

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO DA COMINUIÇÃO NA SOLUBILIDADE DA
ROCHA FOSFÁTICA BAYÓVAR”**

Fábio Plotegher*

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, área de concentração: **FÍSICO-QUÍMICA**.

Orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira.

*** Bolsista CAPES.**

São Carlos - SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P729ec Plotegher, Fábio.
Estudo da cominuição na solubilidade da rocha fosfática
Bayóvar / Fábio Plotegher. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
86 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2014.

1. Físico-química. 2. Cinética. 3. Solubilidade. 4. Fosfato.
5. Rochas fosfáticas. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

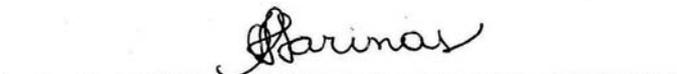
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

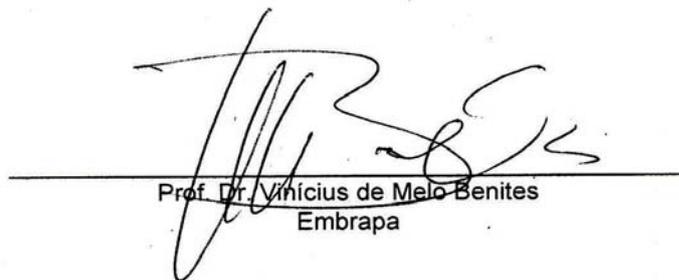
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutor em Ciências do candidato Fábio Plotegher, realizada em 25/11/2014:



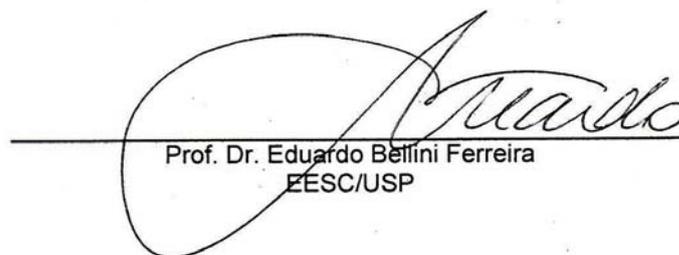
Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira
Embrapa



Profa. Dra. Cristiane Sanchez Farinas
Embrapa



Prof. Dr. Vinicius de Melo Benites
Embrapa



Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
EESC/USP



Prof. Dr. Alexandre Mesquita
UNESP

“Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein.

“Não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino.”

Paulo Freire.

Dedico este trabalho especialmente à meus pais Lenice e Reinã
ao meu irmão Fernando e ao meu avô Gerson (*In memoriam*).

AGRADECIMENTOS:

A Deus, minha força maior,

Ao Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, pela orientação e pela amizade,

A Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar minha pós-graduação.

A CAPES pela bolsa concedida,

Aos professores dos Departamentos de Química da UFSCar e da UEL que contribuíram para a minha formação,

A Embrapa Instrumentação e todo seu corpo técnico-científico, pela estrutura laboratorial e intelectual que possibilitou a realização deste trabalho,

A Isabela Pezzopane Cobra que contribuiu para a realização desse trabalho,

A Embrapa Meio Ambiente em especial ao Dr. Itamar Soares de Melo e ao Dr. Rafael Vasconcelos pela disponibilidade e parceria nos experimentos em casa-de-vegetação,

Aos amigos Thiago Faheina Chaves, Renato Lajarim Carneiro e Vagner Romito de Mendonça que formaram comigo a Banda 13/8 para distrair a mente em muitas noites durante esses quatro anos de doutorado,

Aos colegas da Embrapa Instrumentação, UFSCar e USP, pelas parcerias em discussões de trabalhos, bate-papo descontraído e o companheirismo durante toda essa jornada,

A todos amigos e familiares que de alguma forma contribuíram para minha vida,

E principalmente, a meu irmão Fernando Plotegher, a meu pai Reinãn Antônio Plotegher e minha mãe Lenice Francisca Plotegher por estarem comigo sempre que precisei.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Óxidos determinados por fluorescência de raios X do fertilizante SFS. .	34
Tabela 4.2: Atribuição das bandas do espectro de FTIR do fertilizante SFS.	39
Tabela 4.3: Temperaturas nos máximos dos picos dos eventos térmicos estudados para a TG e DSC.....	43
Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos calculados para as amostras do fertilizante SFS.	45
Tabela 4.5: Rocha Fosfática Bayóvar – Óxidos majoritários determinados por fluorescência de raios X.	48
Tabela 4.6: Rocha fosfática Bayóvar - Somatório das fases fosfáticas calculadas. ...	52
Tabela 4.7: Temperaturas do evento estudado da RFB.....	57
Tabela 4.8: Parâmetros cinéticos calculados pelos dois modelos para a repetição 1 do experimento de solubilidade em tubos falcon da RFB.	59
Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos calculados pelos dois modelos para a repetição 2 do experimento de solubilidade em tubos falcon da RFB.	59
Tabela 4.10: - Área superficial específica de todas as amostras de Hidroxiapatita...	68
Tabela 4.11: Área superficial específica de todas as amostras de Fluorapatita.....	69
Tabela 4.12: Hidroxiapatita – Parâmetros cinéticos calculados para todas as amostras.....	74
Tabela 4.13: Fluorapatita – Parâmetros cinéticos calculados para todas as amostras.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: O ciclo do fósforo.	4
Figura 1.2: Parte da linha de produção dos fertilizantes fosfatados. Em marrom, a matéria prima natural; em verde, a matéria prima acionada e em azul, os produtos obtidos.....	7
Figura 1.3: Panorama histórico do consumo de fósforo no mundo (adaptado de UNEP, 2011).	8
Figura 1.4: Séries históricas de área plantada, produção de grãos (16 principais produtos) e fertilizantes entregues ao consumidor (CONAB, 2014 e 2015). (*) – Dados relacionados ao consumo de fertilizantes anteriores a 1998 não estão disponíveis.	10
Figura 3.1: Modelo esquemático do sistema utilizado para a síntese da Hidroxiapatita.	19
Figura 3.2: Sistema utilizado para o tratamento hidrotérmico das amostras (adaptado de: MENDONÇA, 2014).	20
Figura 3.3: Modelo esquemático do sistema utilizado para a síntese da Fluorapatita.	21
Figura 3.4: Sistema de solubilização testado com capacidade para uma amostra. ...	25
Figura 3.5: Experimento de solubilidade em execução dentro da estufa.	26
Figura 4.1: Amostras do fertilizante SFS antes e após o processo de moagem.	32
Figura 4.2: Padrão de difração de raios X obtido para o fertilizante SFS.	33
Figura 4.3: Imagens de MEV das amostras moídas do fertilizante SFS.	37
Figura 4.4: Área superficial específica das amostras do fertilizante SFS.	38
Figura 4.5: Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do fertilizante SFS.	39
Figura 4.6: Termogravimetria (TG) e derivada de 1ª ordem (DTG) do fertilizante SFS.	41
Figura 4.7: Comparação entre as DTG de todas as amostras do fertilizante.	42
Figura 4.8: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do fertilizante SFS.	43
Figura 4.9: Curvas de liberação de fosfato do fertilizante SFS.	44
Figura 4.10: Fotografia da RFB antes e depois do processo de moagem.	47
Figura 4.11: Padrão de difração de X obtido para as amostras da RFB.	47
Figura 4.12: Imagens de MEV de todas as amostras, mostrando a evolução da micronização das amostras de RFB.	54
Figura 4.13: Área superficial específica da RFB.	55

Figura 4.14: Termogravimetria (TG) e derivada de 1ª ordem (DTG) da RFB.....	56
Figura 4.15: Derivada de 1ª ordem do evento estudado da RFB.	56
Figura 4.16: Curvas de liberação de fosfato da RFB para o repetição 1.....	58
Figura 4.17: Curvas de liberação de fosfato da RFB para o repetição 2.....	58
Figura 4.18: Variação do parâmetro cinético k calculado pelo modelo de Ritger e Peppas.....	60
Figura 4.19: Variação do parâmetro cinético k calculado pelo modelo de pseudoprimeira ordem.	60
Figura 4.20: Padrão de difração de raios X da amostra Ha_100°C_7dias (hidroxiapatita).....	62
Figura 4.21: Padrão de difração de raios X da amostra Fa_100°C_7dias (fluorapatita).	63
Figura 4.22: Hidroxiapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.	64
Figura 4.23: Fluorapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.	64
Figura 4.24: Hidroxiapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando o tempo de tratamento hidrotérmico.....	65
Figura 4.25: Fluorapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando o tempo de tratamento hidrotérmico.....	65
Figura 4.26: Imagens de MEV de todas as amostras de Hidroxiapatita sintetizadas.	67
Figura 4.27: Imagens de MEV de todas as amostras de Fluorapatita sintetizadas. ..	68
Figura 4.28: Hidroxiapatita – Curva Termogravimétrica da amostra Ha_50 °C_1dia.	70
Figura 4.29: Fluorapatita – Curva termogravimétrica da amostra Fa_50 °C_1dia.....	70
Figura 4.30: Hidroxiapatita - Comparação das curvas termogravimétricas de 3 amostras variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.	71
Figura 4.31: Fluorapatita – Comparação das curvas termogravimétricas de 3 amostras variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.	71
Figura 4.32: Hidroxiapatita – Curvas de liberação obtidas para 3 amostras do repetição 1.....	73
Figura 4.33: Fluorapatita – Curvas de liberação obtidas para 3 amostras do repetição 2.	73

RESUMO

ESTUDO DA COMINUIÇÃO NA SOLUBILIDADE DA ROCHA FOSFÁTICA BAYÓVAR: O fósforo é um elemento vital tanto para animais quanto para as plantas. Nas últimas décadas o crescimento populacional impulsionou a produção de alimentos e de tecnologias aplicadas nas lavouras. O intenso uso das terras por monoculturas fazem com que os nutrientes do solos se esgotem rapidamente, sendo necessária a reposição por meio dos fertilizantes. Dentre os principais macronutrientes, o fósforo é o menos exigido pelas plantas porém, é o maior limitador da produtividade em solos brasileiros, principalmente devido a imobilização desse nutriente por íons de ferro e alumínio existentes no solo. O uso de rochas fosfáticas nas lavouras vem sendo estudado nos últimos anos como uma alternativa para o controle da liberação desse nutriente no solo. Esse trabalho teve como intuito estudar a cinética de liberação do fosfato proveniente de amostras de rocha fosfáticas moídas, amostras sintéticas de duas apatitas, comparando os resultados com um fertilizante fosfatado de alta solubilidade amplamente utilizado nas lavouras. O trabalho foi dividido em três etapas, iniciando com a caracterização físico-química do fertilizante superfosfato simples, depois a rocha fosfática e finalizando com a caracterização das fases sintéticas de apatita. Os resultados confirmaram que o fertilizante fosfatado possui, uma fase já bastante solúvel em água. Por meio dos parâmetros cinéticos calculados foi observado que em poucos tempos de moagem foi possível aumentar a liberação do nutriente. Esse estudo serviu principalmente para determinar as condições de ensaio e também para confirmar que a ativação mecânica é uma alternativa para aumentar a solubilidade de materiais menos solúveis. Os resultados das caracterização da rocha Bayóvar mostraram que a fase mineralógica principal é uma apatita que possui uma baixa solubilidade em água. Os ensaios de solubilidade em ácido cítrico mostraram que houve o aumento da solubilidade do material com o aumento do tempo de moagem, tendo o máximo de performance do sistema moinho e meio de moagem em 20 minutos. Assim como o ocorrido com o fertilizante a ativação mecânica atuou significativamente para aumentar a solubilidade do material, mesmo ele sendo pouco solúvel. Outro fato observado foi que a fase mineralógica que fosfato se encontra também é determinante para o sucesso da liberação. Para comprovar se a fase influência de fato na cinética de liberação, foram estudadas as fases isoladas de duas apatitas. Amostras de Hidroxiapatita e Fluorapatita foram sintetizadas via co-precipitação e as

partículas foram crescidas por meio de tratamento hidrotérmico variando tempos e temperatura. As caracterizações mostraram que houve sucesso na síntese das amostras via co-precipitação. Os resultados de DRX, MEV e BET mostraram também que a temperatura influenciou mais no crescimento dos cristais do que na mudança da morfologia dos mesmos. Os ensaios de solubilidade, também em ácido cítrico, mostraram que de fato a fase mineralógica que o fosfato se encontra é importante e será decisiva na escolha de possíveis rochas ou fosfatos naturais a serem utilizados para a fertilização direta em solos.

ABSTRACT

STUDY OF COMMINUTION ON THE SOLUBILITY OF BAYÓVAR PHOSPHATE ROCK: Phosphorus is a vital element for both animals and plants. In recent decades, the population growth boosted the production of food and technologies applied to the crops. The intense use of land for monoculture depletes the soil nutrients rapidly, requiring its replacement with fertilizer. Among the main macronutrients, phosphorus is the least required by plants. However, it is the one that most limits productivity in Brazilian soils, mainly because iron and aluminum ions in the soil immobilize this nutrient. The use of phosphate rocks in crops has been studied in recent years as an attempt to control the release of phosphorus in the soil. The present research aimed at studying the kinetics of phosphate release. Analysis were carried out on samples of milled phosphate rock and synthetic samples of two apatites. The results were compared to the kinetic analysis of a high solubility phosphate fertilizer widely used in the fields. The study was divided in three stages: the physical-chemical characterization of the simple superphosphate fertilizer; the physical-chemical characterization of the phosphate rock; and the characterization of apatite's synthetic phases. The results confirmed that the phosphate fertilizer has a phase already quite soluble in water. Through the calculated kinetic parameters it was observed that with a short milling time it was possible to increase the nutrient release. This study served mainly to determine the conditions of the test and also to confirm that the mechanical activation is one way to increase the solubility of less soluble materials. The results of the Bayóvar rock characterization showed that its major mineral phase is apatite which has a low solubility in water. Solubility tests in citric acid showed increased solubility of the material when increasing the milling time, with top system performance (mill/jar and alumina balls) in 20 minutes. As what happened to the fertilizer, the mechanical activation played a significant role to increase the material solubility, even with the material being little soluble. The mineralogical phase of phosphate is also crucial to the success of the release. To check if the mineralogical phase in fact influences the release kinetics, the isolated phases of two apatites were studied. Hydroxyapatite and fluorapatite samples were synthesized via co-precipitation and the particles were grown by hydrothermal treatment, varying time and temperature. The characterizations showed success in the synthesis of samples via co-precipitation. The results of XRD, SEM and BET also showed that temperature was more influential on the crystal growth than on the changes in its morphology.

Solubility tests, also with citric acid, showed that indeed the mineralogical phase of phosphate is important and will be decisive in the choice of possible rock or natural phosphates to be used for direct soil fertilization.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO:	1
1.1 – A descoberta do elemento, fósforo (P).....	2
1.2 – Abundância e obtenção.....	2
1.3 – Relação com a vida.....	3
1.4 – Os recursos de fósforo disponíveis.....	4
1.5 – Os fertilizantes fosfatados.....	5
1.6 – Cadeia produtiva do Superfosfato simples (SFS) e outros.....	6
1.7 – O consumo da matéria prima.....	8
1.8 – O mercado de fertilizantes no Brasil.....	9
1.9 – Desafios na fertilização de fosfato.....	10
1.10 – A solubilidade segundo a equação de <i>Ostwald-Freundlich</i>	11
1.11 – Ativação mecânica, uma alternativa para aumentar a solubilidade.....	14
1.12 – Comentários gerais.....	15
2 – OBJETIVO:	16
3 – MATERIAIS E MÉTODOS:	17
3.1 – Ativação mecânica.....	17
3.1.1 – Moagem do Superfosfato Simples (SFS).....	17
3.1.2 – Moagem da Rocha Fosfática Bayóvar (RFB).....	17
3.2 – Apatitas sintéticas.....	18
3.2.1 – Síntese da Hidroxiapatita (Ha).....	18
3.2.2 – Síntese da Fluorapatita (Fa).....	20
3.3 – Ensaios de caracterização.....	22
3.3.1 – Difração de raios X (DRX).....	22
3.3.2 – Análise de Área superficial específica.....	22
3.3.3 – Termogravimetria (TGA).....	23
3.3.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
3.3.5 – Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	24
3.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
3.4 – Ensaios de solubilidade.....	25
3.5 – Determinações de fósforo.....	27
3.5.1 – Fluorescência de raios X.....	27
3.5.2 – Método colorimétrico.....	27
3.6 – Parâmetros da cinética de liberação:.....	29
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:	32
4.1 – Caracterização do fertilizante Superfosfato simples (SFS).....	32
4.2 – Rocha fosfática Bayóvar (RFB).....	46

4.3 – Hidroxiapatita (Ha) e fluorapatita (Fa) sintéticas.	62
5 – CONCLUSÕES:.....	75
6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	76
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	77

1 – INTRODUÇÃO:

A agricultura moderna tem se caracterizado pelo uso intensivo da terra, principalmente por monoculturas que necessitam de grandes aplicações de defensivos agrícolas e fertilizantes. As pesquisas e os avanços tecnológicos em implementos agrícolas, técnicas de manejo, defensivos e a correção dos nutrientes do solo por meio da fertilização ajudam no aumento da produtividade das lavouras e contribuem para a diminuição da abertura de novas áreas para o plantio (ISHERWOOD 2000; GOMES et al, 2005; LOUREIRO e MELAMED 2006 e FERREIRA et al, 2008).

No Brasil, entre os anos de 1970 e 2001 houve um aumento de aproximadamente 1,5x na área cultivada, já a fertilização cresceu cerca de 4,4x contribuindo para um crescimento de mais de 3,5x na produtividade das lavouras. Isso mostra que o aumento na capacidade produtiva está diretamente ligado a fertilização dos solos (FAO, 2004).

Os fertilizantes são adubos sintéticos ou naturais que quando aplicados no solo disponibilizam elementos vitais para as plantas. Dentre os macronutrientes principais, o fósforo (P) é o menos exigido pelas plantas, porém, ele é o maior limitador da produtividade nas lavouras brasileiras. Isto ocorre pelo fato dos solos tropicais, muito argilosos, imobilizarem grande parte do fosfato aplicado (LUCHESE et al, 2002; MANZATTO et al, 2002 e SOUSA e LOBATO 2004).

Há cerca de três décadas, o uso direto de rochas minerais para a fertilização de solos nem era cogitado devido à baixíssima solubilidade do material. Porém, com o avanço das pesquisas e estudos de longo prazo mostram que essa utilização é possível. Outro fator que pode-se levar em consideração é a ativação mecânica das rochas fosfáticas por meio dos processos físicos de moagem, que surgem como uma alternativa para aumentar a solubilidade dos fosfatos minerais, diminuindo o tamanho das partículas e aumentando assim a área de superfície de contato da partícula com o meio, aumentando a sua reatividade e solubilidade, tornando o material mais atrativo para a fertilizações a médio e curto prazo. (CHIEN e MENON, 1995; LIM et al., 2003; ZAPATA e ROY, 2004; SALAS et al, 2009; ZHRANI e FATHI 2009; LEE et al, 2010 e HEREDIA et al, 2011).

