

62

CETEM

Série Estudos & Documentos

Fabricação de um Fertilizante Organo- Fosfatado

Carlos Alberto Ikeda Oba

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Minerais

ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS

Coordenador de Apoio as Micro e Pequenas Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Assessoramento Tecnológico

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

Coletânea Fertilizantes - VII

Fabricação de um Fertilizante Organo-fosfatado

CARLOS ALBERTO IKEDA OBA

Geólogo da Multigeo Mineração

Geologia e Meio Ambiente.

Doutor pelo Institut National

Polytechnique de Toulouse e pela

Escola Politécnica da USP

CETEM / MCT

2004

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Carlos César Peiter

Subeditor

Maria Laura Barreto

Conselheiros Internos

Francisco E. de Vries Lapido-Loureiro

Francisco R. C. Fernandes

Gilson Ezequiel Ferreira

Conselheiros Externos

Alfredo Ruy Barbosa (Consultor)

Gilberto Dias Calaes (ConDet)

José Mário Coelho (CPRM)

Rupen Adamian (UFRJ)

Saul Barisnik Suslick (UNICAMP)

A **Série Estudos e Documentos** publica trabalhos que busquem divulgar estudos econômicos, sociais, jurídicos e de gestão e planejamento em C&T, envolvendo aspectos tecnológicos e/ou científicos relacionados à área minero-metalúrgica.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Oba, Carlos Alberto Ikeda

Fabricação de um fertilizante organo-fosfatado/Carlos Alberto Ikeda
Oba. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

35 p. (Série Estudos e Documentos, 62)

1. Fertilizantes fosfatados. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

ISBN 85-7227-201-1

ISSN 0103-6319

CDD 668.6

Sumário

Resumo	6
Abstract	8
1. Introdução	11
2. Caracterização das matérias-primas	13
3. Fertilizante organo-fosfatado	21
4. Produção de fertilizantes	24
5. Resultados agronômicos	26
6. Conclusões	30
Referências bibliográficas	33

Resumo

Este trabalho é fruto das pesquisas realizadas no âmbito do programa de doutoramento do autor, realizado em parceria entre a Escola Politécnica da USP e o Institut National Polytechnique de Toulouse.

O trabalho apresenta a alternativa de produção de um fertilizante organo-fosfatado, baseado no processo Humifert, desenvolvido pelos pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard, de simples fabricação, através de solubilização nítrica dos fosfatos, a partir da mistura de rochas fosfáticas moídas e de matérias orgânicas umedificadas.

São apresentados no trabalho a caracterização das matérias orgânicas e fosfatos utilizados, o detalhamento da conceituação do processo empregado e descrição dos testes de produção do fertilizante em escala de laboratório.

Testes agronômicos em vasos de vegetação realizados com os fertilizantes produzidos são descritos e os resultados são comparados com ensaios com abundância de nutrientes disponíveis às plantas.

Ao final do trabalho são abordadas as vantagens observadas no eventual uso deste novo fertilizante.

Palavras-chave: fertilizante organo-fosfatado, minérios marginais, matéria orgânica, ensaios agronômicos.

Abstract

This project is the result of the researches carried on for the doctorate program of one of the authors as well as the years of researches, studies and mainly the professional/academic experience of the second author. This program was done with a partnership between the Polytechnic School of USP and the Institut National Polytechnique of Toulouse.

The project demonstrates the alternative production of an organo-phosphated fertilizer, based in the Humifert process developed by the French researches F. Sternicha and A. Bernard, from a simple manufacture through the nitric solubilization of the phosphate with the mixture of grounded phosphatic rocks and the humidified organic material.

The project shows the characterization of the organic materials and phosphates utilized, the detailment of the concept of the process used and the description of the tests of production of the fertilizer in lab scale.

Agronomic tests in vegetation vases carried on with the fertilizers produced are described and the results are compared to tests with abundance of nutrients available to plants.

The advantages observed on the possible usage of this new fertilizer are broached in the end of this project.

Keywords: organo-phosphated
fertilizer, marginal ores, organic
material, Agronomic tests

1. Introdução

No Brasil, o modelo de fabricação de fertilizantes baseou-se nas indústrias existentes nos países de clima temperado, atendendo às condições de suas matérias-primas, climas e solos. Ou seja, importou-se um modelo estrangeiro sem uma reflexão mais detida sobre a sua aplicabilidade à realidade brasileira, onde predomina o clima tropical a subtropical.

Desta forma os fertilizantes de alta solubilidade, provenientes do tratamento químico dos concentrados de apatita por ácido sulfúrico ou fosfórico são predominantes, com pequena produção de termofosfato.

O fato de no Brasil predominarem os depósitos magmáticos de rochas fosfáticas, cujas viabilidades econômicas são mais difíceis que aquelas de depósitos sedimentares, aliado ao fato que os concentrados apatíticos demandam teores de 36-37% de P_2O_5 e baixos teores de contaminantes, inviabilizam a exploração mineira de muitos depósitos de rochas fosfáticas, além de resultar em grandes perdas de fósforo durante o beneficiamento.

Atualmente, além da perda de parcela importante de elemento útil (P) na forma de materiais estéreis, minérios marginais e rejeitos do beneficiamento, existe o elevado custo ambiental em armazenar adequadamente estes materiais. Muitas vezes barragens são construídas com danos ambientais elevados à sociedade, além de apresentarem elevado custo de manutenção e prevenção de acidentes que estes empreendimentos demandam.

