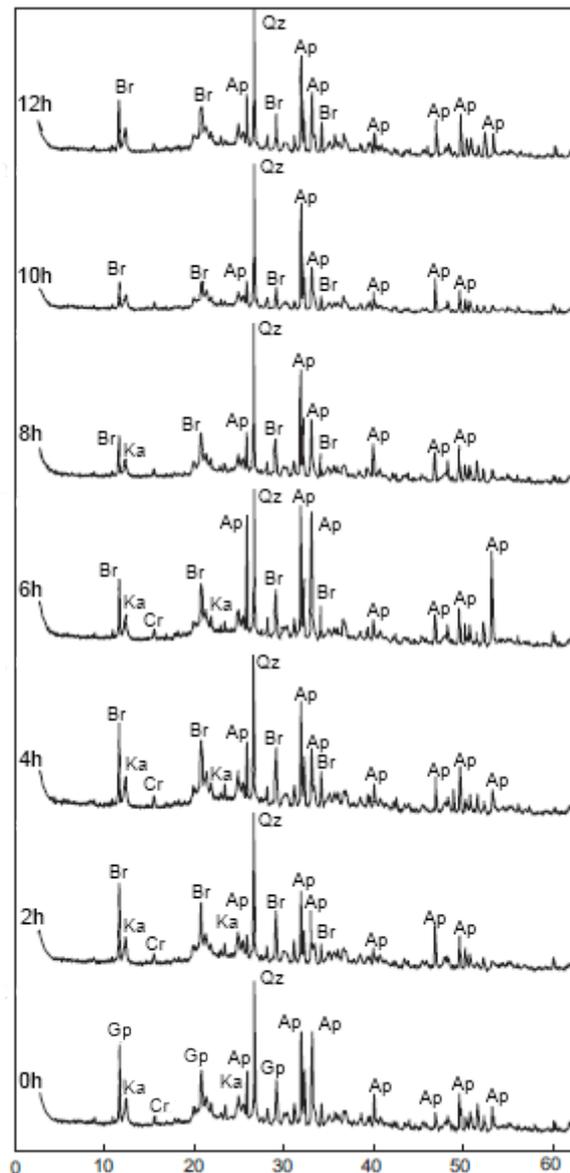


Figura 3. Difratogramas dos compostos Humifert mostrando a composição geral, além da presença dos picos da fase inorgânica equivalente ao mineral brushita. (Gp: gipsita; Ka: caulinita; Cr: crandallita; Ap: apatita; Qz: quartzo e Br: brushita).

Os picos referentes às distâncias interplanares da brushita (ICDD 09 – 77: 7,57, 4,24, 3,05, 2,93 e 2,6 Å) foram encontrados nos difratogramas dos compostos Humifert a partir do composto de 2h, mas alguns de forma discreta

(2,60 e 2,93 Å) e não constante em todos os tempos de reação. O fato de o conjunto de picos referentes a brushita não terem sido identificados na sua forma completa em todos os produtos Humifert pode indicar que a possível

neoformação ocorra de forma intermitente e de forma instável, obedecendo às complexas determinantes físico-químicas do meio reacional. Esse comportamento complexo também é corroborado com os resultados observados para a apatita, em que os picos mostraram um comportamento intermitente de aparecimento/desaparecimento. Apesar desse

comportamento, podemos sugerir que houve o consumo de apatita e a transformação do P em outras fases, cristalinas e/ou amorfas, de natureza orgânica e/ou inorgânica, que, devido a instabilidade do meio reacional e a quantidade formada, podem ter sido mascaradas por outros materiais presentes em maiores quantidades.

3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy - FTIR*)

Todos os compostos Humifert (Figura 4) apresentaram entre $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, uma banda característica de estiramento e deformação de ligações O – H, provenientes de moléculas de água residuais livres (Wilson, 1994; Silverstein & Webster, 2000; Stuart, 2004), ou outras funções orgânicas, principalmente alcoóis. Essa região

não apresentou modificações relacionadas ao tempo de exposição ao processo Humifert. As bandas em 3697 e 3620 cm^{-1} também podem ser provenientes da vibração do OH^- presente na caulinita (Alvarez *et al.* 2004), que também foi detectada na difração de raios X.