1.1 – A descoberta do elemento, fósforo (P).

O fósforo (P) foi isolado pela primeira vez no ano de 1669, pelo alemão Henning Brand (1630-1710), intitulado como sendo “o último alquimista”. Brand gastou grande parte da riqueza de sua família buscando a mítica “pedra filosofal”, que transformaria qualquer metal em ouro. Foi durante essa incessante busca que ele descobriu esse novo elemento. Ao evaporar a urina humana, aquecer e destilar o resíduo, Brand obteve um material de coloração esbranquiçada que quando retirada da água e no escuro, brilhava e as vezes, inflamava-se espontaneamente. A essa nova substância ele a nomeou de *phosphoros*, do grego, formada pelo prefixo “*phos*” (luz) e do sufixo “*phoros*” (portador). Pouco tempo depois Robert Boyle, contemporâneo de Brand e considerado por muitos o fundador da química moderna, também conseguiu isolar o mesmo elemento. (VANZEE e KHAN, 1975; STRATHERN, 2002; LOUREIRO e MELAMED, 2006; JAMAL, 2008; LOUREIRO et al., 2008 e ULRICH e FROSSARD, 2014).

1.2 – Abundância e obtenção.

Estima-se que a quantidade de fósforo existente na litosfera (camada com 16 km de espessura) e hidrosfera, seja de aproximadamente 0,1% em massa, colocando esse elemento como o 11º mais abundante na crosta terrestre. A forma gasosa não é estável logo, ele raramente é detectado na atmosfera. Devido a sua alta reatividade o fósforo não é encontrado livre na natureza, salvo em alguns meteoritos encontrados na Terra (LEE, 1999; PEIXOTO, 2002; FILIPPELLI, 2008; LOUREIRO et al., 2008 e SYERS et al., 2008). O fósforo elementar é obtido a partir de minérios por meio da redução do elemento na presença de silicato e carbono em fornos elétricos com temperaturas superiores a 1400 °C. O vapor quando condensado forma o fósforo branco, armazenado sob a água para evitar a sua oxidação. A partir dele são fabricados o ácido fosfórico, o fósforo vermelho, organofosforados e muitos outros compostos (LEE, 1999; SHRIVER e ATKINS, 2003 e ATKINS e JONES, 2012).

1.3 – Relação com a vida.

O fósforo é um elemento essencial para a formação de qualquer ser vivo existente no planeta Terra. Ele tem um papel fundamental e insubstituível na formação de moléculas essenciais para a existência desses organismos, tais como: o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o ácido ribonucleico (RNA), que guardam o material genético de cada ser em cada célula. Participa também na formação dos ossos e dos dentes em animais superiores. Nos processos metabólicos como a divisão celular, reprodução, respiração celular e fotossíntese. Os nucleotídeos adenosina difosfato (ADP) e adenosina trifosfato (ATP), são moléculas que armazenam energia em suas ligações e possuem um papel importante para a dinâmica desses processos (MARSCHNER, 1995; LEE, 1999; ISHERWOOD, 2000; JOHNSTON, 2000; KARN, 2001; LUCHESE et al, 2002; MANZATTO et al, 2002, SOLOMONS e FRYHLE, 2006; NELSON e COX, 2006; LOUREIRO et al., 2008; SYERS et al., 2008; CORDELL et al., 2009 e DAWSON e HILTON, 2011).

Para um crescimento satisfatório, as plantas necessitam de um suprimento de nutrientes constante por toda a vida. As quantidades exigidas dependem principalmente do estágio de crescimento em que a planta se encontra. Esses elementos essenciais podem ser subdivididos em macro e micronutrientes. Dentre os macronutrientes principais, nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), o fósforo é o menos exigido pelas plantas, em contrapartida é o nutriente que mais limita a produtividade e o mais utilizado nas adubações no Brasil. Essa situação é resultante da carência generalizada desse elemento nos solos brasileiros e, principalmente, pela sua forte interação com íons de ferro e alumínio comumente encontrados nos solos argilosos tropicais. A forma mais simples de fósforo assimilado pelas plantas são os íons dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-) e hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) (BRADY, 1979; LUCHESE et al, 2002; MANZATTO et al, 2002; SANTOS et al., 2002, OBA e CHAVES, 2004; SOUSA e LOBATO 2004; LOUREIRO e MELAMED, 2006; TAIZ e ZEIGER, 2004; RAVEN et al., 2007; LOUREIRO et al., 2008; SYERS et al., 2008 e CAIONE et al., 2011).

1.4 – Os recursos de fósforo disponíveis.

Como dito no item anterior, as plantas absorvem o fosfato iônico da solução do solo e na natureza, basicamente, são duas as principais fontes desse fosfato: as fontes minerais ou inorgânicas e as fontes orgânicas. (BRADY, 1979; MARSCHNER, 1995; LUCHESE et al, 2002 e MANZATTO et al, 2002,).

A Figura 1.1 mostra esquematicamente como ocorre o ciclo do fósforo no meio ambiente. Aparentemente o ciclo do fósforo é mais simples que o do nitrogênio, por conter menos etapas porém, essas etapas são muito lentas e determinantes para a disponibilidade desse nutriente no solo.

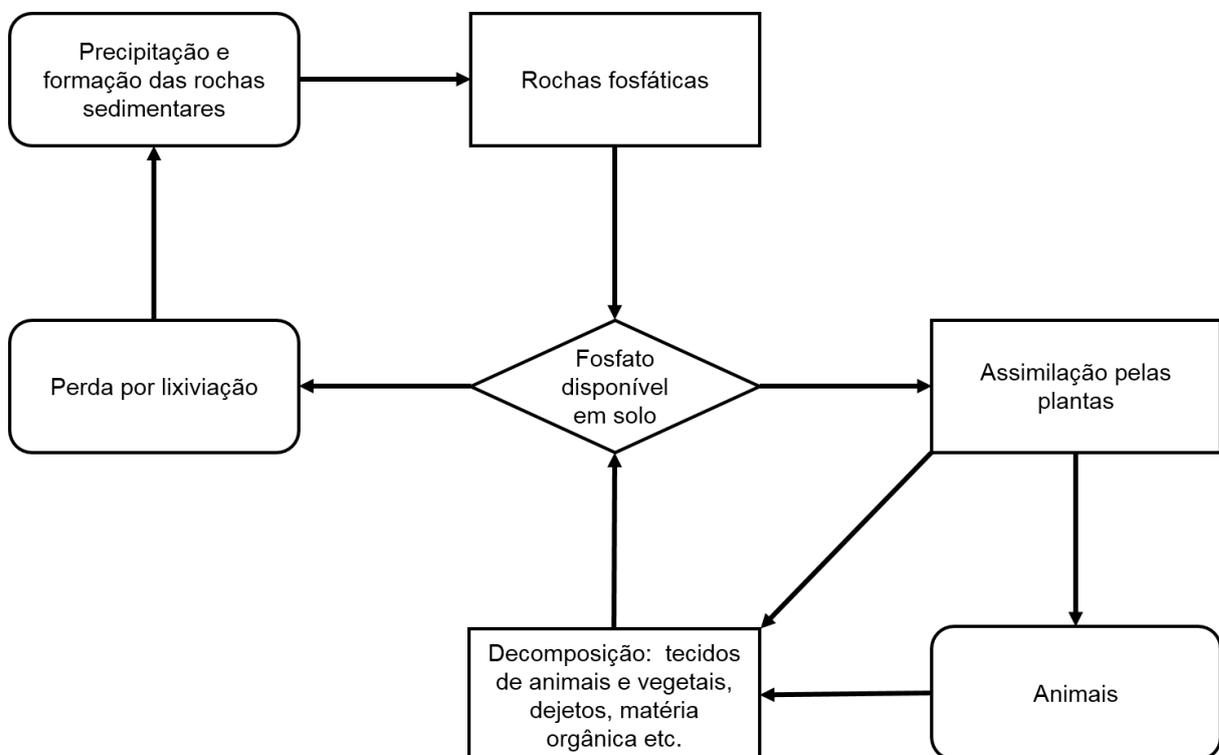


Figura 1.1: O ciclo do fósforo.

A primeira etapa, é o intemperismo sofrido pelas rochas. É um conjunto de processos físicos (como a variação de temperatura que causa dilatação e contração das rochas) e químicos (oxidação, hidratação, dissolução etc.) que levam a fragmentação e degradação das rochas. É, portanto, um processo lento que torna o fosfato mineral disponível para ser absorvido pelas plantas. No entanto, esse processo é responsável pela maior parte do fosfato inorgânico disponível na solução do solo.

Tendo sido absorvido pelas plantas e posteriormente pelos animais o fosfato passa a fazer parte de moléculas e organelas orgânicas complexas já citadas anteriormente (DNA, RNA, ATP, ADP, etc) logo, passa a ser considerado uma fonte de fosfato orgânica. As plantas não conseguem absorver o fósforo diretamente dessa fonte, para isso ocorra, é necessário a remineralização do fosfato, que acontece por meio da ação microbiana de fungos e bactérias no solo, sendo essa, a segunda etapa lenta desse ciclo.

A terceira etapa, considerada a mais lenta e a mais importante de todo esse ciclo, é a formação das reservas naturais de rochas fosfáticas, que pode demorar milhares de anos para ocorrer. Após o fosfato ser lixiviado para ambientes marinhos, ele é precipitado e assim, inicia-se o processo de formação das rochas sedimentares, que por meio da ação dos levantamentos geológicos são trazidas para ambientes terrestres se tornando novamente disponíveis como fontes de fosfato minerais. No Brasil os principais depósitos de fosfato explorados são formados por rochas ígneas, que são oriundas de derramamentos vulcânicos (BRADY, 1979; RAVEN et al., 2007 e UNEP, 2011).

1.5 – Os fertilizantes fosfatados.

O uso intensivo das terras para a produção de alimentos faz com que as reservas de fosfato nos solos se esgotem rapidamente. A forma mais usual de repor esse nutriente ao solo, para que as plantas consigam utilizar sem que haja a abertura de novas terras, é por meio da aplicação dos fertilizantes. (LUCHESE et al., 2002; MANZATTO et al., 2002 e SOUSA e LOBATO 2004)

Em geral, os fertilizantes são produtos naturais ou manufaturados que contém os nutrientes (elementos) necessários para suprir as necessidades das plantas na lavoura, garantindo um crescimento normal e saudável das mesmas (ISHERWOOD, 2000).

O uso de materiais fosfatados para a fertilização de solos é tão antiga que não se pode precisar uma data exata de seu início. Sabe-se que os cartagineses usavam excremento de aves há cerca de 200 anos a.C. e que os incas utilizavam o guano, que também são excrementos acumulados de aves ou morcegos, para a fertilização de solos (OBA e CHAVES, 2004; DIAS e

FERNANDES, 2006; LOUREIRO e MELAMED, 2006; CORDELL et al., 2009; UNEP, 2011; MELILLO, 2012 e ULRICH e FROSSARD, 2014).

No século XIX, a adubação de fosfato era feita principalmente com farinha de osso obtida da moagem dos ossos dos animais abatidos. No entanto, a solubilidade desse material não era satisfatória para garantir o suprimento de fósforo necessário das culturas e como a demanda por alimentos aumentava, a busca por novas fontes desse nutriente se fez necessária.

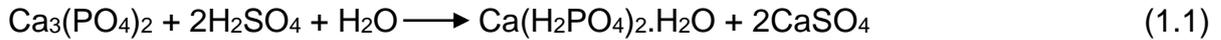
Em 1840, Justus Von Liebig, um renomado químico alemão (MAAR, 2006), descobriu que a adição do ácido sulfúrico à farinha de osso utilizada na fertilização ajudaria na solubilização do material. Portanto, a velocidade de liberação do fósforo seria aumentada. Mais tarde, ele fez o mesmo com outro tipo de matéria prima, o fosfato de rocha, obtendo o mesmo sucesso no aumento da solubilidade do material. Na Inglaterra, John Bennet Lawes colocou em escala industrial as ideias de Liebig. Nascia portanto, o primeiro fertilizante industrializado produzido pelo homem, que foi chamado de superfosfato. Décadas mais tarde, outros fertilizantes fosfatados mais concentrados (superfosfato triplo SFT, fosfato monoamônico MAP e fosfato diamônico DAP) seriam produzidos (FRANK, 1947; LOUREIRO e MELAMED, 2006; LOUREIRO et al., 2008; CORDELL et al., 2009; ASHLEY et al., 2011 e IVELL, 2012).

1.6 – Cadeia produtiva do Superfosfato simples (SFS) e outros.

Atualmente, a principal fonte de fósforo utilizada pela indústria para a fabricação do fertilizante superfosfato simples e outros fertilizantes fosfatados (SFT, MAP e DAP), é a rocha fosfática. Estima-se que a indústria de fertilizantes consuma aproximadamente 90% de toda a rocha fosfática extraída em todo o mundo, o restante (10%) é utilizado para a fabricação do fósforo elementar (NELSON, 1965; LEE, 1999; FAO, 2004; ZAPATA e ROY, 2004 e UNEP, 2011).

Desde a sua invenção, o processo para obtenção do superfosfato simples (SFS) foi modificado basicamente na fonte de fósforo utilizada. Normalmente reage-se a rocha fosfática moída com ácido sulfúrico diluído (60-75%). Essa mistura vai para tanques de solidificação onde permanecem reagindo por um determinado tempo. Após essa etapa, o material de consistência plástica pode, ou ser deixado em processo de cura para secagem e posterior moagem/granulação ou pode ser

diretamente granulado e aí sim ser deixado em processo de cura. Processo esse que pode durar até 30 dias (NELSON, 1965; JACKSON, 1987; UNIDO, 1998 e KAUWENBERGH, 2010). Abaixo estão duas equações que podem resumir a reação química que ocorre para a produção do fertilizante SFS:



Para que esteja dentro das especificações brasileiras (MAPA, 2009), a concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5) no fertilizante SFS deve estar entre 16 e 25%, dependendo da matéria prima e dos processos utilizados na fabricação.

A Figura 1.2 mostra resumidamente o papel da rocha fosfática na cadeia produtiva do SFS, ácido fosfórico e outros fertilizantes fosfatados com maiores concentrações do nutriente, como o monofosfato de amônio (MAP) e difosfato de amônio (DAP) (NELSON, 1965; SINCLAIR et al., 1998; UNIDO, 1998; LUCHESE et al., 2002; MANZATTO et al., 2002; LOUREIRO et al., 2008 e FOSFERTIL, 2014).

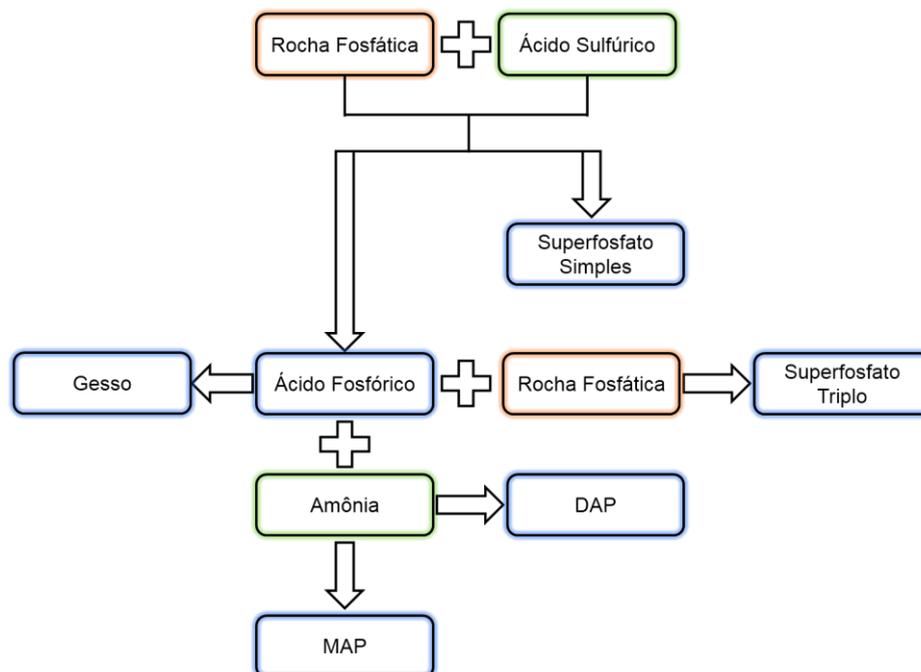


Figura 1.2: Parte da linha de produção dos fertilizantes fosfatados. Em marrom, a matéria prima natural; em verde, a matéria prima acionada e em azul, os produtos obtidos.

1.7 – O consumo da matéria prima.

O fósforo é um recurso que pode ser reciclado na cadeia produtiva de alimentos, dentro dos limites econômicos e técnicos locais. O principal problema, está na matéria prima dos fertilizantes, a rocha fosfática. Ela, da mesma forma que o petróleo, é um recurso não-renovável.

As minas de rocha fosfáticas que hoje são exploradas demoraram milhares de anos para se formar e estão sendo a cada ano mais exigidas para suprir o mercado mundial de fertilizantes (RAVEN et al., 2007 e UNEP, 2011). A Figura 1.3 mostra o panorama do consumo de fósforo no mundo nos últimos 210 anos. Estima-se que as reservas mundiais atuais é de aproximadamente 16 trilhões de toneladas, sendo que Marrocos, China, África do Sul, Estados Unidos e Jordânia possuem juntos, cerca de 85% de toda essa reserva mundial (JOHNSTON, 2000; KAUWENBERGH, 2010 e UNEP, 2011).

Nesse cenário o Brasil ocupa um discreto sétimo lugar em produção de rocha fosfática no mundo. A principal jazida explorada é formada por rocha ígnea e está localizada na cidade de Araxá em Minas Gerais, responsável por mais de 70% da rocha fosfática produzida no país (DIAS e FERNANDES, 2006).