Países em que a aplicação de fertilizantes de alta solubilidade é realizada de maneira sistemática vem sofrendo com a crescente poluição das águas pelo fósforo. Mesmo no Brasil acredita-se que a agricultura seja hoje a atividade econômica mais poluente e a mais agressiva às águas de superfície e subterrânea, provocando a eutrofia e consequente aumento exagerado de plantas aquáticas. Em alguns países

cogita-se a criação de sanções aos agricultores que causarem problemas ambientais decorrentes da utilização de fertilizantes (OBA, 2000).

O processo Humifert, desenvolvido pelos pesquisadores F. Sternicha (1988) e A. Bernard, propõe a elaboração de um novo fertilizante organo-fosfatado através de técnicas simples, a partir de fosfatos naturais brutos (ricos ou pobres em P_2O_5) e de matérias orgânicas umidificadas, tais como as turfas, bagaços, palhas etc.

Foram estudadas onze amostras de fosfatos de três grandes depósitos brasileiros para produção de fertilizantes organo-fosfatado: uma associada ao complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga/SP, sete amostras associadas ao complexo alcalino-carbonatítico de Catalão/GO e três amostras associadas ao depósito sedimentar de Patos de Minas/MG. Com exceção de uma amostra de Catalão, que se trata da alimentação da usina de flotação na data da amostragem, as demais amostras são minérios marginais, rejeitos da lavra, rejeitos da usina de concentração e minérios complexos ao beneficiamento.

As amostras, com exceção daquela de Jacupiranga, foram submetidas à caracterização tecnológica, com realização de análises granulométricas, separações minerais (em líquido denso e magnética), análises químicas e difratométricas.

A matéria orgânica utilizada foi uma turfa da região do baixo Ribeira de Iguape e uma turfa comercial francesa.

2. Caracterização das matérias-primas

As localizações dos depósitos de Jacupiranga/SP, Catalão/GO e Patos de Minas/MG são apresentadas na Figura 1.

A Tabela 1 apresenta a relação de amostras de cada depósito estudado.

Tabela 1 – Relação de amostras estudadas

Depósito	Histórico	Nome Amostra
JACUPIRANGA	Jacupiranga	JACUPIRANGA
CATALÃO	Composição de rejeitos da mina	CRMINA
	Alimentação da usina	AUSINA
	Sílico-carbonatada pobre	SCPOBRE
	Sílico-carbonatada rica	SCRICA
	Rejeito da flotação de grossos	RFG
	Rejeito da flotação de finos	RFF
	Rejeito da flotação de ultra-finos	RFULTRF
PATOS DE MINAS	Concentrado gravítico	PM-CG
	Concentrado de flotação	PM-CF
	Minério da mina	PM-MIN

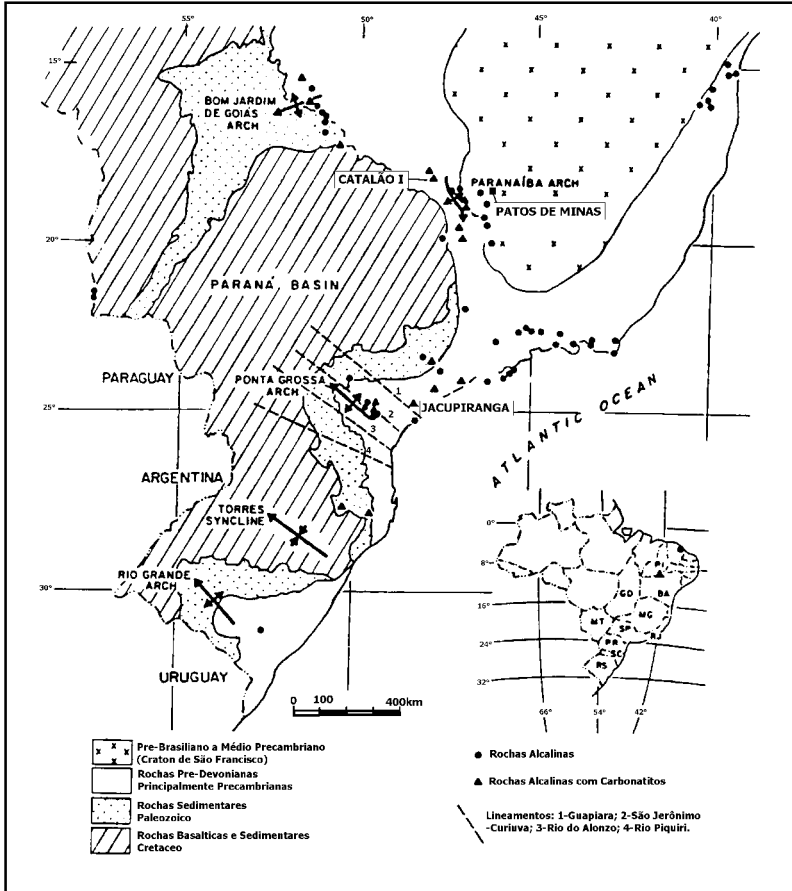


Figura 1 - Localização dos depósitos estudados. (Baseado em GOMES et. al., 1990).

As tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, a composição química e mineralógica das amostras de fosfatos.