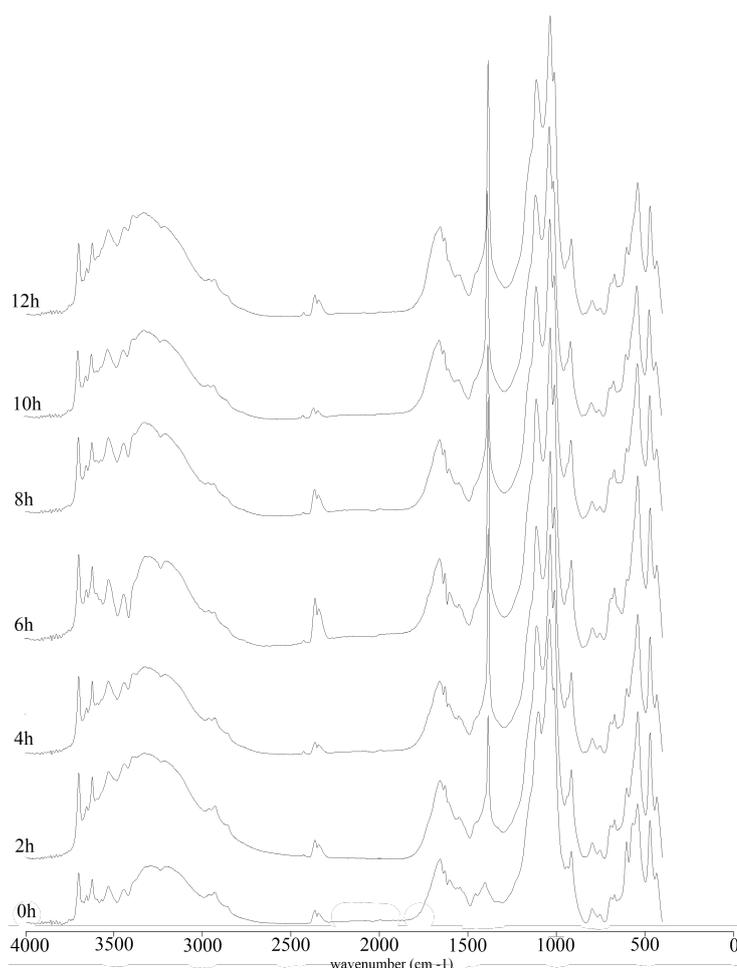


Figura 6 – Espectros de IR dos compostos Humifert.

A região entre 2900 e 2800 cm^{-1} é característica de vibração de grupos alifáticos presentes na matéria orgânica. A banda em 2958 cm^{-1} representa o estiramento simétrico da

ligação C–H do grupo metil e 2924 e 2853 cm^{-1} são, respectivamente, o estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H do grupo metileno.

Nos produtos Humifert, foi observada a partir de 4h de reação uma discreta banda em 2426 cm^{-1} , que pode ser atribuída 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 cm^{-1} pode ser característica de aminas primárias e secundárias presentes na matéria orgânica. Os espectros apresentaram uma banda larga de absorção na região de $1630 - 1660\text{ cm}^{-1}$ característica de estiramento C=O de grupos amida, quinona, e/ou de bandas conjugadas de C=O de cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (Wilson, 1994), bem como deformação angular assimétrica de carboxilatos. A partir de 2h de ataque, a banda em 1657 cm^{-1} tornou-se mais intensa, além do aparecimento da banda em 1547 cm^{-1} . Essas informações podem indicar a incorporação, pela matéria orgânica, de nitratos e nitritos e ainda o estiramento do grupo NO_2 .

Uma banda fina e intensa a 1384 cm^{-1} foi observada a partir do composto de 2h (Figura 4). A mesma banda também foi encontrada em outros compostos Humifert produzidos em pesquisas anteriores (Rouquet, 1989; Toledo *et al.* 2005; Silverol *et al.* 2007; Silverol, 2010). Esses autores sugeriram que essa banda poderia ser atribuída a um composto organo-fosfatado neoformado durante o processo. Entretanto, novos resultados (dados não publicados) mostraram que essa banda também apareceu quando os materiais (rocha fosfática e lodo de esgoto) foram submetidos ao processo de forma isolada. Além disso, vários trabalhos demonstraram que essa região pode ser característica de compostos orgânicos e inorgânicos associados ao N (Silverstein & Webster, 2000; Stuart, 2004; Grube *et al.* 2006). Assim, podemos sugerir que o pico em 1384 cm^{-1} trata-se de uma associação entre grupos inorgânicos ou orgânicos com o NO_3^- , de natureza ainda desconhecida.