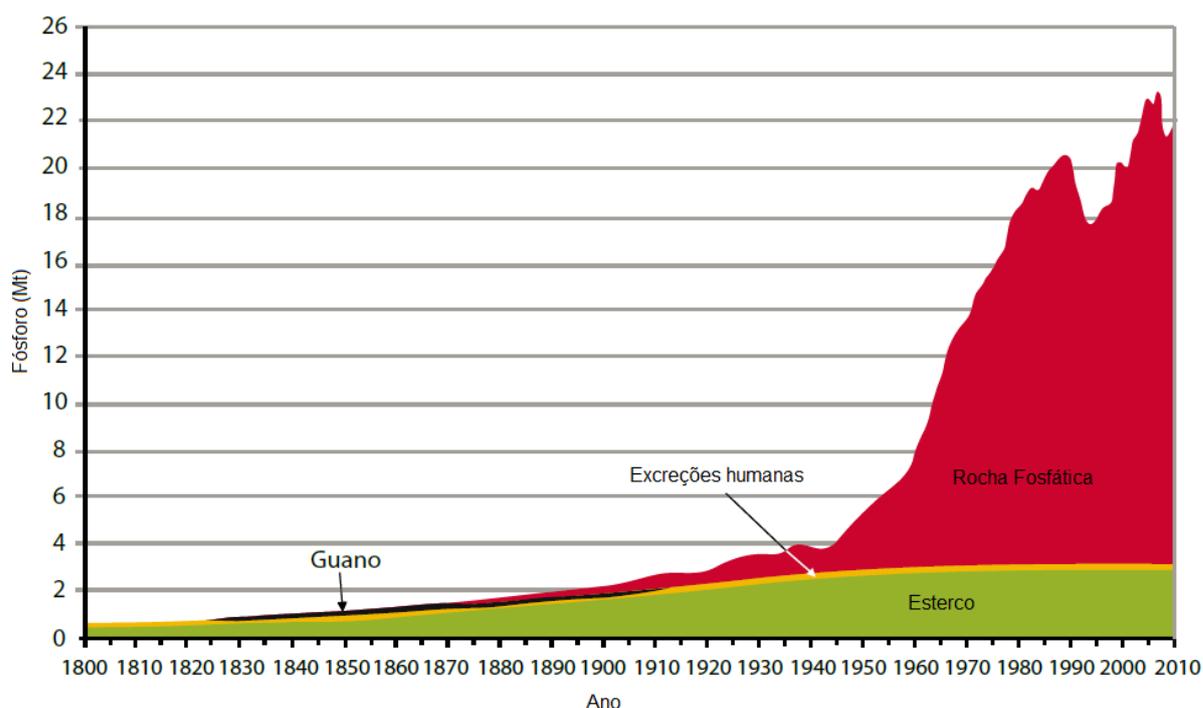


Figura 1.3: Panorama histórico do consumo de fósforo no mundo (adaptado de UNEP, 2011).

A crescente demanda por alimentos, os efeitos climáticos e a redução da abertura de novas áreas tem sido grandes desafios para a agroindústria moderna (ISHERWOOD 2000; ZAPATA e ROY, 2004; GOMES et al, 2005; LOUREIRO e MELAMED 2006; FERREIRA et al, 2008; LOUREIRO et al., 2008). O aumento da produção está intimamente ligado ao uso de fertilizantes nas lavouras. O consumo de fertilizantes fosfatados no mundo cresceu nas últimas décadas, passando de 11 milhões de toneladas em 1960 para mais de 39 milhões no ano de 2010 (IFA, 2011). Se levarmos em consideração o consumo de NPK no mundo, esses números aumentam de 50 milhões de toneladas em 1960 para mais de 175 milhões de toneladas em 2011, podendo chegar a 190 milhões em 2015 (FAO, 2011).

Não se sabe ao certo quando ocorrerá o pico máximo de produção das rochas fosfáticas no mundo (KAUWENBERGH, 2010 e ULRICH e FROSSARD, 2014), ou mesmo quando ocorrerá o esgotamento das reservas. O que é certo, é o aumento na demanda para a produção de alimentos e o consumo dos fertilizantes fosfatados que só fazem aumentar a exploração das reservas de rocha fosfática.

1.8 – O mercado de fertilizantes no Brasil

A Figura 1.4 mostra o impacto da fertilização nas lavouras brasileiras (CONAB, 2014). É fato que, existem outros fatores que culminam com o aumento da produtividade além da fertilização tais como: cultivares mais resistentes, agrotóxicos, maquinário, manejo de cultura dentre outros. Porém, segundo dados da FAO, (2004) entre os anos de 1970 a 2001 houve um aumento da produtividade (dos 16 principais produtos agrícolas produzidos no país) de 3,5x, enquanto o uso de fertilizantes cresceu 4,4x e a área cultivada cresceu apenas 1,5x. Portanto, esses dados confirmam que o aumento da produtividade brasileira de alimentos está diretamente ligado a esse aumento na fertilização do solo.

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos do mundo isso o coloca, também, como o quarto maior mercado consumidor de fertilizantes em todo planeta. Segundo dados do Ministério da Fazenda, em 2010, o país produziu cerca de 9,3 milhões de toneladas de fertilizantes (NPK) porém, as importações passaram de 15 milhões de toneladas (SEAE, 2010). Nitrogênio e potássio respondem por grande parcela das importações (BARROS e SILVA 2008; LOUREIRO et al., 2008 e SEAE, 2010). Já o fósforo, responde por grande parte da produção nacional de

fertilizantes. De acordo com o mesmo documento, em 2007, o Brasil produziu praticamente a metade de todo o fertilizante fosfatado consumido no país (SEAE, 2010).

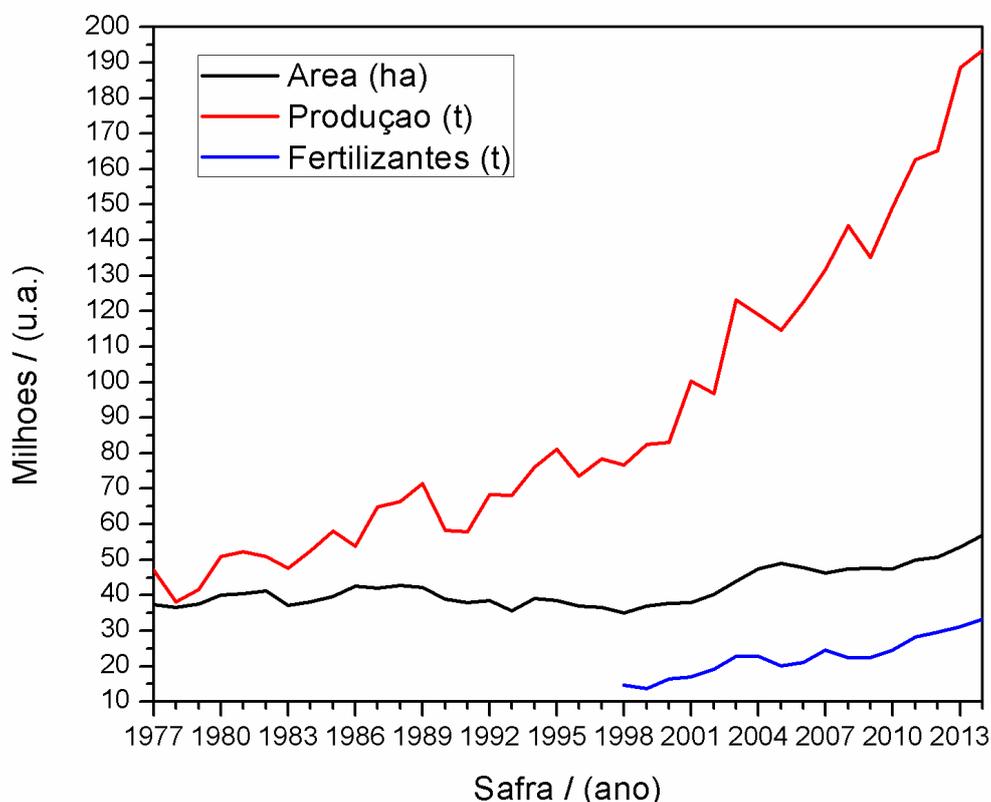


Figura 1.4: Séries históricas de área plantada, produção de grãos (16 principais produtos) e fertilizantes entregues ao consumidor (CONAB, 2014 e 2015). (*) – Dados relacionados ao consumo de fertilizantes anteriores a 1998 não estão disponíveis.

1.9 – Desafios na fertilização de fosfato.

A fertilização de fósforo no Brasil e em outros países tropicais é um desafio para os pesquisadores. Principalmente pelo fato que o modelo de produção dos fertilizantes adotado pelas indústrias implantadas no país, são modelos de produção de fertilizantes voltados para os solos de clima temperados (OBA e CHAVES, 2004). Consequência disso, é que a grande maioria dos fertilizantes fosfatados produzidos e comercializados no país são de elevada solubilidade ou seja, de rápida liberação dos nutrientes (LUCHESE et al, 2002; MANZATTO et al,

2002; ALMEIDA et al, 2003; OBA e CHAVES, 2004; SOUZA et al, 2006; MARTINAZZO et al, 2007 e SANTOS et al, 2008).

Estima-se que de todo o fosfato aplicado nas lavouras, apenas 15 % é de fato aproveitado pelas plantas (OBA e CHAVES, 2004). O restante do fosfato é imobilizado no solo, devido à grande quantidade de argilas existentes nos solos tropicais, formando depósitos inertes de fosfatos (LUCHESE et al, 2002; MANZATTO et al, 2002; OBA e CHAVES, 2004 e SOUSA e LOBATO 2004).

Segundo FRANCHI, citado por OBA e CHAVES (2004), os solos tropicais possuem grande quantidade de argila, predominando a caulinita, possuem uma baixa capacidade de troca iônica, geralmente são solos ácidos, pobres em silício e ricos em ferro e alumínio o que lhe dá grande capacidade de fixação de fósforo no solo.

Atualmente, muitos modelos de fertilizantes de ação controlada estão sendo estudados e testados como alternativas para o melhoramento na eficiência desse tipo de material, principalmente em solos brasileiros (TRENKEL, 2010; PEREIRA et al., 2012; BORTOLIN et al., 2013 e PEREIRA, 2014).

O uso direto de rochas fosfáticas (apatitas) em fertilização de solos também vem sendo estudado nos últimos anos como uma alternativa para diminuição das perdas de fosfato nas lavouras. Porém, a baixa solubilidade dessas rochas fosfáticas acaba por não suprir as necessidades das primeiras culturas, podendo estar disponível somente depois de alguns meses, o que não é nada atrativo para o produtor rural que necessita de alto rendimento da sua lavoura para não ter prejuízos (CHIEN e MENON, 1995; OBA e CHAVES, 2004; ZAPATA e ROY, 2004 e IFA, 2013).

1.10 – A solubilidade segundo a equação de *Ostwald-Freundlich*.

A primeira equação que descreve um mecanismo para a solubilidade de partículas foi proposta por Wilhelm Ostwald no ano de 1900 e corrigida mais tarde por Hebert Freundlich em 1926 (ENÜSTÜN e TURKEVICH, 1960 e RIBEIRO e LEITE, 2009).

Inicialmente consideramos que o potencial químico de um núcleo de uma partícula formada que está em equilíbrio com o meio reacional, terá energia livre de Gibbs descrita como:

$$dG = \mu_0 dn + \sum_i \gamma_i dS_i \quad (1.3)$$

onde, μ_0 é o potencial químico do núcleo, n é o número de mols, γ_i a energia superficial e S_i a área de cada superfície i . Sabendo que $dn = dV/V_m$ (onde V_m é o volume molar) a equação pode ser rearranjada para:

$$\mu = \mu_0 + V_m \sum_i \gamma_i \frac{dS_i}{dV} \quad (1.4)$$

considerando uma partícula de qualquer formato, sua área superficial S_i e seu volume V podem ser descritos por meio de equações genéricas para uma dada dimensão Z característica, sendo assim:

$$\begin{aligned} S_i &= \kappa_i Z^2 \\ V &= \zeta Z^3 \end{aligned} \quad (1.5)$$

onde κ_i e ζ são constantes geométricas. Derivando as expressões em função de Z e aplicando a regra da cadeia teremos:

$$\frac{dS_i/dZ}{dV/dZ} = \frac{dS_i}{dV} = \frac{2S_i}{3V} \quad (1.6)$$

Podemos considerar a energia superficial como sendo uma tensão superficial média. Por questão de simplificação será considerado apenas as contribuições das faces mas sabemos que as arestas e cantos também são importantes. Podemos então rearranjar a expressão como sendo:

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum \gamma_i S_i}{\sum S_i} \quad (1.7)$$

inserimos as expressões (1.7) e (1.6) na equação (1.4) e rearranjamos:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_F \frac{2V_m \bar{\gamma}}{3Z} \quad (1.8)$$

onde α_F é um fator de forma definido por $\sum \kappa_i / \zeta$. Essa equação descreve o potencial químico de um núcleo de qualquer formato no meio reacional.

O potencial químico μ' de uma substância ou produto reacional em solução é:

$$\mu' = \mu_0 + RT \ln a \quad (1.9)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, a é a atividade em solução e μ_0 é o potencial químico padrão em solução. Assumindo que o potencial químico padrão μ_0 da formação do núcleo na equação (1.8) é $\mu_0 = \mu_0 RT \ln a_0$, onde a_0 é a atividade de saturação. Comparamos a condição de equilíbrio para a precipitação $\mu = \mu'$ e rearranjamos a equação teremos:

$$\ln \frac{a}{a_0} = \alpha_F \frac{2V_m \bar{\gamma}}{3ZRT} \quad (1.10)$$

Essa equação é muito importante, pois descreve de forma geral a relação entre a energia de superfície, o potencial químico e o formato da partícula. Considerando uma partícula esférica, $Z = R_p$ e $\alpha_F = 3$, podemos reescrever a equação (1.10) como sendo:

$$R_p = \frac{2V_m \bar{\gamma}}{RT \ln \frac{a}{a_0}} \quad (1.11)$$

A aproximação, nessa equação, da atividade com a concentração $a \approx c$ é usual e comumente aceita. Casos especiais de formação de partículas onde os processos são dependentes da difusão e mobilidade das partículas no meio

reacional podem ser descritos assumindo que a atividade a é igual a solubilidade da partícula formada S_p , e a atividade de saturação a_0 é a solubilidade do sólido em estudo $S_{b,0}$.

$$S_p = S_{b,0} \exp\left(\frac{2V_m \bar{\gamma}}{RT} \frac{1}{R_p}\right) \quad (1.12)$$

Essa relação é conhecida como a equação de *Ostwald-Freundlich*, que descreve a dependência da solubilidade de uma partícula com relação ao seu tamanho ou seja, quanto menor o raio ou tamanho da partícula maior será a sua solubilidade e vice-versa.

1.11 – Ativação mecânica, uma alternativa para aumentar a solubilidade.

Como visto anteriormente, as rochas fosfáticas possuem uma baixa solubilidade principalmente devido a fase fosfática que a constitui. Sabendo desse problema e também de como funciona a solubilidade de partículas de acordo com a equação desenvolvida no item anterior. A ativação mecânica, por meio da moagem das rochas, surge como uma alternativa para aumentar a solubilidade desse material abrindo mão de tratamentos químicos para tal função. Para isso pode-se utilizar moinhos ou atritores que vão diminuir o tamanho das partículas a tamanhos submicrométricos, aumentando assim a área superficial de contato do material, podendo aumentar a sua reatividade com o meio e conseqüentemente aumentar a solubilidade da fase fosfática.

Apesar de menos estudados, os processos físicos de moagem são bastante promissores pois, pela característica de processamento contínuo de muitos sistemas já disponíveis atualmente, podem diminuir o número de operações unitárias na fabricação dos fertilizantes, diminuindo custos e os impactos ambientais.

O ponto comum a todos os moinhos é a utilização de um meio de moagem, que é um outro material (bolas ou cilindros) de maior dureza (alumina, aço, ágata e etc.) que colocados em uma câmara de moagem sob movimento contínuo junto com o material a ser moído. Assim a moagem acontece por meio de choques entre meio de moagem e partícula ou mesmo partícula-partícula, fraturando o

material (LIM et al., 2003; ZAPATA e ROY, 2004; SALAS et al, 2009; ZAHRANI e FATHI 2009; LEE et al, 2010 e HEREDIA et al, 2011).

1.12 – Comentários gerais.

Do exposto, fica clara a importância de estudos que possam levar ao melhor aproveitamento do fosfato aplicado nas lavouras brasileiras, quer seja melhorando os fertilizantes atuais ou mesmo estabelecendo novos modelos de fertilizantes para solos tropicais como por exemplo: a fertilização direta de solos com rochas fosfáticas micronizadas por moinhos, aumentando a sua reatividade, para acelerar a disponibilidade desse nutriente para as plantas a partir dessa fonte que é considerada de baixa solubilidade em comparação com os fertilizantes convencionais. Tendo em vista que o nutriente só será liberado a medida que as partículas de rocha forem sendo solubilizadas no solo, isso ajudará a diminuir as perdas comuns por imobilização dos íons fosfatos no solo. Garantindo assim um suprimento mais constante desse nutriente no solo, ajudando assim o meio ambiente e podendo poupar operações unitárias na indústria de fertilizantes.

Este trabalho é apresentado em três partes que estão relacionadas entre si envolvendo estudos de diferentes fontes de fosfato utilizadas para a fertilização de solos. A primeira, foi o estudo do fertilizante superfosfato simples. Esse estudo foi conduzido para se obter informações acerca do comportamento físico-químico desse material, padronizar os ensaios de moagem, as caracterizações mais importantes e as condições dos ensaios de solubilidade. A segunda parte foi o estudo de uma rocha fosfática natural extraída da mina de *Bayóvar* no deserto de *Sechura* – Peru. Essa rocha já vem sendo comercializada como fosfato reativo para ser utilizada na fertilização convencional porém, não existe muito conhecimento de como é a cinética de liberação do nutriente após processos de ativação mecânica por meio de moagem. A terceira parte foi a síntese de duas fases puras de apatitas minerais, obtendo grupos de amostras com diferentes tamanhos em escala nanométrica para a avaliação de sua solubilidade em comparação com as outras duas fontes de fosfato.

2 – OBJETIVO:

O objetivo desse trabalho foi analisar as principais variáveis determinantes na liberação do macro nutriente fósforo a partir de materiais nanoparticulados, obtidos de síntese laboratorial (hidroxiapatita e fluorapatita) e por meio da moagem de rochas naturais (*Bayóvar*), correlacionando sua liberação ao tamanho das partículas. Pretendeu-se desta forma avaliar se a disponibilização de fósforo é possível a partir de formas mineralógicas conhecidas e disponíveis atualmente e compará-las aos fertilizantes fosfatados comerciais (superfosfato simples).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1 – Ativação mecânica.

3.1.1 – Moagem do Superfosfato Simples (SFS).