Tabela 2

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS

AMOSTRAS	TEORES									
	P2O5 (%)	CaO (%)	Al2O3 (%)	SiO2 (%)	Fe2O3 (%)	F (%)	MgO (%)	SO3 (%)	K2O (%)	P.F. (%)
[1] JACUPIRANGA	14,8	***	***	3,69	2,56	***	6,34	0,56	0,64	***
[2] JACUPIRANGA	14,3	44,8	0,98	4,78	1,75	0,55	7,35	0,22	0,85	23,3
[1] COMPOSIÇÃO DE REJEITOS DA MINA (CRMINA)	7,76	3,33	2,25	20,7	46,6	***	0,22	0,04	0,04	7,42
[1] ALIMENTAÇÃO DA USINA (AUSINA)	14,7	16,9	1,72	23,4	29,6	1,00	2,28	0,35	0,10	4,33
[2] ALIMENTAÇÃO DA USINA (AUSINA)	12,4	15,7	1,80	26,3	31,6	***	1,97	***	0,14	3,92
[1] SÍLICO-CARBONATADA POBRE (SCPOBRE)	4,39	28,1	1,24	16,5	15,8	0,60	14,0	0,09	0,81	23,8
[1] SÍLICO-CARBONATADA RICA (SCRICA)	6,43	24,4	0,99	15,0	10,7	0,70	14,6	0,02	0,18	23,8
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE GROSSOS (RFG)	6,95	5,74	1,84	39,3	28,9	0,55	2,00	0,16	0,16	3,35
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE FINOS (RFF)	7,97	6,22	2,39	37,1	26,5	***	3,23	0,20	0,21	4,94
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE ULTRA-FINOS (RFULTRF)	9,21	6,37	3,11	28,2	30,0	0,63	4,99	0,30	0,22	7,41
[2] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE ULTRA-FINOS (RFULTRF)	7,93	7,37	3,69	33,0	32,3	***	4,02	***	0,32	6,85
[1] CONCENTRADO GRAVÍTICO (PM-CG) [3]	27,1	32,7	4,83	25,6	2,12	1,90	0,60	0,18	0,96	3,04
[1] CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO (PM-CF)	34,6	40,4	2,56	14,7	1,31	2,85	0,53	0,02	0,47	1,67
[2] CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO (PM-CF)	32,7	44,6	2,16	16,1	1,43	***	0,29	***	0,50	1,34
[1] MINÉRIO DA MINA (PM-MIN)	20,9	24,5	8,86	31,6	4,24	***	0,85	0,03	2,05	5,27
AMOSTRA	TEORES									
	TiO2 (%)	MnO (%)	ZnO (%)	SrO (%)	BaO (%)	Nb2O5 (%)	Ce2O3 (%)	Nd2O5 (%)	ZrO2 (%)	CuO (%)
[2] JACUPIRANGA	0,24	0,09	***	***	***	***	***	***	***	***
[1] COMPOSIÇÃO DE REJEITOS DA MINA (CRMINA)	5,09	0,44	***	0,33	1,78	0,44	***	0,47	0,49	***
[1] ALIMENTAÇÃO DA USINA (AUSINA)	***	0,47	0,03	0,41	1,07	0,26	0,44	***	***	***
[2] ALIMENTAÇÃO DA USINA (AUSINA)	4,00	0,49	***	***	***	***	***	***	***	***
[1] SÍLICO-CARBONATADA POBRE (SCPOBRE)	***	0,28	***	0,33	0,25	0,09	***	***	0,17	***
[1] SÍLICO-CARBONATADA RICA (SCRICA)	1,91	0,2	***	0,58	***	***	0,14	***	***	***
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE GROSSOS (RFG)	8,05	0,67	***	0,22	1,04	0,42	***	***	0,37	***
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE FINOS (RFF)	6,23	0,76	0,04	0,28	1,65	0,36	0,53	0,19	0,28	0,08
[1] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE ULTRA-FINOS (RFULTRF)	4,23	0,80	0,05	0,34	2,51	0,43	***	***	***	0,05
[2] REJEITO DA FLOTAÇÃO DE ULTRA-FINOS (RFULTRF)	4,80	0,70	***	***	***	***	***	***	***	***
[1] CONCENTRADO GRAVÍTICO (PM-CG) [3]	0,23	***	0,01	0,35	***	***	***	***	***	***
[1] CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO (PM-CF)	0,18	***	0,01	0,41	***	***	***	***	***	***
[2] CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO (PM-CF)	0,19	0,04	***	***	***	***	***	***	***	***
[1] MINÉRIO DA MINA (PM-MIN)	0,56	***	0,06	0,26	***	***	***	***	***	***

[1] Laboratório de Caracterização Tecnológica - USP.

[2] Centre National de la Recherche Scientifique - CRPG/SARM.

[3] Fração -200#.

As amostras de Catalão apresentam grande variação química, refletindo as variações dos diferentes tipos de amostras. Diversos autores apresentaram contribuições para o entendimento da geologia deste complexo alcalino-carbonatítico (DYER, 1969; CARVALHO, 1974; CARVALHO e BRESSAN, 1989 e LENHARO, 1994). Destacam-se três diferentes grupos de amostras:

- A amostra que representa a composição dos rejeitos da mina (CRMINA), embora ainda possua cerca de 8% de P_2O_5 , apresenta elevados teores de Fe_2O_3 (47%), SiO_2 (21%), além de Al_2O_3 (2,3%), TiO_2 (5%) e BaO (1,8%). A relação entre os teores de CaO e P_2O_5 indica a presença de outros fosfatos não cálcicos.