A região entre $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ e 1000 e 900 cm^{-1} é de interpretação dúbia, já que diversos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos absorvem nesta região em posições espectrais muito próximas ou sobrepostas. Além disso, em materiais complexos, como a matéria orgânica, é normal ocorrer vibrações acopladas de mais de um grupo funcional na mesma região (Wilson,

1994). Essa região é característica do grupo PO_4^{3-} , podendo ser interpretada como fósforo associado à fase orgânica e a fase inorgânica (Alvarez *et al.* 2004; He *et al.* 2006; He *et al.* 2007) e também é característica de estiramento C-O de polissacarídeos (Silverstein & Webster, 2000; Fialho *et al.* 2010) presentes no lodo de esgoto. A banda entre 1000 e 900 cm^{-1} também pode representar o estiramento do grupo SiO_2 presente na fase mineral e/ou orgânica e indicar o estiramento simétrico e assimétrico das ligações P-O da fase inorgânica e orgânica.

As bandas em 797 cm^{-1} e 751 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à deformação assimétrica do grupo HPO_4^{2-} (Alvarez *et al.* 2004) e ao fósforo associado a fase orgânica (He *et al.* 2007). A banda de absorção entre $600 - 400\text{ cm}^{-1}$ pode ser característica do quartzo e argilominerais (Stuart, 2004), além dos hidróxidos de Fe e Al (Wilson, 1994). O conjunto de sinais em 601 , 539 e 470 cm^{-1} também são caracterizados por Russel & Fraser (1994), He *et al.* (2007) e Lim *et al.* (2009) como vibrações de estiramento da ligação P-O-H do grupo HPO_4^{2-} .

Conclusões

O processo Humifert de produção de fertilizantes pode constituir uma alternativa promissora para a solubilização de fosfatos. Os resultados mostraram que o processo Humifert provoca um aumento bastante expressivo do fósforo assimilável pelas plantas, de grande importância na produção futura de compostos organo-fosfatados, reforçando que o processo pode ser uma rota viável de beneficiamento de minério fosfático. Além disso, a presença de matéria orgânica no composto Humifert pode constituir-se em um diferencial, dada a importância da matéria orgânica no solo e os benefícios a ela associados, especialmente em solos de clima tropical.

Apesar dos resultados positivos com relação a solubilização de fósforo pelo processo Humifert, os dados também demonstraram que houve dois momentos de solubilização de fósforo. Essa informação pode indicar que existe um momento ótimo de solubilização de fósforo, que pode ser influenciado pela quantidade e tipo de matéria orgânica, quantidade de rocha fosfática, dentre outras variáveis, que serão objeto de investigação futura.

Devido à complexidade da própria mistura, que envolveu materiais como a rocha fosfática e o lodo de esgoto, com composição química e mineralógica muito diversificada, a observação de alterações no grupo fosfato presentes na fase mineral e orgânica, como

aumento ou diminuição da intensidade das bandas, bem como regiões de absorção características de fases minerais neofornadas foram prejudicados. Além disso, é necessário um maior conhecimento sobre as taxas de degradação da matéria orgânica no reator Humifert e como essa degradação pode favorecer ou atrapalhar a formação de produtos mais solúveis.

A técnica de difração de raios X (DRX) evidenciou uma possível neofornação, com a presença de bandas que não foram detectadas no composto sem tratamento Humifert (0h). Entretanto, ainda não foi possível confirmar com exatidão a existência de tal neofornação, nem sua

4. Agradecimentos

O trabalho é parte da tese de Doutorado da primeira autora, orientada pela segunda, e foi desenvolvida com o apoio da FAPESP (proc. 03/06545-7 e 08/50057-0), CNPq (proc. 141881/2006-2, 574812/2008-3 e 304980/2009-9) e CAPES (BEX 0099/08-2). Adicionalmente, os autores agradecem a Lincoln University,

composição exata, devido ao limite de detecção da técnica.

A espectroscopia de infravermelho mostrou-se uma ferramenta muito interessante do ponto de vista de análise estrutural, apresentando a variação no sinal de alguns grupos funcionais, principalmente banda estreita e intensa em 1384 cm^{-1} , que deve estar associada tanto à formação de compostos nitrogenados contendo oxigênio, evidenciando claramente a ocorrência de uma modificação química do meio com conseqüente disponibilização do fósforo. Outras ferramentas analíticas deverão ser usadas para melhorar compreensão das transformações químicas existentes.

Canterbury, Nova Zelândia, ao Projeto EMBRAPA-CAPES, ao CNPq (proc. 480438/2012-9) e a Companhia de Saneamento de Jundiaí/SABESP. Finalmente, os autores também agradecem aos revisores anônimos por seus valiosos comentários e sugestões que ajudaram a melhorar este manuscrito.