O fertilizante superfosfato simples (SFS) é comercializado na forma de grânulos (MAPA, 2009) em função do manejo de campo. Partindo de uma amostra comercial do fertilizante SFS, primeiramente, o material foi seco em uma estufa Fanem® modelo 315 SE a 110 °C por 48 horas, no intuito eliminar a umidade do material e evitar a compactação do mesmo dentro do jarro de moagem durante o processo de micronização em tempos muito longos. Passado o tempo de secagem, o material foi moído em um moinho vibratório Servitech® modelo CT 251 de 1 módulo, com potência de 0,5 cv. Para isso, foi utilizado um jarro de porcelana Chiarotti® com revestimento externo de alumínio, com volume útil total de 300 mL e esferas de alumina de dois diâmetros, 14 e 20 mm. A quantidade de esferas e amostra foram determinadas segundo recomendações do fabricante do moinho. Sendo assim, foram utilizados 60% (180 mL) do volume total do jarro com o meio de moagem (esfera + amostra). O meio de moagem utilizado foi na proporção 60:40%, entre esferas e amostra. Foram utilizadas 76 esferas de 14 mm e 8 esferas de 20 mm com aproximadamente 60 g do fertilizante SFS. Os tempos de moagem foram: 0 (grânulo original); 2,5; 5; 10; 20; 40 e 80 minutos, com base em trabalhos da literatura (LIM et al., 2003 e TÕNSUAADU et al., 2011). Para tempos os tempos de 40 e 80 minutos, foram feitos ciclos de moagem de 20 minutos com intervalos de 10 minutos entre cada ciclo, para evitar o superaquecimento do jarro. A nomenclatura adotada para as 7 amostras de fertilizante obtidas foi: *SFS_tempo*.

3.1.2 – Moagem da Rocha Fosfática Bayóvar (RFB).

A rocha fosfática Bayóvar (RFB) também já vem sendo comercializada porém, em granulometria de pó (MAPA, 2009). Da mesma forma como feito para o fertilizante SFS, a RFB foi seca em estufa Fanem® modelo 315 SE a 110 °C por 48 horas, para eliminar a umidade e evitar a compactação do material dentro do jarro de moagem durante o processo de micronização. A rocha foi micronizada no mesmo

moinho orbital Servitech® modelo CT 251 de 1 módulo, com potência de 0,5 cv, utilizado na moagem do fertilizante SFS. Foi utilizado um jarro de porcelana Chiarotti® com revestimento externo de alumínio, com volume útil total de 1000 mL e esferas de alumina de 14, 20 e 32 mm de diâmetro. O meio de moagem foi composto seguindo as mesmas recomendações utilizadas na moagem do SFS, neste caso 600 mL do volume do jarro para o meio de moagem. A proporção se manteve em 60:40% entre esferas e amostra de rocha. Foram utilizadas 125 esferas de 14 mm, 26 de 20 mm, 4 de 32 mm com aproximadamente 220 g de amostra da RFB. Os tempos de moagem foram de 0 (granulometria original); 2,5; 5; 10; 20; 40; 80 e 160 minutos (LIM et al., 2003 e TÕNSUAADU et al., 2011). Para os tempos de 40, 80 e 160, assim como na moagem do fertilizante SFS, foram feitos ciclos de moagem de 20 minutos com intervalos de 10 minutos entre os ciclos. A nomenclatura adotada para as 8 amostras de rocha obtidas foi: *RFB_tempo*.

3.2 – Apatitas sintéticas.

3.2.1 – Síntese da Hidroxiapatita (Ha).

O procedimento para a obtenção das nanopartículas de hidroxiapatita foi feito por meio da co-precipitação com posterior tratamento hidrotérmico para o crescimento dos cristais. Foram preparadas suspensões baseadas na hidrólise de sais contendo os íons de interesse Ca^{2+} e P^{5-} (ZHANG et al., 2001; SANTOS et al., 2005; LOO et al., 2008; PARTHIBAN et al., 2009 e WANG et al., 2010).

Em um béquer, foram dissolvidos 7,01 g de nitrato de cálcio tetra hidratado, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, (Synth®, 99,0% de pureza) em 50 mL de água deionizada purificada pelo sistema *MilliQ*® da Millipore Corporation® com condutividade de $18.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Após completa dissolução, essa solução foi transferida para um balão de 3 bocas do sistema montado para a síntese, como mostrado na Figura 3.1. A solução foi agitada com auxílio de barra e agitador magnéticos. Ajustou-se o pH da solução para 11 com hidróxido de amônio (NH_4OH) (Synth®, 27% de teor mínimo). Através de uma das bocas do balão borbulhou-se nitrogênio gasoso a fim de garantir uma atmosfera inerte no interior do balão evitando, assim, a formação de fases mineralógicas indesejadas. Em um outro béquer, foram dissolvidos 2,36 g de fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

(J.T.Baker®, 98,8% de pureza) em 50 mL de água *MilliQ*® que, após terminada a dissolução, foi transferida integralmente para uma bureta. Gotejou-se lentamente a solução de fosfato de amônio à solução de nitrato de cálcio e o pH da solução foi monitorado a cada 15 minutos com auxílio de papel indicador (Macherey-Nagel pH-fix 0-14) e corrigido (para pH 11), sempre que necessário, com hidróxido de amônio concentrado. Ao fim do gotejamento, a solução contendo um precipitado de coloração branca foi levada para tratamento hidrotérmico em um reator como mostrado na Figura 3.2. As condições de tratamento escolhidas foram: temperaturas de 50, 80 e 110 °C e tempos de 1, 3, 5 e 7 dias sob pressão autógena, totalizando 12 condições diferentes.

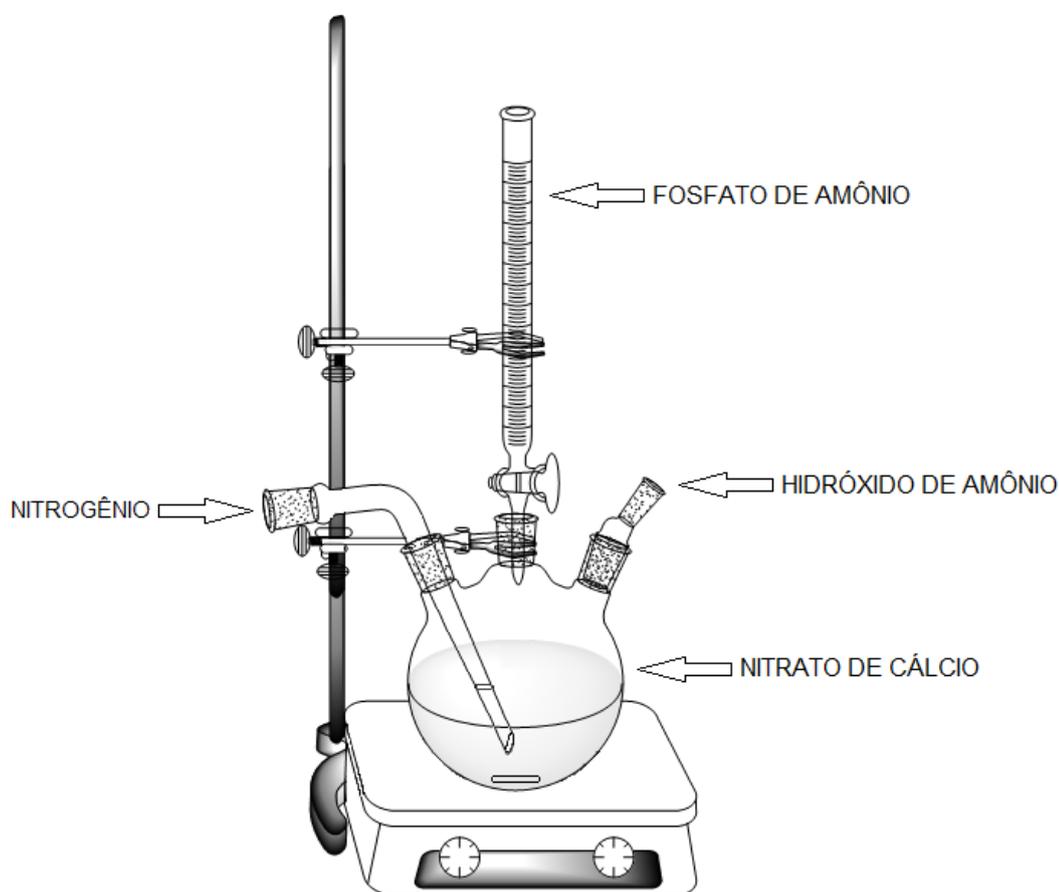


Figura 3.1: Modelo esquemático do sistema utilizado para a síntese da Hidroxiapatita.

Ao fim de cada tratamento hidrotérmico o material foi lavado com água deionizada (*MilliQ*®) várias vezes, até atingir pH constante próximo de 7, em uma centrífuga HANIL® modelo Continent R à temperatura de 25 °C e 12000 rpm de rotação. O material então foi ressuspensionado em acetona pura ((CH₃)₂CO) (Cinética®),

99,5% de pureza) e seco a 100 °C em estufa Fanem® modelo 315 SE por 24 horas. Por fim, o material foi desaglomerado em almofariz e pistilo de ágata e caracterizado.

A nomenclatura adotada para as 12 amostras de hidroxiapatita obtidas foi: *Ha_temperatura_tempo*.



Figura 3.2: Sistema utilizado para o tratamento hidrotérmico das amostras (adaptado de: MENDONÇA, 2014).

3.2.2 – Síntese da Fluorapatita (Fa).

O procedimento para a obtenção das nanopartículas de fluorapatita foi feito com base em trabalhos disponíveis na literatura (CHEN et al., 2006 e ESLAMI et al., 2011). Onde é feita a substituição da hidroxila (OH^-) contida na hidroxiapatita pelo íon fluoreto (F^-). Após essa substituição, é feito o tratamento hidrotérmico para o crescimento dos cristais.

Para a síntese da fluorapatita, foi utilizada a hidroxiapatita sintetizada pela rota padronizada e descrita no item 3.2.1. porém, sem sofrer o tratamento

hidrotérmico. Ela foi lavada, seca e desaglomerada como descrito no item anterior para ser utilizada na síntese. Foram pesados 2,0 g da hidroxiapatita e essa massa foi transferida para um balão de 3 bocas juntamente com 100 mL de água deionizada *MilliQ®*, sob agitação magnética constante e atmosfera inerte de nitrogênio borbulhado na solução como mostrado na Figura 3.3. Gotejou-se ácido nítrico concentrado (HNO_3) (*Quemis®*, 65% de teor mínimo) até completa solubilização da hidroxiapatita (solução límpida) e pH final próximo a 2,5. Em seguida, foi adicionado 0,075 g de fluoreto de amônio (NH_4F) (*Synth®*, 98% de pureza) e deixou-se a solução sob agitação magnética durante 30 minutos. Passado esse tempo, a solução foi alcalinizada com hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH) (*Synth®*, 27% de teor mínimo) até atingir pH próximo a 11. A solução contendo o precipitado branco foi então levada para tratamento hidrotérmico no mesmo reator utilizado para a síntese da hidroxiapatita. As condições de tratamento hidrotérmico foram as mesmas utilizadas na síntese da Ha, temperaturas de 50, 80 e 110 °C e tempos de 1, 3, 5 e 7 dias, totalizando 12 condições diferentes.

A nomenclatura adotada para as 12 amostras de fluorapatita obtidas foi: *Fa_temperatura_tempo*.

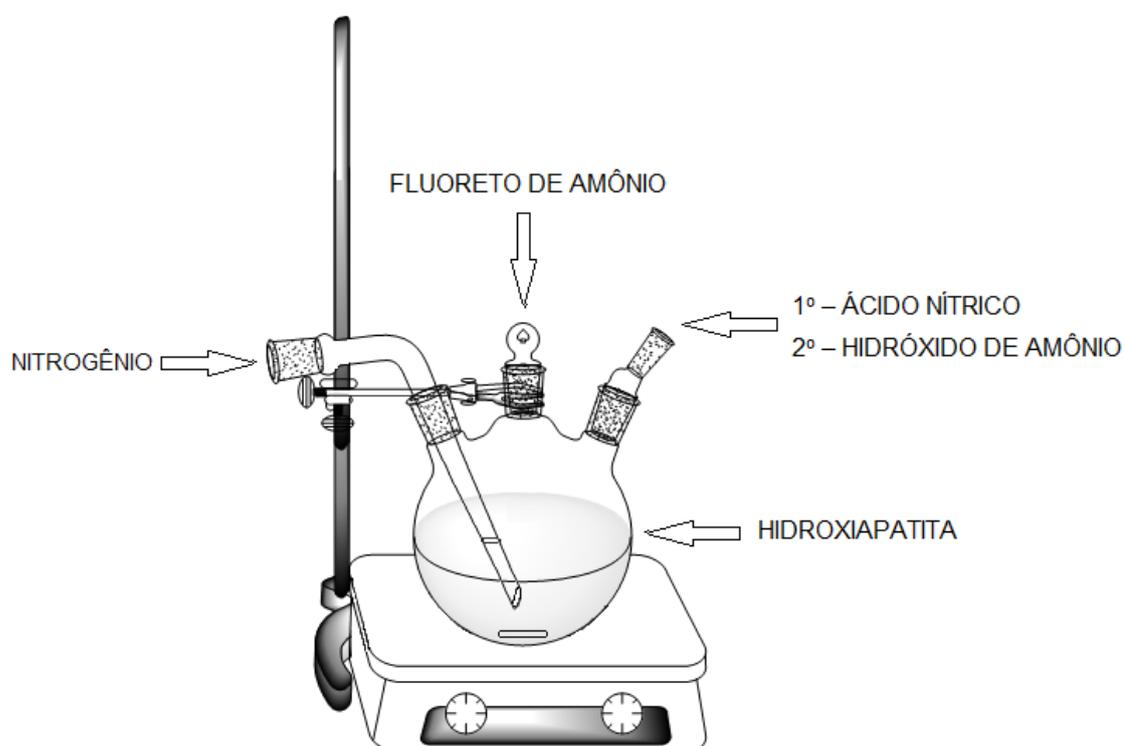


Figura 3.3: Modelo esquemático do sistema utilizado para a síntese da Fluorapatita.

3.3 – Ensaio de caracterização.

3.3.1 – Difração de raios X (DRX).

A análise por difratometria de raios X foi aplicada em todas as amostras do projeto para a identificação das fases mineralógicas do fertilizante SFS e da RFB e para a confirmação das duas fases mineralógicas (Hidroxiapatita e Fluorapatita) das amostras sintetizadas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Técnicas Nucleares da Embrapa – Instrumentação, por meio do método do pó, em um Difrátometro Shimadzu® modelo LabX XDR-6000, operado com radiação Cu- α de $\lambda = 1.54056$ Å, tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, com velocidade de leitura contínua de 2 °(2 θ) min⁻¹ de 5 a 55 °(2 θ). O software utilizado para a identificação das fases foi o *Match!* e a biblioteca padrão utilizada foi a Power Diffraction File 2 (PDF2).

O aprofundamento sobre a técnica, instrumentação e operação podem ser encontrados em livros dedicados a esse assunto (CULLITY e STOCK, 2001).

3.3.2 – Análise de Área superficial específica.

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi aplicada em todas as amostras a fim de se obter o valor da área superficial específica de cada amostra do projeto.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais Nanoestruturados da Embrapa – Instrumentação, em um equipamento da Micromeritics Corporation® modelo ASAP 2020.

As amostras foram previamente secas em estufa Fanem® modelo 315 SE a 110 °C por 24 horas. Primeiramente pesou-se o tubo porta amostra específico do equipamento vazio e registrou-se o valor. Em seguida foram pesadas aproximadamente 100 mg da amostra a ser analisada que foi completamente transferida para o tubo porta amostra. Conectou-se esse tubo a unidade de pré-análise do equipamento, onde foi feito o tratamento de desgaseificação da amostra sob vácuo de duas etapas: a primeira, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até atingir 100 °C e uma taxa de evacuação de 1,5 mmHg s⁻¹ até atingir no mínimo 20 μ mHg, permanecendo nessas condições por uma hora. A segunda etapa,

também possui uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob as mesmas condições de evacuação, permanecendo nessas condições por no mínimo 3 horas. Terminado esse processo, pesou-se novamente o tubo porta amostra contendo a amostra tratada e registrou-se o valor (a diferença entre a massa do tubo vazio e a massa do tubo após o tratamento de desgaseificação é a massa da amostra utilizada para calcular a área). Transferiu-se o tubo para a unidade de análise onde foi injetado nitrogênio gasoso em seu interior e o mesmo é imerso em nitrogênio líquido, dessa forma o nitrogênio em seu interior se liquefaz ocorrendo o recobrimento da amostra. A leitura foi feita a pressões relativas (P/P_0) predeterminadas pelo software (0.0500, 0.1125, 0.1750, 0.2375 e 0.3000) e o valor da área específica foi determinado por meio da isoterma de B.E.T., que descreve a adsorção em multicamadas (ATKINS e PAULA, 2008).

3.3.3 – Termogravimetria (TGA).

A análise termogravimétrica foi aplicada em todas as amostras do projeto para se observar mudanças em propriedades físicas e químicas que a amostra pode sofrer quando submetida a uma variação de temperatura controlada.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Embrapa – Instrumentação em um equipamento TA-Instruments® modelo TGA-Q500. Pesou-se entre 10 e 15 mg de amostra e a transferiu para um porta amostra (cadinho) de alumina. As condições do ensaio foram: rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (limite do equipamento) sob atmosfera oxidante de ar sintético com fluxo de 60 mL min^{-1} . Detalhes aprofundados da técnica, instrumentação e operação podem ser obtidos em livros textos dedicados a tal assunto. (RAMACHANDRAN et al., 2002 e CANEVALORO Jr, 2004).

3.3.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A calorimetria exploratória diferencial foi aplicada somente nas amostras moídas do fertilizante SFS com o intuito de se observar a desidratação das fases constituintes do material.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da EMBRAPA – Instrumentação em um equipamento TA-Instruments® modelo DSC-

Q100. A amostra seca foi colocada em um porta amostra (cápsula) convencional de alumínio e as condições do ensaio foram: temperatura de equilíbrio de 25 °C, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 400 °C (limite do equipamento) sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 40 mL min⁻¹. Mais detalhes sobre técnica, instrumentação e operação podem ser obtidos em livros textos dedicados ao assunto (RAMACHANDRAN et al., 2002 e CANEVALORO Jr, 2004).

3.3.5 – Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).

A análise de FT-IR foi aplicada somente no fertilizante SFS com o intuito de se observar possíveis ligações entre as fases constituintes do material. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Físico-Química da EMBRAPA – Instrumentação em um equipamento Perkin-Elmer® modelo Paragon Spectrum 1000. Em um almofariz de ágata, a amostra foi misturada com brometo de potássio (KBr) na concentração de 0,5% em massa. Após a homogeneização, 100 mg do material foram transferidos para um pastilhador e prensado a 5 toneladas por 2 minutos. As pastilhas obtidas foram secas em estufa Fanem® modelo 315 SE a 110 °C por 24 horas antes de serem analisadas. As condições de ensaio foram: varredura contínua da absorvância, com variação do comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. Mais detalhes sobre a técnica, instrumentação e operação podem ser obtidos em livros textos dedicados a tal assunto (NAKAMOTO, 1986 e SILVERSTEIN et al, 2005).

3.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura foi aplicada em todas as amostras do projeto, com o intuito de observar de forma direta a morfologia das partículas antes e após os processos de moagem e também das partículas obtidas por meio das sínteses.