- As amostras sílico-carbonatadas, que se caracterizam pela proximidade à rocha carbonatítica, apresentam baixos teores de P_2O_5 (4/6%) e Al_2O_3 (1%). Devido à presença de carbonatos, estas amostras apresentam elevados teores de CaO (24/26%), MgO (14/15%) e Perda ao Fogo (24%).

- Quando da realização da amostragem, a usina de flotação estava sendo alimentada com minério de teor de P_2O_5 entre 12 e 15%. Este minério (AUSINA) apresenta elevados teores de Fe_2O_3 (30/32%) e SiO_2 (23/26%). Os rejeitos das etapas de concentração (RFG, RFF e RFULTRF) apresentam teores residuais de P_2O_5 entre 7 e 9%, que são crescentes rumo aos rejeitos mais finos. Estes rejeitos, embora sejam submetidos a etapas prévias de separação magnética para remoção da magnetita, ainda apresentam elevados teores de Fe_2O_3 (27/32%). Estas amostras apresentam, também, elevados teores de SiO_2 (28/39%), Al_2O_3 (2/4%), TiO_2 (4/8%) e BaO (1/2,5%).

As amostras de Catalão apresentam baixos teores de terras raras, principalmente o Cério.

As amostras de Patos de Minas (PM-MIN/CG/CF) apresentam elevados teores de P_2O_5 . Partindo-se de um minério com cerca de 21%, atinge-se um concentrado flotado com 33/35%. No entanto, as análises químicas mostram a grande dificuldade na redução dos teores de SiO_2 (15/16%) e Al_2O_3 (2/3%) no concentrado de flotação. Segundo DÂMASCENO (1989) e MARCIANO NETO et. al. (1990), a jazida de Patos de Minas apresenta idade pré-cambriana ou eocambriana tendo sido submetida a metamorfismo de baixo grau.

A amostra JACUPIRANGA é composta, basicamente, por carbonato e fluorapatita, respectivamente com 57 e 34% em peso da amostra. Os carbonatos presentes nesta amostra são a calcita e dolomita. A fluorapatita é a única forma de fosfato observada pelas análises por difração de raios-X (DRX). O complexo alcalino-carbonático de Jacupiranga foi estudado por diversos autores (MELCHER, 1954, 1965 e 1966; HIRANO et al., 1987; GASPAR e WYLLIE, 1987; BORN, 1989; RUBERTI et al., 1991 e LENHARO, 1994).

Quando de nossa amostragem, a usina de flotação de Catalão estava sendo alimentada com minério (AUSINA) com cerca de 26% de fluorapatita. A amostra apresenta expressivos teores de ganga férrica (35%) e ganga silicática (28%), formada, principalmente por quartzo. Parcela do fósforo está na forma de gorceixita (fosfato hidratado de alumínio e bário), perfazendo cerca de 7% em peso da amostra e o restante na forma de monazita (fosfato de terras raras).

Os rejeitos da mina de Catalão, estudados neste trabalho, apresentam dois tipos bastante distintos:

- O primeiro tipo de rejeito (CRMINA) apresenta elevado teor em óxidos de ferro (55%) e quartzo (19%), estando praticamente isento de carbonatos. O fósforo apresenta-se na forma de fluorapatita (8%), gorceixita (7%) e monazita.

- O segundo tipo de material rejeitado na mina (SCPOBRE e SCRICA) é aquele situado na proximidade da rocha fresca, apresentando menor grau de alteração e menor teor em óxidos de ferro (16% e 12%). No entanto, os teores de carbonatos são bastante elevados, alcançando 52/51% em peso da amostra. Os teores de apatita são similares aos rejeitos ricos em ferro, porém a presença de gorceixita é bastante restrita nestas amostras.

Os rejeitos da usina de flotação de apatita de Catalão (RFG, RFF e RFULTRF) apresentam teores elevados de quartzo, entre 31 e 41%, e de óxidos de ferro, entre 32 a 37% em peso. Os teores de apatita e gorceixita apresentam tendência de aumentarem rumo aos rejeitos mais finos, alcançando, respectivamente, cerca de 14 e 10% no rejeito ultra-fino (RFULTRF).

Tabela 3

ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA AMOSTRAS ESTUDADAS (% PESO)

AMOSTRA	Fluorapatita	Gorceixita	Quartzo	Silicatos [1]	Oxídeos de ferro [2]	Carbonatos [3]	Outros [4]
JACUPIRANGA							
COMPOSIÇÃO DE REJEITOS DA MINA (GRMINA)	34	***	4	3	2	57	Tr
ALIMENTAÇÃO DA USINA (AUSINA)	8	7	19	3	55	Tr	8
SÍLICO-CARBONATADA POBRE (SCPOBRE)	26	5	26	2	35	Tr	6
SÍLICO-CARBONATADA RICA (SCRICA)	8	2	15	6	16	51	2
REJEITO DA FLOTAÇÃO DE GROSSOS (RFG)	12	2	16	3	12	52	2
REJEITO DA FLOTAÇÃO DE FINOS (RFF)	10	6	41	2	33	Tr	9
REJEITO DA FLOTAÇÃO DE ULTRA-FINOS (RFULTRF)	14	8	37	3	32	Tr	6
MINÉRIO DA MINA (PM-MIN)	14	10	31	3	37	Tr	4
CONCENTRADO GRAVÍTICO (PM-CG)	47	***	24	24	4	***	Tr
CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO (PM-CF)	62	***	24	12	2	***	Tr
	79	***	13	7	1	***	Tr

[1] Principalmente Vermiculita, Muscovita e Caulinita.