5. Referências

- Alvarez, R.; Evans, I. A.; Milham, P. J.; Wilson, M. A. 2004. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma* **118**, 245 – 260.
- Amoros, B. 1987. Interactions entre des composés humiques et les phosphates monocalcique et dicalcique. Thèse (Doctorat), Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 191p.
- Benedito, D. da S.; Prochnow, L.I.; Silverol, A.C.; Toledo, M.C.M. de. 2010. Eficiência agrônômica de compostos organofosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Bragantia*, **69**, p.191-199.
- Bidegain, R. 1995. Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Thèse (Doctorat), L'Institut National Polytechnique de Toulouse, France. 210p.
- Bidegain, R.A.; Kaemmerer, M.; Guisresse, M.; Hafidii, 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. *J. Agricul. Sci.* **134**: 259-267.
- Brasil. 2011. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional dos Resíduos Sólidos – versão preliminar. Brasília, MMA, 102p.
- Cordell, D.; Drangert, J. T.; White, S. 2009. The history of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environ. Change*, **19**, 292-305.
- Cordell, D.; Rosemarin, A.; Schroder, J.J.; Smit, A.L. 2011. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, **84**, 747 – 758.
- Fialho, L.L.; Silva, W.T.L. da; Milori, D.M.B.P.; Simoes, M.L.; Martin-Neto, L. 2010. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. *Bioresource Techn.*, **101**, 1927-1934.
- Gilbert, N. 2009. The disappearing nutrient. *Nature*, **46**, 716-718.
- Grube, M.; Lin, J.G.; Lee, P. H.; Kokorevicha, S. 2006. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, **130**, 324 – 333.
- He, Z.; Dao, T. H.; Honeycutt, W. 2006. Insoluble Fe-associated inorganic and organic phosphates in animal manure and soil. *Soil Sci.*, **171**, 117 – 126.
- He, Z.; Honeycutt, W.; Xing, B.; McDowell, R.W.; Pellechia, P.J.; Zhang, T. 2007. Solid-state Fourier transform infrared and ^{31}P

- Nuclear Magnetic Resonance spectral features of phosphate compounds. *Soil Sci.*, **172**, 501 – 515.
- Huang, X.L.; Chen, Y.; Shenker, M. 2008. Chemical fractionation of phosphorus in stabilized biosolids. *J. Environ. Quality* **37**, 1949–1958.
- Lim, H.; Kassim, A.; Huang, N.; B, Hashim, R.; Radiman, S.; Khiewe, P.; Chiu, W. 2009. Fabrication and characterization of 1D brushite nanomaterials via sucrose ester reverse microemulsion. *Ceram. Internat.*, **35**, 2891–2897.
- Murphy, J. & Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analyt. Chim. Acta* **27**, 31 – 36.
- Oba, C.A.I. 2000. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 173p.
- 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.
- Russel, J.D. & Fraser, A.R. 1994. Infrared Methods. In: WILSON, M.J. (ed) *Clay Mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods*. Chapman & Hall, Abredeen, UK.
- 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 pré-cambriana. *Geochim. Brasil.*, 2(1): 81-108.
- Silverol, A.C. 2010. Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: estudo das transformações e caracterização dos produtos. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 184p.
- Silverol, A. C.; Toledo, M. C. M. de; Benedito, D. da S.; Prochnow, L.I. 2007. Compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert. *Geochim. Brasil*, **21**, 86-98.
- Silverol, A. C.; Toledo, M. C. M. de; Silva, W.T.L. da. 2013. Neorformação de fosfato de cálcio e comportamento da solubilização do fósforo no processo Humifert. *Revista do Instituto Geológico*, **34**, 45-56.
- Silverstein, R.M. & Webster. 2000. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. 6ed. Wiley, New York. 495p.
- Slazak, A.; Freese, D.; Matos, E. S.; Huttli, R. F. 2010. Soil organic phosphorus fraction in pine-oak forest stands in Northeastern Germany. *Geoderma*, **158**, 156 – 162.
- Sternicha, F. 1988. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet 87 13177.
- Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. 208p.
- Tiessen, H. & Moir, J.O. 2007 *Characterisation of available P by sequential extraction*. In: Carter, M.R.; Gregorich, E.G. (eds) *Soil sampling and methods of analysis*, 2nd. CRC, Boca Raton, 293–306.
- Toledo, M.C.M.; Passos, C.M.; Ferrari, V.C. 2005. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Rev. Inst. Geol.*, **26**, 31-44.
- Vaccari, D.A. 2009. Phosphorus: a looming. *Scient. Amer. J.*, **June**, 54 – 59.
- Wilson, M.J. 1994. *Clay Mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods* (ed. Wilson, M.J). Publishing: Chapman & Hall, Abredeen, UK.
- Zohar, I; Shaviv, A.; Klass, T.; Roberts, K.; Paytan, A. 2010. Method for the analysis of oxygen isotopic composition of soil phosphate fraction. *Environ. Sci. Techn.*, **44**, 7583 – 7588.