As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Físico-Química da Embrapa – Instrumentação. Para as amostras sintéticas e as do fertilizante foi utilizado o microscópio JEOL® modelo JSM – 6701F (SEM-FEG) e para as amostras da rocha foi utilizado o microscópio JEOL® modelo JSM – 6510 (MEV-EDX). Sobre o porta amostra (*stub*) foi aplicado uma fina camada de tinta

carbono e após a secagem a amostra foi pressionada contra essa fina camada de tinta carbono e o excesso de amostra foi retirado com auxílio de um soprador de ar feito de borracha. O *stub* é então deixado em dessecador até ser analisado. Detalhamentos sobre a técnica são encontrados em livros textos dedicados ao assunto (GOLDSTEIN et al., 2003).

3.4 – Ensaio de solubilidade.

A fim de comprovar a efetividade da moagem na cinética de solubilidade das partículas, foram feitos testes de solubilidade para cada amostra. Primeiramente foi feito um experimento baseado em TOMASZEWSKA e JAROSIEWICZ, (2002) e modificado por PEREIRA et al. (2012). Então, foi montado um sistema como o descrito na Figura 3.4, em que uma quantidade de amostra é alocada dentro de um béquer de 10 mL e imerso em um béquer de 250 mL contendo água deionizada *MilliQ*®, tampa-se o sistema com um filme de PVC para evitar a perda por evaporação e coloca-se o sistema sobre um agitador magnético, agitando a solução lentamente, somente para homogeneizar a solução sem que ocorra a solubilização da amostra pela ação mecânica da barra magnética. Desta forma, espera-se que a solubilização ocorra apenas de forma difusional.

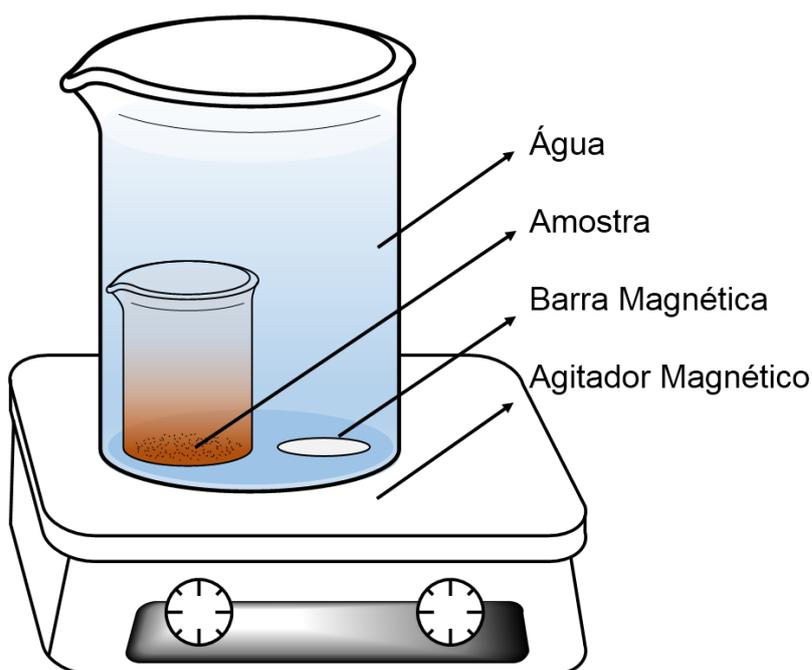


Figura 3.4: Sistema de solubilização testado com capacidade para uma amostra.

O sistema descrito na Figura 3.4 foi adotado apenas para a solubilização das amostras do fertilizante SFS. As alíquotas foram retiradas diariamente, durante o período de 0 a 7 dias e foram analisadas em triplicatas.

O experimento para verificar a solubilidade das amostras de rocha fosfática (8 amostras) e das fases sintéticas (12 de hidroxiapatita e 12 de fluorapatita) foram executados outra maneira pois, a solubilidade em água dessa nova gama de amostras é muito baixa ($k_{psHa} \approx 1,0 \times 10^{-58}$ e $k_{psFa} 1,0 \times 10^{-64}$) (McCANN, 1968; McDOWELL et al., 1977; BELL et al., 1978; KAUFMAN e KLEINBERG, 1979; SPRINKLE, 1989; CHEN et al., 2004; PAN e DARVELL, 2007; RECILLAS et al., 2012 e BARBOSA et al., 2014). Sendo assim, optou-se por fazer esse experimento utilizando como solvente uma solução de ácido cítrico 2% em massa (LIM et al., 2003; ZAPATA e ROY, 2004; MAPA, 2009 e TÕNSUAADU et al., 2011).

O experimento foi montado sem agitação (estático) em tubos do tipo *falcon* de 15 mL, contendo 10 mL da solução de ácido cítrico a 2% em massa, esterilizados por autoclave (para evitar a proliferação de microorganismos) e fechados com tampa. Após a esterilização, em cada tubo foi adicionado aproximadamente 20 ± 1 mg de cada amostra e foram colocados em grades para tubos de ensaio dentro de uma estufa ventilada a 40 °C para o controle de temperatura como mostrado na Figura 3.5.



Figura 3.5: Experimento de solubilidade em execução dentro da estufa.

Tanto para as amostras de rocha quanto para as amostras sintéticas, cada tubo montado equivaleu a um ponto na curva de solubilidade e o experimento foi feito em duplicada.

Para as amostras da RFB foram feitas solubilizações de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25 e 30 dias, totalizando, um conjunto de 17 tubos *falcon* (pontos por curva) para cada uma das 8 amostras. Para as amostras sintéticas os tempos foram de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 20, 30 e 40 dias, totalizando, um conjunto de 12 tubos *falcon* (pontos por curva) para cada uma das 12 amostras de hidroxiapatita e 12 amostras de fluorapatita.

Cada tubo retirado da estufa foi homogeneizado e centrifugado em centrífuga HANIL® modelo Continent R à temperatura de 25 °C e 10000 rpm de rotação para a retirada das alíquotas de análise. Cada alíquota foi analisada em triplicata para a determinação dos teores de fósforo liberados.

3.5 – Determinações de fósforo.

3.5.1 – Fluorescência de raios X.

A determinação dos teores totais de fosfato do fertilizante (SFS) e da rocha fosfática (RFB) por meio da técnica de fluorescência de raios X foram feitas junto a SGS Geosol Laboratórios Ltda, com certificação ISO 9001 e 14001. Segundo informações do laboratório, a amostra foi seca a 105 °C, homogeneizada e quarteada, pulverizada em moinho de aço 95% 150 mesh e fundida com tetraborato de lítio a 1000 °C antes de ser analisada. Foram determinados os dez principais óxidos comumente encontrados em minerais.

3.5.2 – Método colorimétrico.

A determinação de fosfato pelo método colorimétrico foi utilizado tanto para a determinação do fosfato total (por meio da digestão da amostra) como do fosfato solubilizado nos experimentos de solubilidade. Esta técnica consiste em complexar o íon fosfato com o molibdato de amônio em solução ácida para formar o ácido fosfomolibdico, o qual sofre redução por ação do ácido ascórbico e do

tartarato de antimônio e potássio, formando um complexo de azul (PAI e YANG, 1990 e DRUMMOND E MAHER, 1995).

Para essa determinação foram utilizadas as seguintes soluções estoque:

- Solução padrão de fósforo 1000 ppm (SpecSol® 998 ± 4 ppm) para a construção da curva analítica.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 4,7 mol L⁻¹ (Êxodo Científica®, 98,8% de pureza).
- Solução de molibdato de amônio 0,8 mol L⁻¹ ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) (Synth, 81-83% de pureza).
- Tartarato de antimônio e potássio trihidratado 0,05 mol L⁻¹ (C₈H₄K₂O₁₂Sb₂.3H₂O) (Synth®, 99,0% de pureza)
- Ácido cítrico 0,12 mol L⁻¹ (C₆H₈O₇) (Cinética®, 99,5% de pureza).

Para a determinação dos teores totais de fósforo do fertilizante e da rocha fosfática foi necessária a abertura das amostras. Para isso foram pesados 1,0 g da amostra e transferiu-se toda a massa para um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 30 mL de ácido nítrico concentrado (Quemis®, 65% de teor mínimo) e 5 mL de ácido clorídrico concentrado (Êxodo Científica®, 36,5 a 38% de teor mínimo). Colocou-se um funil de vidro na boca do erlenmeyer e sobre uma chapa de aquecimento, aqueceu-se a solução cuidando para que houvesse a ebulição da mesma. Após cessar o desprendimento de vapores castanhos e o clareamento da solução (límpida) adicionou-se 50 mL de água deionizada *MilliQ*® e ferveu-se a solução durante 5 minutos. A solução foi então esfriada e transferiu-se todo o volume para um balão volumétrico de 250 mL, completou-se o volume até o menisco com água deionizada *MilliQ*®. Por fim, a solução foi filtrada e uma parcela do volume filtrado foi separada para a análise.

No momento da análise, a partir das soluções estoque, preparou-se a solução mista contendo 100 mL da solução de ácido sulfúrico, 22 mL da solução de molibdato de amônio e 2,4 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio. Preparou-se também uma solução 0,4 mol L⁻¹ de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) (Synth®, 99,0% de pureza), o suficiente para o número de amostras a ser analisada no dia.

A curva analítica foi preparada diluindo a solução padrão de fósforo em balões volumétricos de 100 mL e as concentrações finais utilizadas foram: 0 (branco); 0,5; 2,5 e 5 ppm (ou mg L⁻¹) de fósforo.

Tendo todas as soluções preparadas, a rotina de análise foi feita da seguinte forma: com o auxílio de micropipetas Eppendorf® *Research Plus*, em um tubo de ensaio foi adicionado 5mL da solução de trabalho (água deionizada para o branco ou as soluções padrão da curva analítica ou as amostras a serem analisadas), 0,2 mL da solução de ácido cítrico 0,12 mol L⁻¹, 2 mL da solução de ácido ascórbico 0,4 mol L⁻¹ e 2 mL da solução mista preparada, homogeneiza-se a solução e colocou-se o tubo de ensaio em um banho termostatizado a 50 °C por 15 minutos. Passado esse tempo, a leitura da absorbância foi feita em um espectrômetro UV-Vis FEMTO ® modelo 700 plus com comprimento de onda fixado em 880 nm. Tendo os valores obtidos para da curva padrão, foi feita uma regressão linear e com a equação obtida por essa curva foram calculadas as concentrações de fosfato em cada amostra.

3.6 – Parâmetros da cinética de liberação:

A fim de avaliar a variação da constante cinética de solubilização do nutriente fósforo de todas as amostras obtidas por moagem e também as sintetizadas, foram calculados os parâmetros cinéticos de duas formas: a primeira, foi assumindo que a cinética de liberação do nutriente fósforo é uma reação de segunda ordem e sua lei de velocidade v é proporcional a concentração molar do reagente A multiplicada pela concentração molar do reagente B , sendo assim:

$$v = k[A][B] \quad (3.1)$$

Onde, k é a constante de velocidade da reação. Considerando que a concentração do solvente $[A]$ (água ou solução de ácido cítrico) é infinitamente maior que a concentração do soluto $[B]$ (amostra), sua variação com o tempo pode ser considerada constante, ou seja:

$$\frac{d[A]}{dt} \approx 0 \quad (3.2)$$

Com isso, podemos aproximar a $[A]$ como sendo igual a concentração inicial $[A]_0$ e englobá-la em uma nova constante de velocidade k' :

$$k' = k[A]_0 \quad (3.3)$$

Assim, substituindo (3.3) em (3.1) teremos uma lei de velocidade de **pseudoprimeira** ordem (ATKINS e PAULA, 2008):

$$v = k[A][B] = k'[B] \quad (3.4)$$

Reescrevemos a equação (3.4) em função da variação da concentração de B no tempo na forma diferencial:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k'[B] \quad (3.5)$$

Integrando a lei de velocidade (3.5) teremos:

$$\begin{aligned} \int_{[B]_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} &= -k' \int_0^t dt \\ \ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right) &= -k't \\ [B] &= [B]_0 e^{-k't} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Por fim, podemos considerar que a concentração de $[B]$ em um determinado tempo t é igual a concentração inicial de $[B]_0$ menos a concentração de produto formado ou seja, $[B] = [B]_0 - [Produto]$ e reescrever a equação (3.6) na forma:

$$[Produto] = [B]_0(1 - e^{-k't}) \quad (3.7)$$

Uma típica curva exponencial em que no tempo zero a quantidade de produto ou, nesse caso, a quantidade do nutriente liberado é zero e no tempo infinito

a quantidade liberada é total ou seja, 100% do nutriente inicialmente posto no meio foi liberado.

A segunda forma utilizada para avaliar a solubilidade foi de acordo com o modelo proposto por RITGER e PEPPAS (1987a), modelo esse que é amplamente utilizado para descrição de sistemas de liberação controlada (fármacos ou nutrientes) (BORTOLIN et al., 2013) e intumescimento (polímeros e hidrogéis) (AOUADA et al., 2009 e BORTOLIN et al., 2012). Essa equação descreve a difusão Fickiana em um filme fino onde até 60% do material liberado pode ser caracterizado por uma constante k multiplicada pelo tempo t elevado a um fator pré-exponencial n como descrito pela equação (3.8).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (3.8)$$

Onde, (M_t) é a quantidade liberada no tempo t , (M_∞) a quantidade no equilíbrio, ou seja, nutriente 100% liberado, (k) é a constante cinética que agrega as características da amostra e as condições do experimento e (n) é o fator pré-exponencial que descreve qual o tipo de mecanismo de transporte que está ocorrendo.

Se $n = 0,5$ a difusão é considerada *Fickiana*, ou seja, considera-se que o comportamento de liberação aproxima-se da difusão simples do composto medido, a partir da matriz para o meio. Se $n > 0,5$ a difusão é *anômala*, ou seja, a matriz de liberação influencia de forma dependente do tempo na liberação. Esse é o caso mais comum para polímeros que sofrem expansão durante o período de intumescimento e fases que sofrem eventos de reprecipitação concorrente ou reações com o meio durante este período (RITGER e PEPPAS, 1987a; RITGER e PEPPAS, 1987b e PEPPAS e SHALIN, 1989). Para os cálculos de n e k se faz necessário construir gráficos com o logaritmo da concentração liberada versus o logaritmo do tempo. Desta forma, o fator pré-exponencial n passa a ser o coeficiente angular e a constante cinética k , o coeficiente linear da reta obtida como mostra a equação 3.9.

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (3.9)$$

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 – Caracterização do fertilizante Superfosfato simples (SFS).

A Figura 4.1 mostra uma fotografia onde se pode observar como ficaram as amostras antes e após o processo de moagem. A olho nu, foi possível observar a diminuição do tamanho das partículas até o tempo de 10 minutos de moagem, acima desse tempo, não foi possível a diferenciação entre as amostras.



Figura 4.1: Amostras do fertilizante SFS antes e após o processo de moagem.

A Figura 4.2 mostra o padrão de difração de raios X obtido para esse fertilizante. As principais fases identificadas foram: o gesso ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) de acordo com as fichas padrão de difração PDF2 #01-089-1445 (hidratada) e #00-006-0226 (anidra) e duas fases de fosfato de cálcio correspondendo ao dihidrogênio fosfato de cálcio (também conhecido como fosfato bicálcico) ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de acordo com a ficha padrão PDF2 #00-009-0347 e ácido fosfórico (H_3PO_4) com a ficha padrão PDF2 #01-083-0688. Esta análise confirma as fases previstas como produtos da reação química para a fabricação desse fertilizante, como mostrado nas equações químicas (1.1 e 1.2). Por se tratar de matéria prima oriunda da natureza foram observados picos de outras fases minoritárias porém, não puderam ser identificados.

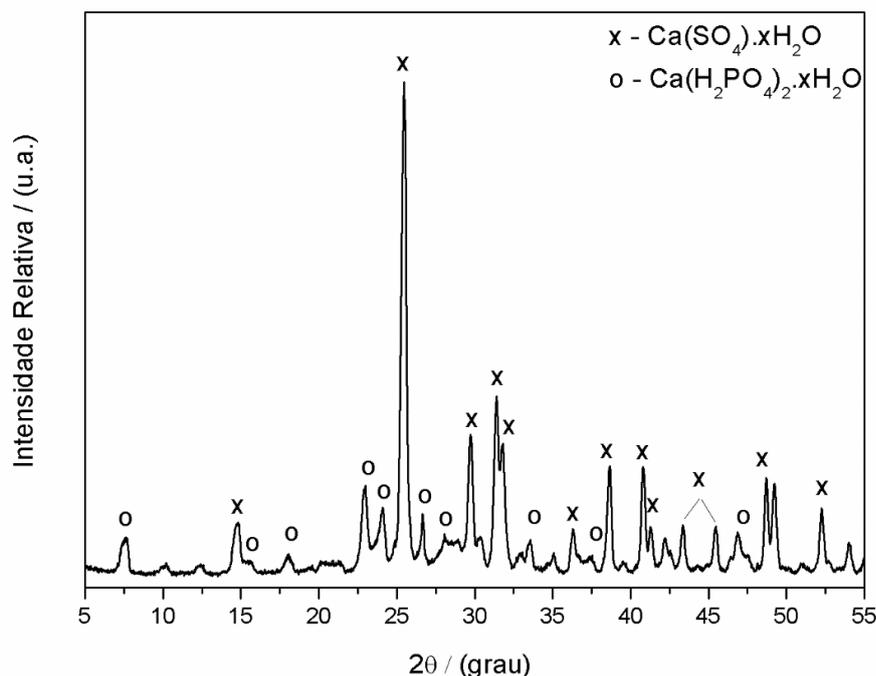


Figura 4.2: Padrão de difração de raios X obtido para o fertilizante SFS.

A Tabela 4.1, mostra os resultados da análise química por fluorescência de raios X dos 10 principais óxidos encontrados em minerais. Sabe-se que a concentração final de fosfato no fertilizante pode variar devido a processos de fabricação e principalmente devido a concentração de fósforo da rocha fosfática (matéria prima) utilizada na fabricação desse material. De acordo com dados da literatura (NELSON, 1965; SINCLAIR et al., 1998; UNIDO, 1998; LOUREIRO et al., 2008 e MAPA 2009), para estar dentro das normas, o fertilizante deve ter entre 7 e 10% de fósforo ou entre 16 a 23% de pentóxido de fósforo (P_2O_5) em sua composição final. Sendo assim, os valores obtidos nesta análise demonstram que o fertilizante está dentro das normas para sua comercialização. Cabe salientar que a elevada perda na ignição está relacionada principalmente com a quantidade de fase hidratada encontrada nesse material. Outro fator a se levar em consideração é que, por ser um produto que possui uma matéria prima oriunda da natureza, o fertilizante SFS pode possuir outros constituintes (fases minoritárias) que não estão entre os 10 óxidos analisados nessa técnica.

Foi feita também a análise de fósforo total por meio da técnica colorimétrica em espectrômetro UV-Vis. O valor obtido foi de $9,71 \pm 0,20\%$ de fósforo

ou $22.24 \pm 0,47\%$ de P_2O_5 . Esse resultado também mostrou que o fertilizante está dentro das especificações técnicas.