[2] Principalmente Goethita, Hematita, Magnetita e Ilmenita.

[3] Principalmente Calcita e Dolomita.

[4] Principalmente Anatasio, Rutílio e Monazita.

Tr - Traços.

As amostras de fosfatos apresentam variações nas composições química e mineralógica, além de problemas tecnológicos específicos para cada amostra, frente ao processo convencional de concentração da apatita por flotação.

A amostra do complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga é um produto intermediário de flotação, de granulação fina e rico em carbonatos, apresentando dificuldades na separação da apatita dos carbonatos, principalmente a dolomita. As amostras do complexo alcalino carbonatítico de Catalão são rejeitos da mina e da usina de flotação. Algumas apresentam uma granulação muito fina, mas as principais características destas amostras são apresentarem baixos graus de liberação da apatita da ganga silicática e da ganga férrica, além de recobrimentos da apatita por óxidos/hidróxidos de ferro. As amostras de Patos de Minas apresentam uma íntima associação da apatita com o quartzo e silicatos, não ocorrendo uma boa liberação mesmo em granulações muito finas.

Foram utilizadas duas amostras de turfas como fonte de matéria orgânica para produção do fertilizante organo-fosfatado. Uma turfa francesa, denominada "Tourbe Brune" é comercializada para fins de jardinagem. Este produto caracteriza-se por apresentar uma umidade de 14%.

A outra amostra de turfa origina-se da região do Baixo Ribeira de Iguape, Litoral Sul do Estado de São Paulo. Conforme trabalho realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT (IPT, 1981), as turfeiras desta região apresentam predomínio de restos de troncos, por vezes pouco decompostos, indicando uma contribuição arbórea na sua origem.

A tabela 4 apresenta as principais características da turfa brasileira.

Tabela 4 – Principais características da turfa brasileira.

Umidade	81,14 %
Matérias Voláteis	68,77 %
Cinzas	5,83 %
Carbono Fixo	25,40 %
Poder Calorífico Superior	5.200 kcal/kg
Densidade de Empilhamento	650,6 kg/m ³

A amostra utilizada para os ensaios foi seca ao sol, até atingir uma umidade de 10%.

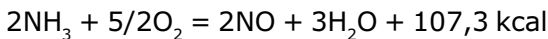
3. Fertilizante organo-fosfatado

O processo Humifert, desenvolvido pelos pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard (STERNICHA, 1988), propõe um novo fertilizante organo-fosfatado fabricado através de técnicas simples, a partir de fosfatos naturais brutos (ricos ou pobres em P_2O_5) e de matérias orgânicas umidificadas, tais como a turfas, bagaços, palhas etc.

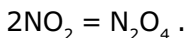
O princípio deste novo processo é tratar uma mistura de fosfato e matéria orgânica por óxidos de nitrogênio. Os óxidos de nitrogênio se transformam em ácido nítrico em contato com a umidade da mistura. O ácido nítrico ataca a apatita e também a matéria orgânica, formando ácidos húmicos. Estes ácidos orgânicos também atuam na dissolução da apatita, sendo necessária uma quantidade estequiometricamente inferior de reativo ácido para tornar solúvel o P_2O_5 do mineral. O produto final aporta para as culturas um fosfato parcialmente solúvel, matérias orgânicas pré-humificadas e nitratos.

As etapas químicas determinantes do processo são em número de três. Trata-se da combustão da amônia, que resulta na formação dos óxidos nitrosos, seguida da transformação oxidativa destes óxidos em óxidos nítricos e finalmente do ataque dos fosfatos.

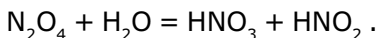
A combustão da amônia é realizada através da oxidação de ar em excesso sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina. Esta reação é exotérmica e muito rápida, com um rendimento químico acima de 98%. Ela conduz à formação de monóxido de nitrogênio e água:



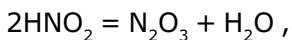
Os óxidos nitrosos vão sofrer oxidação pelo oxigênio do ar em excesso, transformando-se em óxidos nítricos:



O óxido nítrico produzido reage com a água da mistura, gerando o ácido nítrico e ácido nitroso:

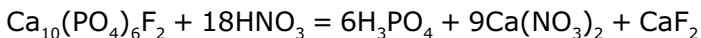


Enquanto o ácido nítrico reage de diferentes maneiras com os compostos da mistura, o ácido nitroso sofrerá novas transformações, conduzindo aos óxidos nitrosos iniciais:

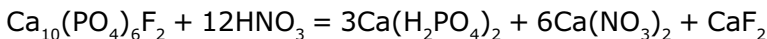


A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Podem-se esquematizar três diferentes níveis de ataque a apatita:

- um ataque total:



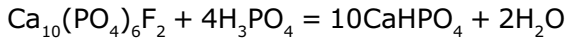
- um ataque intermediário:



- um ataque parcial:



Desta forma, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria um fosfato monocálcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria um fosfato bicálcico (solúvel em ácido cítrico a 2%). Na realidade, é impossível orientar a reação para formação de um ou outro composto. O resultado final é uma mistura de sais, ácido fosfórico e apatita não atacada. O ácido fosfórico produzido pode reagir com a apatita ou com o fosfato bicálcico mesmo durante a fase de maturação do produto:



O produto final, após etapa de maturação, pode ser granulado por extrusão, secado e ensacado.

4. Produção de fertilizantes

Os ensaios foram realizados em equipamento micropiloto (Figura 1) disponível no Laboratório de Físico-Química dos Sólidos da Escola Nacional Superior de Química de Toulouse. O equipamento tem capacidade de produção de algumas centenas de gramas de fertilizante.



Figura 2 - Vista do pequeno forno e do recipiente oxidante do micropiloto.

Os ensaios exploratórios mostraram a importância da umidade para a obtenção de bons resultados (Figura 2). Desta forma optou-se pela adoção de uma umidade de 30% na produção de fertilizantes para os ensaios agrônômicos.



Figura 3 - Solubilização do P 50% Turfa Bras. / 50% Fosf. JACUPIRANGA

Visto que a turfa brasileira não aceita, operacionalmente, uma umidade de 30%, devido às características pastosas geradas, optou-se pela mistura com a turfa francesa. A relação da mistura entre as turfas foi de 75% de turfa brasileira e 25% de turfa francesa.

Em função dos resultados, utilizou-se uma relação de 2 partes de matéria orgânica para uma parte de fosfato.

Visando uma eficiência máxima na produção dos óxidos de nitrogênio, o equipamento micropiloto trabalhou em uma faixa de temperatura entre 750 e 800°C. Devido à maior quantidade de massa da mistura, trabalhou-se com a coluna de 7,5 cm de diâmetro. Os tempos dos ensaios foram ao redor de 8 horas.

O tempo de maturação do produto foi de cerca de 7 dias, mesmo que os ensaios exploratórios indiquem que após o quarto dia a curva de solubilidade do fósforo começa a se estabilizar, havendo pequeno aumento na solubilidade.

5. Resultados agronômicos

Os fertilizantes produzidos foram submetidos a ensaios agronômicos em salas climatizadas (*Phytotron*). Utilizou-se uma grama italiana (*Lolium italicum*) como planta-padrão para medir a assimilação do fósforo dos fertilizantes. Também foram realizados, em paralelo, dois ensaios testemunhos; o primeiro com ausência total de fósforo e o segundo com o nutriente em abundância na forma de solução, facilmente assimilável pela planta.

Como substrato utilizou-se uma areia silicosa com ausência total de fósforo.

Nos ensaios com os novos fertilizantes organo-fosfatados foram adicionados aos vasos de vegetação, conforme técnica descrita por STANFORD e DE MENT (1957), um teor de 14,5mg de P por kg de substrato, no 10º dia de cultivo. Para a amostra testemunho com abundância de nutriente, o teor foi de 43,5mg de P por kg de substrato, distribuídos desde o 4º dia até final do cultivo, na forma de solução nutritiva, conforme descrito por HOAGLAND e SNYDER, (1933).

Foram realizados três cortes das partes aéreas das plantas, o primeiro no 30º dia de cultivo, o segundo no 57º dia e o terceiro no 80º e último dia de cultivo. Ao final foi feita a separação das raízes do substrato. Todas as matérias vegetais foram secas, pesadas e analisadas quimicamente para determinação dos teores de fósforo.

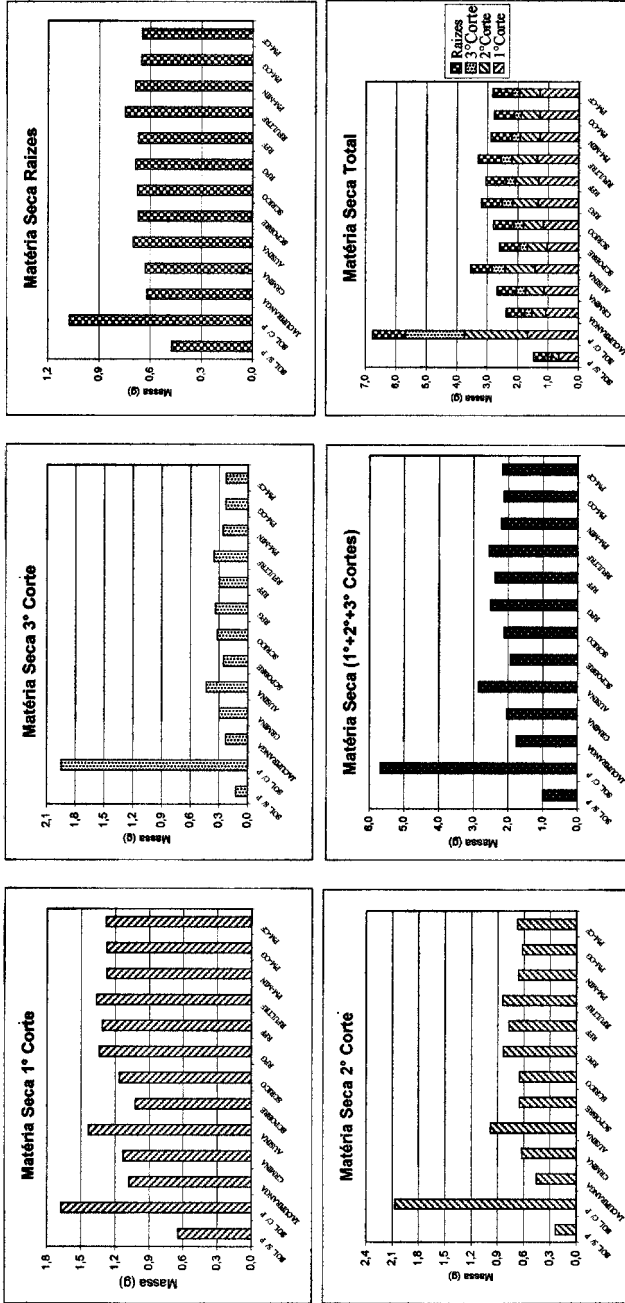
A Figura 3 ilustra os resultados agronômicos obtidos e a Figura 4 quantifica a produção de matéria seca obtida nos ensaios agronômicos.