Tabela 4.1: Óxidos determinados por fluorescência de raios X do fertilizante SFS.

Óxidos determinados	% em massa
SiO ₂	1,48
Al ₂ O ₃	0,21
Fe ₂ O ₃	1,3
CaO	28,2
MgO	0,67
TiO ₂	0,23
P ₂ O ₅	23,24
Na ₂ O	<0,1
K ₂ O	0,29
MnO	0,05
Perda na ignição	34,6
Total determinado	90,37

Utilizando os valores determinados pela fluorescência de raios X, podemos fazer uma análise mineralógica e prever aproximadamente quais são as porcentagens das massas que cada fase mineralógica representa dentro do fertilizante.

Assumindo que todo o fósforo ($P_2O_5 = 23,24\% \approx 10,15\%$ de $P_{\text{elementar}}$) contido no fertilizante SFS provém única e exclusivamente da fase prevista nas equações (1.1 e 1.2) e, identificada por meio da difração de raios X, o dihidrogênio fosfato de cálcio ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, 252 g/mol), teremos que, a fração molar de cálcio (X_{Ca}) é dada por:

$$X_{Ca} = (40/252) \approx 0,159$$

A fração do fósforo (X_P) é:

$$X_P = (62/252) \approx 0,246$$

E a fração das moléculas de água (X_{H_2O}) é:

$$X_{H_2O} = (54/270) \approx 0,214$$

Fazendo a razão (R_{CaP}) entre as duas frações molares, teremos a relação molar entre cálcio e fósforo:

$$R_{CaP} = (X_{Ca}/X_P) \approx 0,646$$

Tendo o valor de fósforo ($P_{elementar}$) e com a razão entre as frações molares calculada no passo anterior calculamos a quantidade de cálcio que provém dessa fase:

$$X_{Ca}/X_P \approx 0,646$$

$$X_{Ca}/10,15\% \approx 0,646$$

$$X_{Ca} \approx 0,646 \times 10,15\%$$

$$X_{Ca} \approx 6,56\%$$

Transformando essa valor para óxido de cálcio teremos:

$$CaO_{fosfato} \approx (6,56 \times 56)/40$$

$$CaO_{fosfato} \approx 9,18\%$$

Calculamos também a porcentagem em massa que corresponde as moléculas de água dessa fase:

Fazendo a razão (R_{H_2OP}) entre as duas frações molares, teremos a relação molar entre cálcio e fósforo:

$$R_{CaP} = (X_{H_2O}/X_P) \approx 0,870$$

Da mesma forma que foi calculado para o cálcio, calculamos com base no $P_{elementar}$ a porcentagem de moléculas d'água que contribui para a fase fosfática:

$$X_{H_2O}/X_P \approx 0,870$$

$$X_{H_2O}/10,15\% \approx 0,870$$

$$X_{H_2O} \approx 0,870 \times 10,15\%$$

$$X_{H_2O} \approx 8,83\%$$

Portanto, se somarmos a quantidade de óxido de cálcio que provém da fase fosfática ($\text{CaO}_{\text{fosfato}}$) com a quantidade de fosfato total (P_2O_5) e a de água, determinamos a porcentagem aproximada que a fase fosfática representa dentro do fertilizante, sendo assim:

$$\%_{\text{faseP}} \approx \text{CaO}_{\text{fosfato}} + \text{P}_2\text{O}_5 + X_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9,18 + 23,24 + 8,83 \approx \mathbf{41,25\%}$$

Restando aproximadamente $\approx 58,75\%$ que é constituída em grande parte por gesso e outras fases minoritárias não determinadas pelas técnicas utilizadas nesse estudo.

Portando, o fertilizante SFS possui em sua composição uma quantidade de gesso considerável ($\approx 3/5$ em massa) que além de servir como fonte de enxofre para as plantas, também tem papel de moldante dos grânulos e carreador da fase fosfática.

A Figura 4.3 mostra as micrografias feitas das amostras do fertilizante SFS. Podemos observar que a cada aumento no tempo de moagem houve diminuição no tamanho de partículas. Observa-se que a moagem foi eficaz em tempos menores uma vez que ocorreu a fragmentação das partículas, nesse caso, partículas com tamanho submícron já aparecem na amostra com apenas 2,5 minutos de moagem (*SFS_2,5min*), também podemos observar a formação de agregados de partículas com o aumento do tempo de moagem.

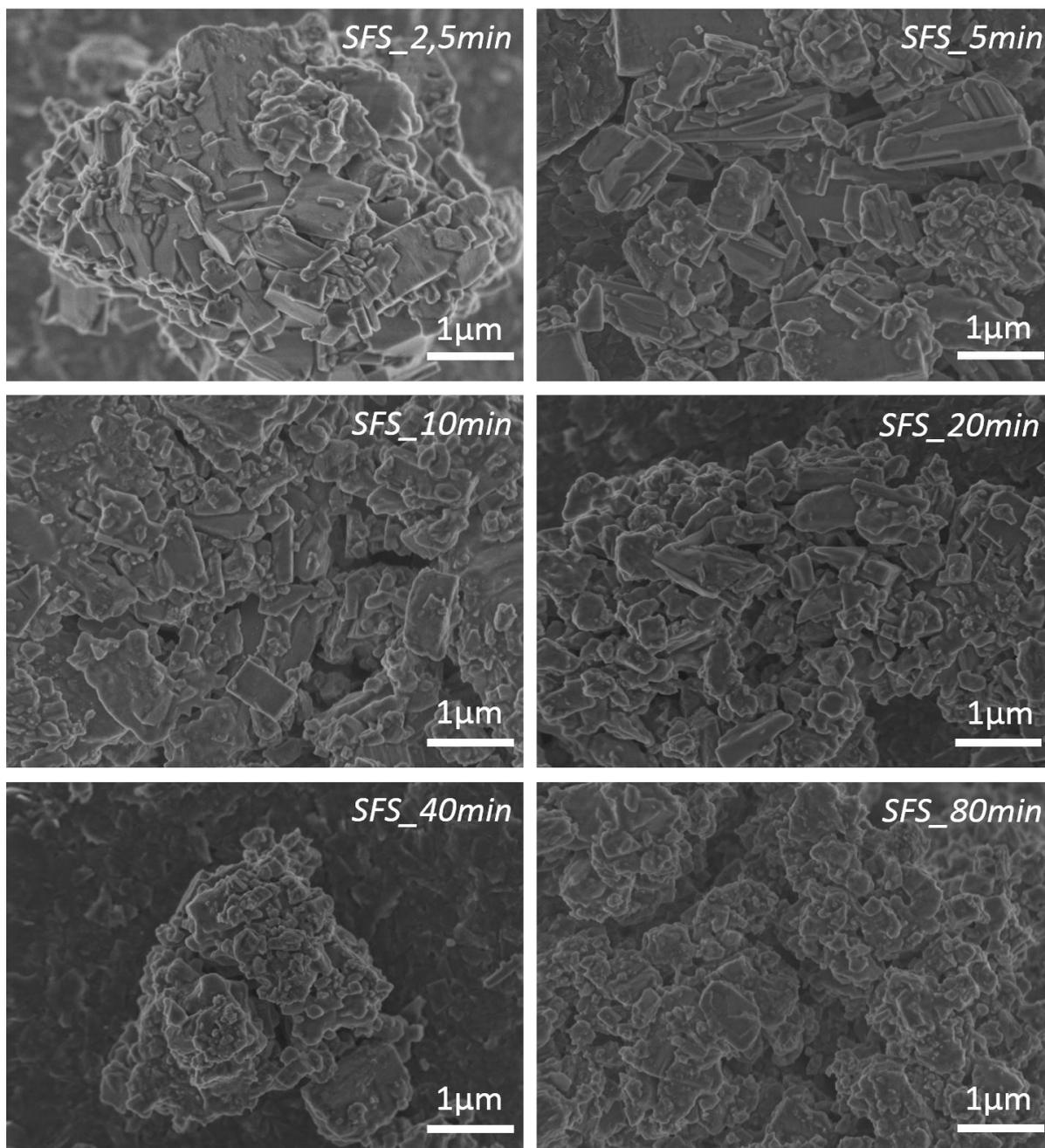


Figura 4.3: Imagens de MEV das amostras moídas do fertilizante SFS.

A análise de área superficial específica por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio mostradas na Figura 4.4 mostra o aumento relativo nos valores da área superficial com o aumento do tempo de moagem, o que confirma as conclusões tiradas das micrografias. Estudos anteriores com moinhos (LIM et al., 2003 e TÔNSUAADU et al., 2011), mostraram que para cada sistema montado (moinho e meio de moagem), existe um tempo ótimo para a eficiência da moagem, ou seja, existe um tempo máximo em que ocorrerá a maior diminuição do tamanho das partículas e conseqüentemente a sua área superficial específica será maior.

Passado o ponto de máxima eficiência, a continuidade da moagem pode levar formação de aglomerados, devido a compactação do material dentro do jarro de moagem, que compromete a superfície disponível para a adsorção refletindo diretamente nos valores totais da área superficial específica. A partir da Figura 4.4, é possível prever ainda que o sistema montado não atingiu a sua máxima performance na eficiência de moagem para esse material, pois os valores de área superficial no gráfico continuam a aumentar com o tempo de moagem. Um fator que limitou esse tempo foi o fato do sistema de moagem não possuir um sistema de arrefecimento do meio de moagem, sendo assim, para evitar o superaquecimento da amostra e possíveis modificações químicas devido ao aumento da temperatura o tempo de moagem para esse material ficou limitado em 80 minutos.

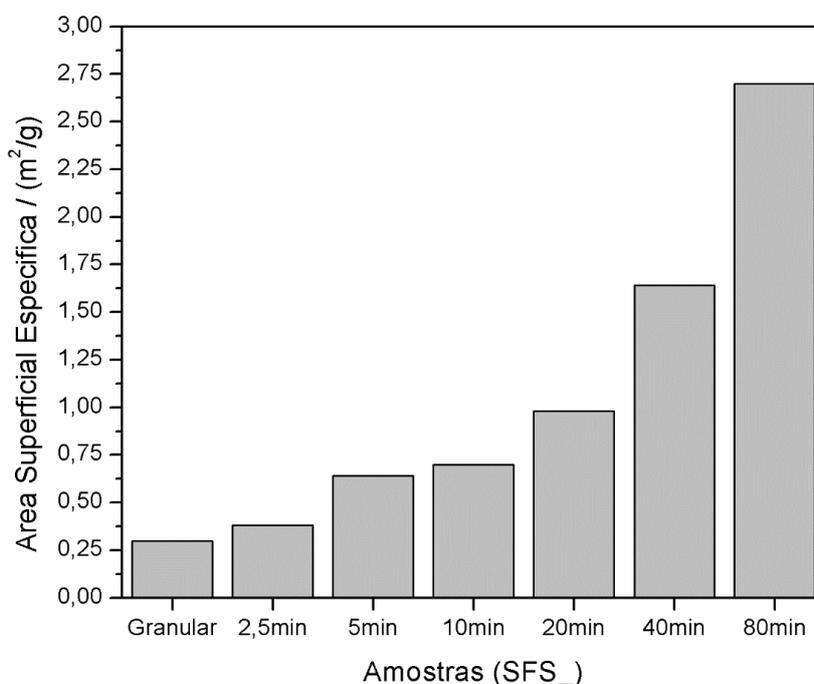


Figura 4.4: Área superficial específica das amostras do fertilizante SFS.

A Figura 4.5 mostra o resultado da espectroscopia de infravermelho. Essa técnica foi utilizada para confirmar a coexistência das duas fases minerais, dihidrogênio fosfato de cálcio e a gipsita no fertilizante sem qualquer tipo de ligação entre as duas fases minerais. Os valores dos picos de vibração e suas correspondências (OH^- , SO_4^{2-} e PO_2^-) estão descritas na Tabela 4.2.

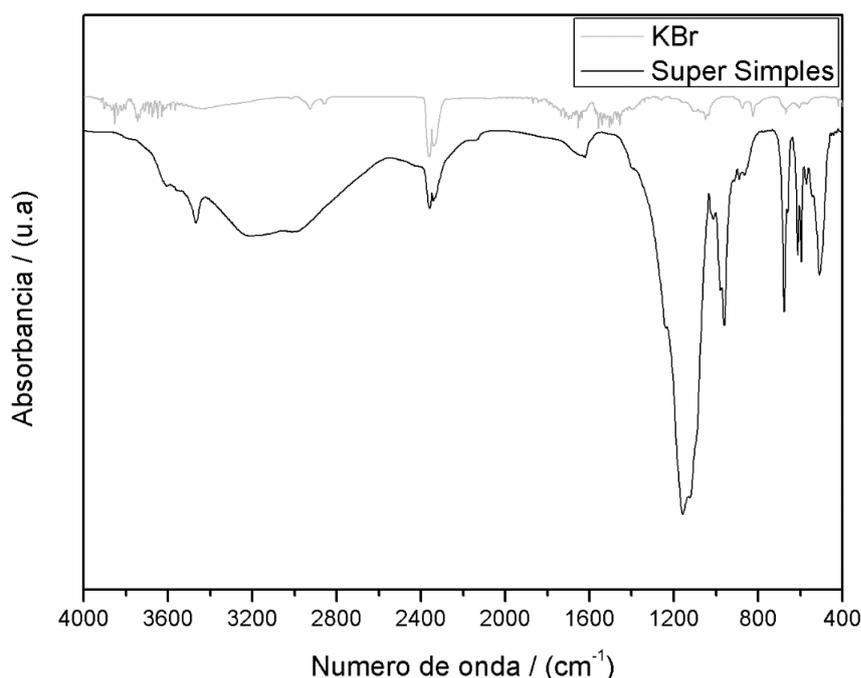


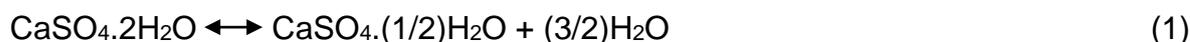
Figura 4.5: Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do fertilizante SFS.

Tabela 4.2: Atribuição das bandas do espectro de FTIR do fertilizante SFS.

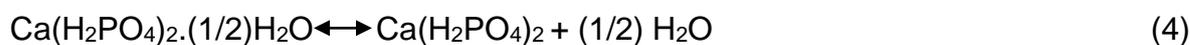
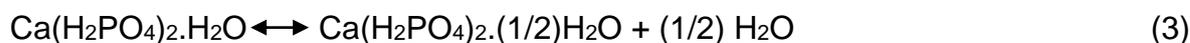
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas - (*)
3608	v ₃ , v _{OH} da água
3466	v ₁ , v _{OH} da água
1642	v ₂ , v _{OH} da água
1240	δ _{OH} – deformação no plano
1158	PO ₂ – estiramento assimétrico
1126	PO ₂ – estiramento simétrico
1010	v ₃ – do sulfato
980	P(OH) ₂ – estiramento assimétrico
960	P(OH) ₂ – estiramento assimétrico
912	P(OH) ₂ – estiramento simétrico
890	P(OH) ₂ – estiramento simétrico
862	γ _{OH} – deformação fora do plano
662	v ₄ – do sulfato
612	v ₄ – do sulfato
572	PO ₂ – modo de flexão
546	PO ₂ – modo de flexão
508	PO ₂ – deformação simétrica no plano
454	v ₂ – do sulfato
442	P(OH) ₂ – modo de flexão

(*) - (TAKAHASHI et al., 1983; NAKAMOTO, 1986; HUG, 1997; XU et al., 1998; SILVERSTEIN et al., 2005 e ANBALAGAN et al., 2009).

A análise termogravimétrica (TG) para todas as amostras apresentou o mesmo perfil de perda de massa, tal como mostrado na Figura 5.6. Duas regiões de perdas de massa chamaram mais a atenção. A primeira, entre as temperaturas de 100 à 250 °C, refere-se às perdas de massa relacionada a desidratação da gipsita (BADENS et al., 1998; STRYDOM e POTGIETER, 1999; RAMACHANDRAN et al., 2002; WAKILI et al., 2007; KONTOGEORGOS e MANDILARAS 2011 e KONTOGEORGOS e FOUNTI, 2012a e 2012b), que ocorre em dois passos, tal como descrito nas equações 1 e 2 abaixo:



Porém, no mesmo intervalo de temperatura, também ocorre a desidratação do dihidrogênio fosfato de cálcio (PYLDME et al., 1979; HSU, 2002 e RAMACHANDRAN et al, 2002), que também ocorre em duas etapas como descrito nas equações 3 e 4:



Analisando as equações de desidratação da gipsita, observamos que a primeira perda de massa corresponde a 75% das moléculas de água presentes nessa fase. Podemos então, supor que o pico da DTG a ≈ 135 °C, que se destaca dos demais nessa faixa, corresponda a essa perda de massa de água da gipsita. Já os picos referentes a desidratação do dihidrogênio fosfato de cálcio é mais difícil de ser determinada principalmente pelo fato de ele estar em menor quantidade e misturado a gipsita no fertilizante. Mesmo assim, de acordo com os trabalhos citados, em ambos os casos a desidratação completa das duas fases ocorre até no máximo 300 °C.

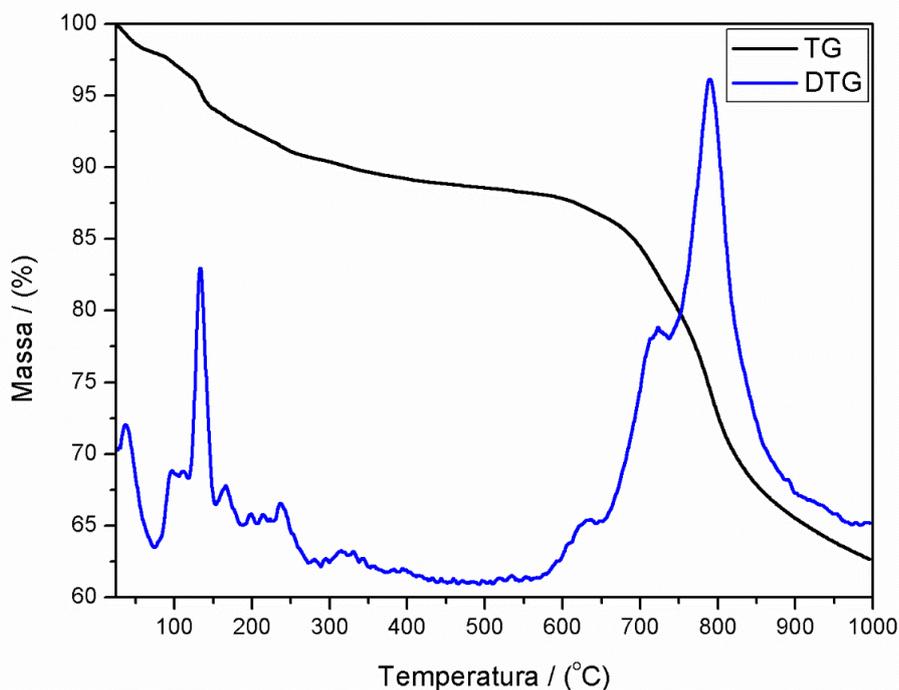


Figura 4.6: Termogravimetria (TG) e derivada de 1ª ordem (DTG) do fertilizante SFS.

A segunda região de interesse observada nesta análise foi entre as temperaturas de 550 e 950 °C como mostrado na Figura 4.7 para todas as amostras do fertilizante SFS. Segundo PYLDME et al. (1979), o dihidrogênio fosfato de cálcio sofre mudanças de fases até aproximadamente 500 °C. porém, como o evento estudado é acima dessa temperatura não podemos associar esse evento térmico a essa fase estudada. De acordo com trabalhos anteriores (RAMACHANDRAN et al, 2002 e KONTOGEORGOS e MANDILARAS, 2011), esta perda de massa significativa também não se relaciona a com qualquer tipo de transformação de fase da gipsita pois, a mesma se mantém estável na fase anidra (CaSO_4) até temperaturas próximas a 1300 °C. Assim, nesse caso, esse evento térmico deve estar relacionado a outra fase que não pode ser identificada pela difração de raios X, tal como a decarbonatação da calcita que ocorre na faixa dos 800 °C. Mesmo não tendo relação com as fases identificadas é importante observar, nesse caso, que houve um abaixamento da temperatura desse evento térmico de 722 para 674 °C no primeiro pico e de 789 para 762 °C no segundo pico. Tendo em vista que a única transformação feita no material foi a diminuição do tamanho das partículas por meio da moagem, podemos concluir que, nesse caso a moagem facilitou a perda de massa nesse evento térmico. O dihidrogênio fosfato de cálcio também sofre

transformações de fase (PYLDME et al., 1979 e HSU, 2002), principalmente devido a perdas de moléculas de água de sua estrutura, porém devido a essa fase ser minoritária em comparação com a gipsita, essas transformações podem estar sendo mascaradas pela desidratação da gipsita e transformações de fases de outras fases.

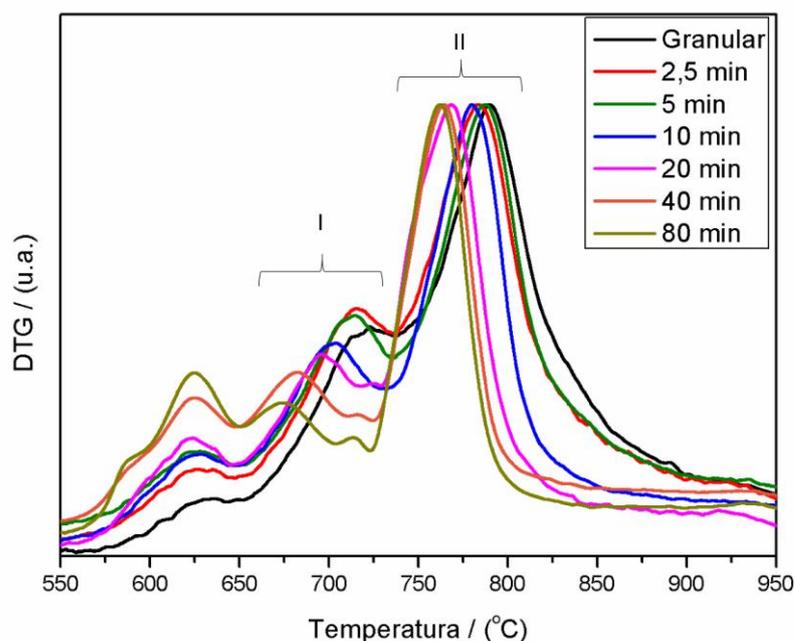


Figura 4.7: Comparação entre as DTG de todas as amostras do fertilizante.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) mostradas na Figura 4.8 mostra o perfil de curva para uma das amostras analisada. Com exceção da amostra granular que não pôde ser analisada por falta de porta amostra que a coubesse, todas as outras amostras apresentaram perfis semelhantes. Nota-se que em toda a faixa estudada, ocorreram somente picos endotérmicos. Estes dois picos, segundo (WAKILI et al, 2007; KONTOGEORGOS e MANDILARAS, 2011 e KONTOGEORGOS e FOUNTI, 2012a), referem-se às duas perdas de moléculas de água do gesso. O alargamento ocorrido, principalmente no segundo pico, deve-se a desidratação do dihidrogênio fosfato de cálcio misturado ao gesso, que ocorre na mesma faixa de temperatura. A Tabela 4.3 mostra os valores das temperaturas dos eventos térmicos observados em ambas as técnicas. São faixas de temperaturas e eventos térmicos distintos, porém pode-se observar que a moagem afetou as temperaturas dos eventos térmicos observados na termogravimetria, já para os picos observados no *DSC*, praticamente não ocorreram deslocamentos significativos nas temperaturas de desidratação do material.

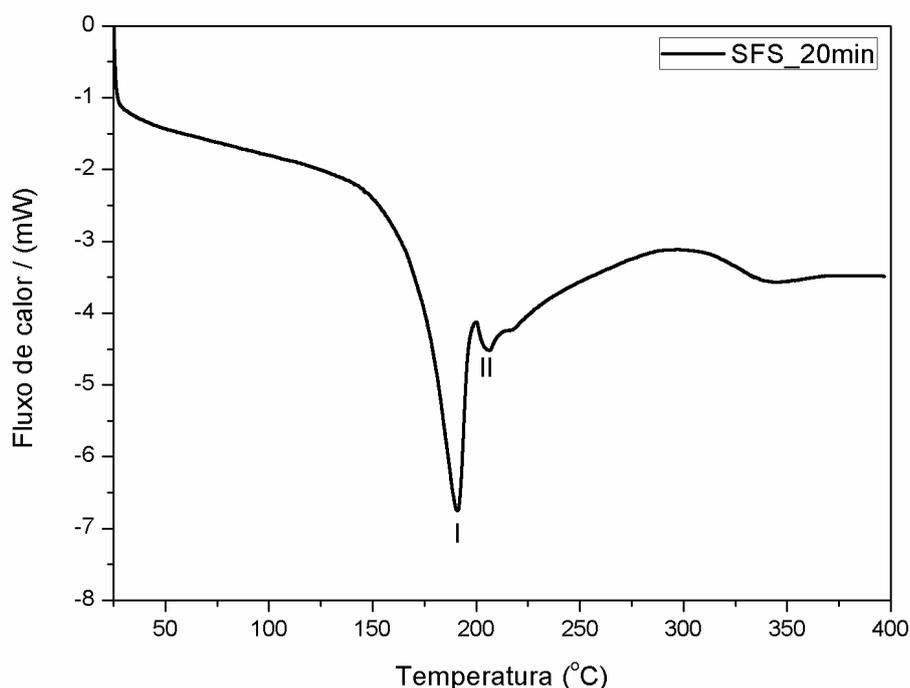


Figura 4.8: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do fertilizante SFS.

Tabela 4.3: Temperaturas nos máximos dos picos dos eventos térmicos estudados para a TG e DSC.

Amostras	Eventos da TG		Eventos do DSC	
	I (°C)	II (°C)	I (°C)	II (°C)
SFS_Granular	722	789	-----	-----
SFS_2,5 min	715	783	194	201
SFS_5 min	714	787	191	197
SFS_10 min	703	779	189	199
SFS_20 min	695	768	191	205
SFS_40 min	682	764	186	195
SFS_80 min	674	762	187	198

A fim de observar o efeito da moagem na cinética de liberação do nutriente fósforo, foi feito um experimento em água deionizada (*MilliQ®*) com as amostras para avaliar a liberação desse nutriente. Sabe-se contudo que esse experimento é altamente agressivo pois, o dihidrogênio fosfato de cálcio tem uma elevada solubilidade em água. Por outro lado, a liberação desse nutriente no solo tem mecanismos diferentes, dependendo principalmente da umidade local. Os resultados mostrados na Figura 4.9 mostra uma correspondência entre o tempo de moagem e a cinética de liberação. Para a amostra do fertilizante SFS_Granular, houve liberação de 70% de todo o fósforo em 3 dias de imersão, ao passo que o

mesmo conteúdo para a amostra SFS_80min foi atingido em 2 dias. Este resultado deve ser cuidadosamente analisado, primeiro devido à agressividade do experimento (dihidrogênio fosfato de cálcio muito solúvel em água) e, segundo, que a rápida liberação no campo pode favorecer a imobilização do fosfato, que reage com íons como ferro, alumínio e manganês, ficando assim inacessível para as plantas (NELSON, 1965 e ZAPATA e ROY, 2004). No entanto, este resultado demonstra que é possível considerar a moagem de outras fontes de fósforo de baixa solubilidade, como uma possível via para se obter fontes alternativas desse nutriente e assim diminuir etapas na fabricação de fertilizantes fosfatados.

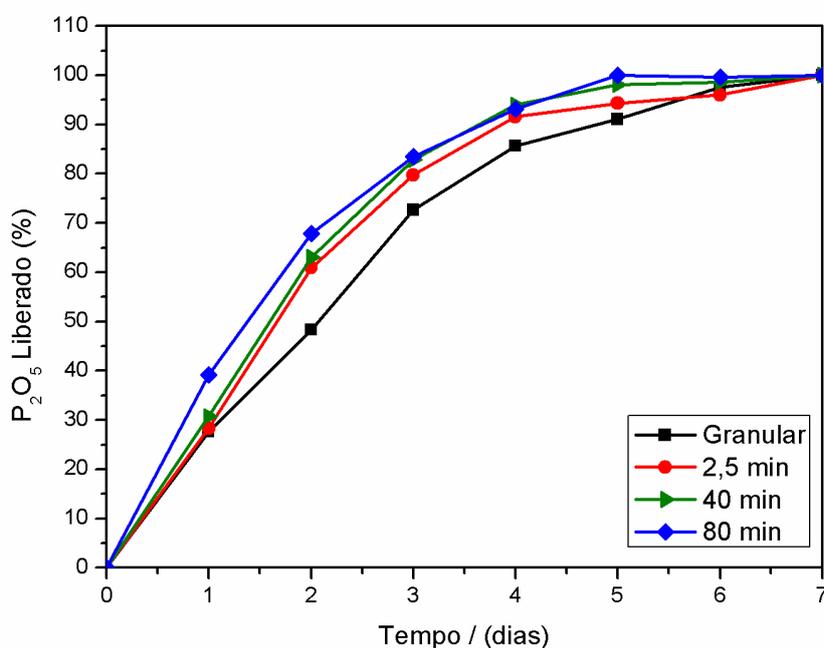


Figura 4.9: Curvas de liberação de fosfato do fertilizante SFS.

Os parâmetros cinéticos calculados estão mostrados na Tabela 4.4. Podemos observar que os valores das constantes cinéticas (k) obtiveram a mesma tendência tanto para o modelo de Ritger e Peppas, quanto para o modelo de pseudoprimeira ordem aplicados nos cálculos. Observando os valores em destaque, que correspondem as 4 curvas mostradas na Figura 4.9, vemos que com o aumento da moagem aumentou os valores de k ou seja, houve aumento na cinética de velocidade de liberação do nutriente para o meio. Já para as outras curvas (não mostradas na Figura 4.9) os valores de k ficaram sem uma tendência observável. Os valores de n , no caso dos parâmetros de Ritger e Peppas, passaram de 0,5 em todos os casos. Assim, segundo esse modelo, a difusão é considerada anômala.

Isso acontece quando ocorre algum tipo de retardo na liberação. Nesse caso, as partículas do gesso podem estar atuando como barreira para a difusão do fosfato no meio.

Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos calculados para as amostras do fertilizante SFS.

Amostras	Ritger e Peppas		Pseudoprimeira ordem
	n	k	k
SFS_Granular	0,842	0,262	0,422
SFS_2,5min	0,930	0,278	0,490
SFS_5min	1,196	0,172	0,414
SFS_10min	1,191	0,212	0,531
SFS_20min	1,273	0,189	0,390
SFS_40min	0,888	0,275	0,537
SFS_80min	0,682	0,335	0,590

Segundo a teoria, conforme vão ocorrendo a diminuição nos tamanhos das partículas, ocorrerá o aumento da área superficial resultando em um maior contato dessa partícula com o meio e por consequência disso, o aumento da solubilidade do material. De fato isso foi observado por meio dos dois modelos utilizados para os cálculos das constantes cinéticas mas, também, deve-se levar em consideração que somente esses cálculos não explicam a evolução da solubilidade do material, deve-se dar importância principalmente a composição e distribuição das fases mineralógicas de cada material e do tamanho e forma das partículas.

4.2 – Rocha fosfática Bayóvar (RFB).

Tendo em mente os conhecimentos adquiridos acerca das caracterizações físicas e químicas do fertilizante SFS, o foco do trabalho passou a ser o estudo de uma rocha fosfática natural. Optou-se portanto, pela rocha fosfática Bayóvar, de origem sedimentar marinha (DUNBAR et al., 1990), batizada com o nome da mina de onde é extraída, localizada na região do deserto de *Sechura* na fronteira norte do Peru com o Equador. Essa rocha já está sendo comercializada como fosfato reativo em granulometria de pó (MAPA, 2009).

Recentemente, foi publicado um estudo agrônômico utilizando essa rocha na fertilização do capim-piatã (CHAGAS, 2014). Nesse estudo, foi feito um experimento de 180 dias, que mostrou que a rocha possui uma solubilidade inferior aos fertilizantes solúveis comercializados atualmente, o que já era esperado para esse tempo. Outro dado interessante desse estudo foi que ao utilizar simultaneamente a rocha e o calcário para a correção do pH do solo, diminuiu ainda mais a solubilidade do material ou seja o equilíbrio químico foi deslocado à favor dos reagentes. Esse estudo mostrou uma avaliação agrônômica da atuação dessa rocha. Nesse capítulo estão apresentados os resultados laboratoriais da ativação mecânica por meio de moagem feita com essa rocha.

Assim como foi feito para o fertilizante SFS, os trabalhos tiveram início com a moagem das amostras. A Figura 4.10 mostra uma fotografia de como ficaram as amostras após as moagens. Visualmente, pode-se observar a diminuição do tamanho das partículas até a amostra com 20 minutos de moagem. Terminada a etapa de moagem, as amostras foram caracterizadas.

Foram feitas as análises de difratometria de raios X, no intuito de identificar as possíveis fases que compõem essa rocha. A Figura 4.11 mostra o perfil de difratograma obtido para a amostra de rocha. Foi possível identificar, por meio dessa técnica, três fases mineralógicas em que os picos de difração obtidos corresponderam aos picos de difração das fichas padrão: a primeira fase identificada por meio da ficha padrão de difração PDF2 #01-089-8935, foi o óxido de silício (SiO_2) ou quartzo, fase mineralógica muito comum em minérios. As outras duas fases identificadas foram: a hidroxiapatita (Ha) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) por meio da ficha padrão de difração PDF2 # 01-089-6440 e a fluorapatita (Fa) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) por meio da ficha PDF2 # 01-087-2462, duas apatitas que são fases fosfatadas. A

diferença entre essas duas fases, são dois íons fluoreto (F^-) no lugar de duas hidroxilas (OH^-) ou vice-versa, implicando em uma diferença muito tênue nos picos de difração.

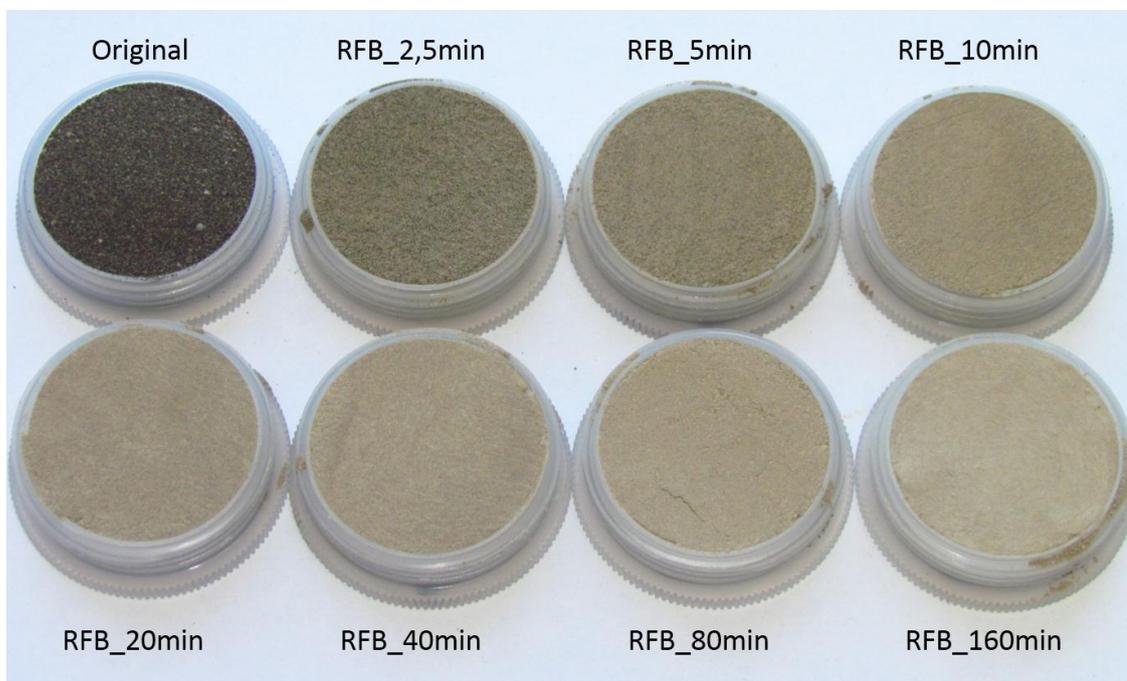


Figura 4.10: Fotografia da RFB antes e depois do processo de moagem.

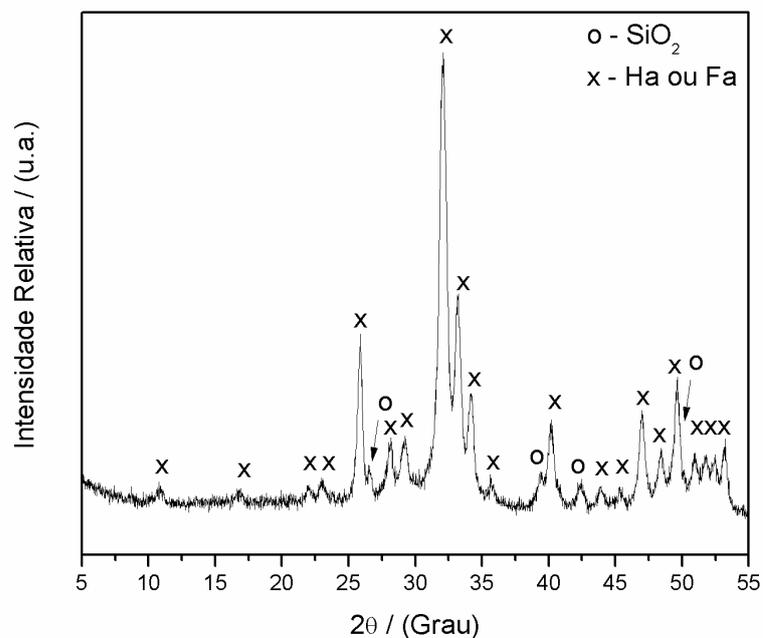


Figura 4.11: Padrão de difração de X obtido para as amostras da RFB.