Figura 3 – 27º dia de cultivo. Vasos com utilização de fertilizante produzido com fosfato de Catalão (5A) e com abundância de P na forma de solução (2D).

Os resultados mostram uma boa produção de matéria seca no primeiro corte, com redução para o segundo e terceiro cortes, quando comparados com o ensaio com abundância na adição de fósforo. Os resultados demonstram que mesmo após um período prolongado, mais de 60 dias no solo, o fertilizante continua a liberar o nutriente (P) para as plantas.

Figura 4
Produção de matéria vegetal seca nos vasos de vegetação



A Figura 5 apresenta a assimilação do fósforo pela planta sobre o total adicionado na forma de fertilizantes. Na mesma figura são apresentados os teores de P solúveis em ácido cítrico a 2% (análise padrão em fertilizantes).

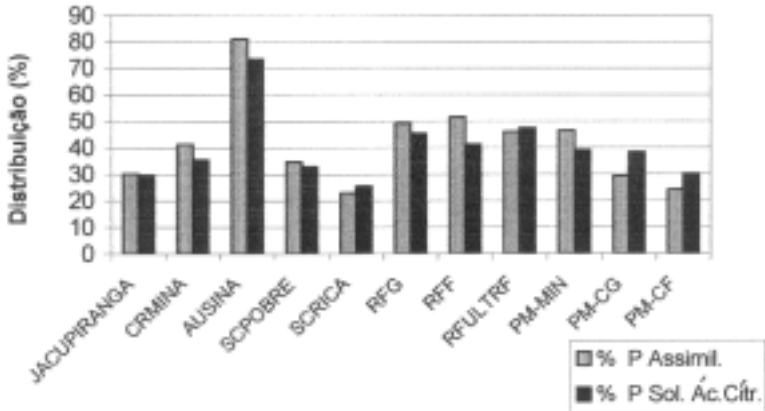


Figura 5 - P assimilado X P Sol. Ac. cítrico

Os resultados mostram uma assimilação igual ou maior àquelas indicadas pelas análises em ácido cítrico a 2%, podendo indicar a presença de fases fosfatadas nos fertilizantes que não são solubilizadas durante a análise.

6. Conclusões

O modelo de fertilização implantado no Brasil é baseado em produtos de alta solubilidade, como aqueles adotados em países de clima temperado. Este modelo importado não atende às peculiaridades de nossos solos, gerando um desperdício desta preciosa ferramenta de aumento de produtividade agrícola e, pior ainda, problemas ambientais que se tornam cada vez mais graves e evidentes.

Nos solos de climas tropicais existe uma grande carência de matéria orgânica, importante para a manutenção das suas propriedades físicas e nutricionais.

As dificuldades de obtenção de concentrados ricos em apatita para a produção de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade, ou mesmo a impossibilidade de obtenção destes concentrados inviabilizam tecnológica e economicamente muitas reservas de minerais fosfatados frente ao processo de beneficiamento por flotação.

O processo estudado oferece uma alternativa para o aproveitamento destes materiais marginalizados, com resultados comprovados, aproveitando:

- tipos de minérios inadequados às condições usuais da usina de beneficiamento;
- rejeitos com teores baixos de P_2O_5 (rejeitos/estéreis das frentes de lavra e rejeitos das usinas de beneficiamento);
- minérios tecnologicamente complexos ou inviáveis à obtenção de concentrados que atendam às especificações de mercado;
- depósitos pequenos, ricos ou pobres em P_2O_5 que não interessam às grandes mineradoras, mas capazes de suprir localmente a demanda por fertilizantes.

Os ensaios agronômicos mostraram que os fertilizantes experimentados apresentaram bons rendimentos na produção de matéria seca, comparáveis com aqueles obtidos com utilização de solução nutritiva rica em P, para o primeiro corte.

As plantas continuaram a assimilar o fósforo do fertilizante por longo período, mesmo tendo-se passado mais de 50 dias de sua colocação nos vasos.

Os resultados indicam que a assimilação do fósforo pelas plantas pode ser superior à solubilidade em ácido cítrico (2%) medida nos fertilizantes. Este fato pode indicar uma transformação suplementar de apatita em fosfatos solúveis ou a transformação de fosfatos parcialmente solúveis em fases mais solúveis após a colocação do fertilizante nos vasos. A hipótese de haver nos fertilizantes algumas formas de recobrimento dos fosfatos solúveis, provavelmente pela matéria orgânica, dificultando a solubilização pelo ácido cítrico, poderia explicar estes resultados. A hipótese é indicada pelos estudos ao microscópio eletrônico de varredura. A longo prazo, a reação ou decomposição desta matéria orgânica ocasionaria a liberação gradual do fósforo no solo.

O novo processo de fabricação de fertilizante organo-fosfatado apresentou as seguintes vantagens:

- O produto final contém simultaneamente o fósforo, o nitrogênio (nitratos) e matérias orgânicas pré-humificadas;
- A formação de complexos entre os fosfatos e a matéria orgânica, com o recobrimento do fosfato pela matéria orgânica, possibilita ao fósforo ficar disponível por um prazo relativamente longo, evitando sua rápida retrogradação;
- Do ponto de vista econômico, o processo pode ser interessante, pois utiliza matérias primas de baixo custo. Pode ser instalado em pequenas unidades, próximo aos locais de produção de fosfato. O processo é técnico e operacionalmente simples. No entanto, existem as necessidades da coleta da matéria orgânica disponível na região e o transporte da amônia;

· Do ponto de vista agronômico, o novo fertilizante apresenta teores menores que os fertilizantes de alta solubilidade, no entanto, seu efeito de uma liberação prolongada o torna mais assimilável;

· Do ponto de vista ambiental, o processo é pouco poluente, pois os óxidos de nitrogênio formados são totalmente adsorvidos pela mistura. Permite valorizar matérias orgânicas que são geralmente inutilizadas, assim como promove a incorporação ao solo de toda a matéria fosfatada marginal, evitando geração de depósitos e/ou bacias de rejeitos/ materiais marginais.

Referências bibliográficas

- BORN, H. The Jacupiranga apatite deposit, São Paulo, Brazil. In: NOTHOLT, A.J.G.; SHELDON, R.P.; DAVIDSON, D.F., eds. Phosphate deposits of the world. London, Cambridge, University Press, 1989. V.2, cap. 19, p. 116-9.
- CARVALHO, W.T. Aspectos geológicos e petrográficos do Complexo Ultramáfico-Alcalino de Catalão I, Goiás. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. Anais. s.l., SBG. v. 5, 1974. p.107-24.
- CARVALHO, W.T.; BRESSAN, S.R. The phosphate deposit of Catalão I ultramafic alkaline complex, Goiás, Brazil. In: NOTHOLT, A.J.G.; SHELDON, R.P.; DAVIDSON, D.F., eds. Phosphate deposits of the world. London, Cambridge, University Press, 1989. V.2, cap. 17, 1989. p. 104-10.
- DAMASCENO, E.C. Patos de Minas phosphate deposit, Minas Gerais, Brazil. In: NOTHOLT, A.J.G.; SHELDON, R.P.; DAVIDSON, D.F., eds. Phosphate deposits of the world. London, Cambridge, University Press, 1989. V.2, cap. 19, 1989. p. 100-3.
- DYER, R.C. Os domos ultrabásicos-alcálinos dos arredores de Catalão, geologia regional. Revista da Escola de Minas de Ouro Preto, v. 27, n. 4, 1969. p. 170-6.
- GASPAR, J.C.; WYLLIE, P.J. The phlogopites from Jacupiranga carbonatite intrusions. Contributions to Mineralogy and Petrology. V. 26, 1987. p. 121-134
- GOMES, C.B.; RUBERTI, E.; MORBIDELLI, L. Carbonatite complex from Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences, v. 3, n. 1, p. 51-63.
- HIRANO, H.; KAMITANI, M.; DAITX, E.C. Jacupiranga carbonatites in the São Paulo State, Brazil: their mode of occurrence. ITIT Project 8316, Report of International Research and Development Cooperation. Japan, 1987. p. 74-95.

HOAGLAND, D.R.; SNYDER, W.C. Nutrition of strawberry plant under controlled conditions. Proc. Am. Soc. Hort. Sci., 30, 1933. p.288-302.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Prospecção Regional de turfa no Estado de São Paulo. São Paulo, IPT, Relatório 15.318, 1981.

LENHARO, S.L.R. Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994. 196p.

MARCIANO NETO, A.; RODRIGUES, A.J.; ARAUJO, A.C. Caracterização tecnológica do fosfato de Patos de Minas. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL. Anais, São Paulo, EPUSP, 1990. p.281-300.

MELCHER, G.C. Nota sobre o distrito alcalino de Jacupiranga, São Paulo. Rio de Janeiro, DNPM. (Notas preliminares e estudos. Divisão de Geologia e Mineralogia, 84), 1954.

MELCHER, G.C. O Carbonatito de Jacupiranga. Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. V. 282, p. 5-73. (Série Geologia, 21), 1965.

MELCHER, G.C. The carbonatites of Jacupiranga, São Paulo, Brazil. In: TUTTLE, O.F.; GITTINS, J., eds. Carbonatites. New York, Interscience, 1966, p. 165-81.

OBA, C.A.I. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade, 2000. 175p.

RUBERTI, E.; MARGUTI, R.L.; GOMES, C.B. O complexo carbonatítico de Jacupiranga, SP: informações gerais. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, São Paulo,

1991. Guia de excursões, São Paulo, IG-USP, 1991. p.1-20.

STANFORD, G.; DE MENT J.D. A method for measuring short-term nutrient absorption by plants: 1 phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J, 21, 1957. p.612-617.

STERNICHA, F. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet n°87 13177, 1988.