A análise química por fluorescência de raios X mostrada na Tabela 5.5, confirma primeiramente a identificação da fase mineralógica de quartzo obtida pelo DRX, devido ao valor de óxido de silício (SiO_2) obtido. Outras duas grandes quantidades determinadas foram de óxido de cálcio (CaO) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). As duas estão relacionadas entre si na formação das fases de apatita. Cabe destacar aqui a grande quantidade de fósforo determinada, que coloca essa rocha como uma excelente matéria prima para a fabricação de fertilizantes e outros compostos fosfatados, além de estudos de aplicação direta em campo. A análise de fosfato total por meio da técnica de espectroscopia de UV-Vis apresentou os valores de $12.41 \pm 0,14\%$ de fósforo elementar ou de $28.44 \pm 0,33\%$ de pentóxido de fósforo. Porém, por meio dessas duas técnicas não foi possível concluir qual fase mineralógica essa rocha possui. Sendo assim foram feitas mais duas análises, no mesmo laboratório certificado (SGS Geosol Laboratórios Ltda.), de possíveis constituintes químicos dessa rocha: o carbono, possivelmente associado a carbonatoapatitas, e o flúor presente na fluorapatita. Cabe destacar aqui que o carbono compõe a perda ao fogo na análise de fluorescência de raios X, os teores desse elemento foram determinados antes da fusão com tetraborato de lítio.

Tabela 4.5: Rocha Fosfática Bayóvar – Óxidos majoritários determinados por fluorescência de raios X.

Óxidos determinados	% em massa
SiO_2	4,42
Al_2O_3	0,96
Fe_2O_3	0,87
CaO	46,6
MgO	0,53
TiO_2	0,07
P_2O_5	30,73
Na_2O	1,98
K_2O	0,30
MnO	0,01
Perda na ignição	10,57
Total determinado	97,04
$\text{F}^{(*)}$	2,236
$\text{C}^{(**)}$	2.23

(*) – Flúor determinado por íon específico.

(**) – Carbono determinado por infravermelho LECO.

Por meio dessas informações, podemos então fazer uma análise mineralógica para estimar a porcentagem em massa das fases fosfatada na rocha RFB da mesma forma que foi feita para o fertilizante SFS. Para efeito de cálculo, foram consideradas apenas as fases puras de fluorapatita e hidroxiapatita, que foram as fases em que houve sucesso na síntese em laboratório.

Sendo assim, se considerarmos que todo o flúor determinado provém somente da fase fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 504 g/mol), podemos então calcular as frações molares de cada elemento, então:

A fração molar do flúor (X_F):

$$X_F = (19/504) \approx 0,0377$$

A do fósforo (X_P):

$$X_P = (93/504) \approx 0,185$$

E a do cálcio (X_{Ca}):

$$X_{Ca} = (200/504) \approx 0,397$$

Fazendo a razão (R_{FCa}) entre as duas frações molares, teremos a relação molar entre flúor e cálcio na fase fluorapatita portanto:

$$R_{FCa} = (X_F/X_{Ca}) \approx (0,0377/0,397) \approx 0,095$$

Tendo o valor da razão e a quantidade de flúor determinado pela técnica podemos calcular a quantidade de cálcio que compõe a fluorapatita logo:

$$F/Ca = R_{FCa}$$

$$2,236\%/Ca \approx 0,095$$

$$Ca_{Fa} \approx 2,236/0,095$$

$$Ca_{Fa} \approx 23,54\%$$

Transformando esse valor para óxido de cálcio teremos:

$$\text{CaO}_{\text{Fa}} = (\text{Ca} \times 56)/40 \approx \mathbf{32,95\%}$$

Subtraímos a quantidade de óxido de cálcio da fluorapatita CaO_{Fa} do valor total ($\text{CaO}_{\text{total}}$) determinado teremos a porcentagem de óxido de cálcio de outras fases:

$$\text{CaO}_{\text{sobra}} = \text{Ca}_{\text{total}} - \text{CaO}_{\text{Fa}} \approx 46,6\% - 32,95\% \approx 13,65\%$$

Fazendo a razão entre flúor e fósforo poderemos determinar a quantidade de fósforo que provém dessa fase, portanto:

$$R_{\text{FP}} = (X_{\text{F}}/X_{\text{P}}) \approx (0,0377/0,184) \approx 0,205$$

Com base no valor de flúor determinamos a quantidade de fósforo dessa fase:

$$\text{F/P} = R_{\text{FP}}$$

$$2,236\%/P = 0,205$$

$$P_{\text{Fa}} \approx 2,236\%/0,205$$

$$P_{\text{Fa}} \approx 10,90\%$$

Transformamos esse valor para pentóxido de fósforo:

$$\text{P}_2\text{O}_{5\text{Fa}} = (10,90\% \times 142)/62 \approx \mathbf{25,08\%}$$

Subtraímos do valor total ($\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}$) determinado teremos a sobra de fósforo proveniente de outras fases ($\text{P}_2\text{O}_{5\text{sobra}}$):

$$(\text{P}_2\text{O}_{5\text{sobra}}) = (\text{P}_2\text{O}_{5\text{total}}) - (\text{P}_2\text{O}_{5\text{Fa}}) \approx 30,73\% - 25,08\% \approx 5,65\%$$

Finalmente, somando as porcentagens determinadas para a fase fluorapatita, teremos a quantidade em massa que ela representa dentro da rocha fosfática:

$$\%F_a = \%(F) + \%(CaO_{F_a}) + \%(P_2O_{5F_a}) = 2,236\% + 32,95\% + 25,08\% \approx \mathbf{60,26\%}$$

Utilizando as massas que restaram e supondo que todo o fósforo restante provém da fase hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3.OH$, 502 g/mol), poderemos determinar a sua porcentagem da mesma forma foi feito para a fluorapatita, sendo assim:

A fração molar do fósforo na hidroxiapatita é (X_P):

$$X_P = (93/502) \approx 0,185$$

E o cálcio (X_{Ca}):

$$X_{Ca} = (200/502) \approx 0,398$$

Fazendo a razão (R_{PCa}) entre as duas frações molares, teremos a relação molar entre fósforo e cálcio da fase hidroxiapatita portanto:

$$R_{PCa} = (X_P/X_{Ca}) \approx (0,185/0,398) \approx 0,469$$

Transformando o valor de $P_{2O_{5sobra}}$ ($\approx 5,65\%$) dos cálculos da fluorapatita para fósforo elementar ($P_{sobra} \approx 2,47\%$), poderemos calcular a quantidade de cálcio que provém da fase hidroxiapatita:

$$P_{sobra} / Ca_{Ha} = R_{PCa}$$

$$2,47\% / Ca_{Ha} = 0,469$$

$$Ca_{Ha} = 2,236/0,205$$

$$Ca_{Ha} \approx 5,26\%$$

Transformando esse valor para óxido de cálcio teremos:

$$\text{CaO}_{\text{Ha}} = (\text{Ca}_{\text{Ha}} \times 56)/40 \approx \mathbf{7,36\%}$$

Somando a quantidade de P_2O_5 que sobrou da fluorapatita com a quantidade CaO determinado para a fase hidroxiapatita, teremos a quantidade em massa que representa a fase hidroxiapatita na rocha:

$$\%_{\text{Ha}} = (\text{P}_2\text{O}_{5\text{sobra}}) + (\text{CaO}_{\text{Ha}}) \approx 5,65\% + 7,36\% \approx \mathbf{13,01\%}$$

A Tabela 4.6 mostra todos os resultados obtidos nos cálculos, podemos observar que a rocha RFB possui uma grande quantidade ($\approx 73,27\%$) de fases fosfatadas em sua composição, sendo que a fluorapatita representa quase que a totalidade desse valor. O restante ($\approx 26,73\%$) são outras fases constituintes como o quartzo, água, orgânicos e outras fases minoritárias não identificadas. Essa análise comprova que a RFB é uma matéria prima de excelente qualidade. No entanto, considerando-se a solubilidade menor da fluorapatita pura em relação a outras fases fosfáticas como a hidroxiapatita (McCANN, 1968; McDOWELL et al., 1977; BELL et al., 1978; KAUFMAN e KLEINBERG, 1979; SPRINKLE, 1989; CHEN et al., 2004; PAN e DARVELL, 2007; RECILLAS et al., 2012 e BARBOSA et al., 2014), deve-se ter em mente que esta composição pode influenciar no perfil de solubilidade do material final.

Tabela 4.6: Rocha fosfática Bayóvar - Somatório das fases fosfáticas calculadas.

Composição determinada	Fluorapatita (%)	Hidroxiapatita (%)	Fases fosfatadas (%)
CaO	32,95	7,36	
P₂O₅	25,08	5,65	
F	2,23	-----	
Total	60,26	13,01	

Em estudos anteriores (McARTHUR, 1985, McARTHUR et al., 1986; CHIEN 1993; CHIEN e MENON, 1995; LIM et al., 2003 e ZAPATA e ROY, 2004) feitos com as rochas sedimentares fosfáticas da região de Sechura no Peru, mostraram que a fase mineralógica predominante nessa rocha, é uma variedade de fluorapatita, a francolita. Sua fórmula química $[(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{SO}_4)_6\text{F}_2]$ (McARTHUR, 1986; SCHUFFERT et al., 1990; CHIEN, 1993; ZAPATA e ROY, 2004

e LOUREIRO et al., 2008) é mais complexa do que a fluorapatita comum $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$. Podendo ter, ou não, elementos químicos que podem modificar suas propriedades físico-químicas. Segundo CHIEN (1993) e ZAPATA e ROY (2004) quanto maior o grau de substituição de carbonatos na francolita, maior será a sua reatividade ou solubilidade. Portanto, essa rocha aqui estudada é considerada de alta reatividade (ZAPATA e ROY, 2004). Não foi possível a identificação mineralógica (francolita) por meio da difração de raios X devido a biblioteca de fichas padrão de difração PDF2 não possuir nenhuma ficha correspondente a essa fase.

A Figura 4.12 mostra as micrografias feitas para as amostras de rocha fosfática. As imagens revelaram que em tempos curtos de moagem como o da amostra *RFB_2,5min* o que está ocorrendo é apenas a desaglomeração do material e que a moagem começa realmente a surtir efeito a partir de 5 minutos de moagem, e nesse tempo também, começam a surgir as primeiras partículas de tamanho submicron. Fazendo um paralelo com os resultados de área superficial mostrados na Figura 4.13, ficam mais evidentes essas conclusões. Podemos observar que o valor da área pouco muda se compararmos a amostra original com a de 2,5 minutos de moagem. Já com 5 minutos o aumento no valor da área foi de aproximadamente 12% em relação a amostra original, chegando a aumentar $\approx 57\%$ na amostra de 160 minutos. Isso mostra que, de fato a moagem está contribuindo para a diminuição do tamanho das partículas. Da mesma forma que ocorreu para o fertilizante SFS, não é possível afirmar que o sistema chegou no seu máximo de performance com relação ao aumento da área superficial pois não foram feitas moagens acima de 160 minutos devido ao superaquecimento do meio de moagem.

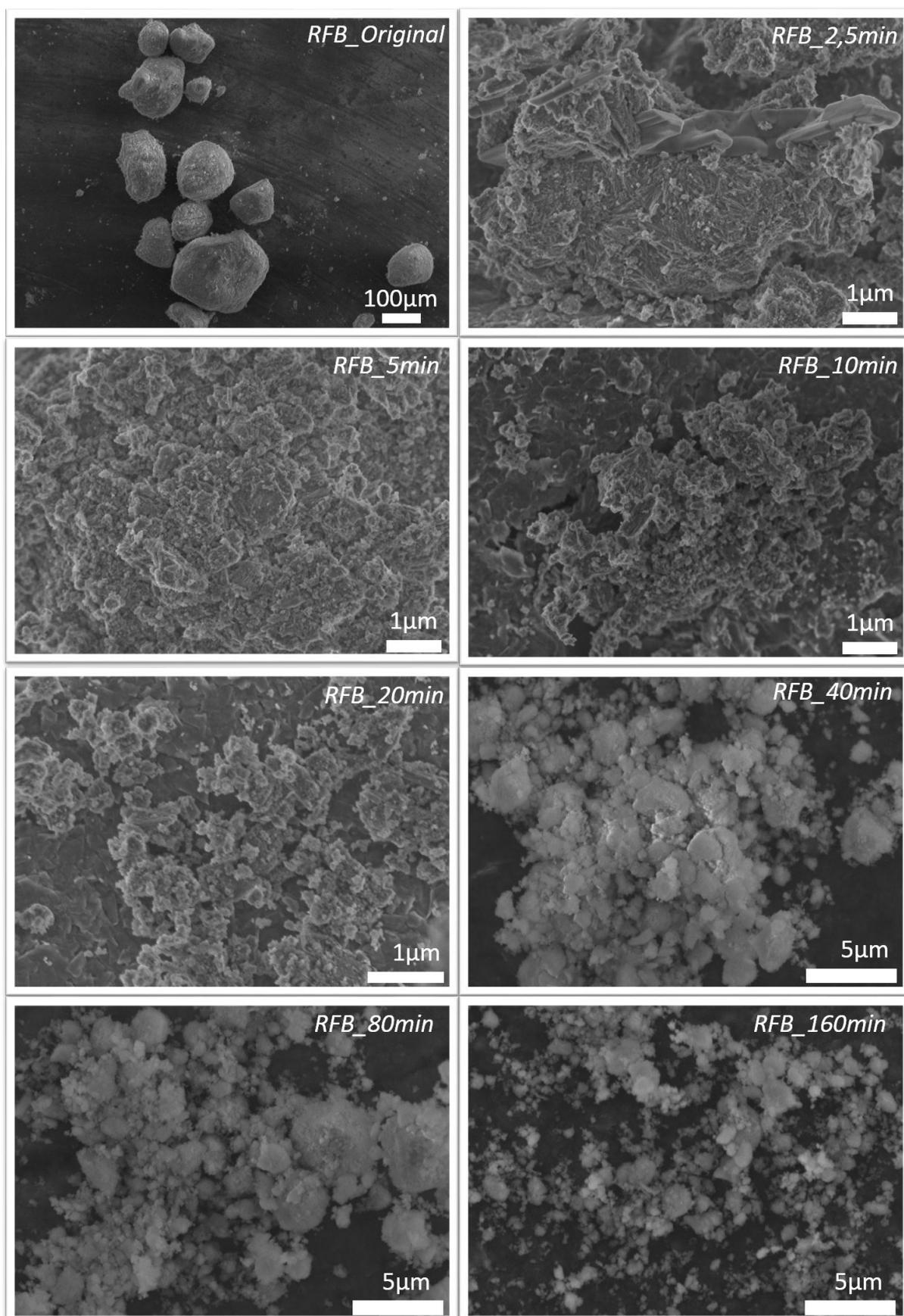


Figura 4.12: Imagens de MEV de todas as amostras, mostrando a evolução da micronização das amostras de RFB.

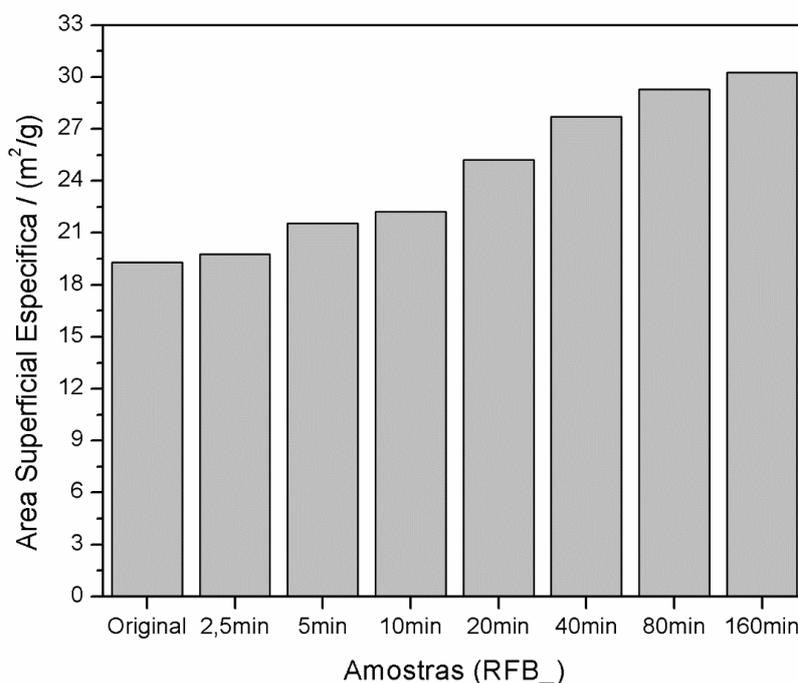


Figura 4.13: Área superficial específica da RFB.

A Figura 4.14 mostra o perfil da curva TG obtida para a rocha RFB, todas as amostras apresentaram perfil similar a esta. Assim como ocorreu na TG do fertilizante SFS a TG da RFB também apresentou uma região de interesse, um evento térmico que teve sua temperatura diminuída com o aumento do tempo de moagem. Esse evento térmico, mostrado em destaque na Figura 4.15 corresponde as temperaturas entre 550 e 900 °C. A Tabela 4.7 mostra os valores obtidos para essas temperaturas nos máximos das curvas DTG, mostrando que realmente ocorre o abaixamento das temperaturas desse evento conforme aumentam os tempos de moagem. Segundo CIHLÁR et al. (1999); LIAO et al. (1999) e BARRALET et al. (2002) as apatitas consideradas (fluorapatita e hidroxiapatita) são fases muito estáveis termicamente, ou seja, não ocorrem perdas significativas de massa ou transformações de fases em temperaturas abaixo de 1000 °C. Porém, segundo os estudos já citados, sabemos que a rocha fosfática Bayóvar é uma francolita. O que está ocorrendo nessa faixa de temperatura é a perda estrutural de moléculas de gás carbônico (CO₂), pois vimos que o carbono foi identificado nas análises químicas e os relatos da literatura mostram que a francolita pode possuir o íon carbonato em sua composição química. Segundo JEMAL e KHATTECH (1989) a perda de monóxido ou dióxido de carbono (CO ou CO₂) por decomposição térmica de uma

fluorcarbonato apatita que ocorre nessa faixa de temperatura. Uma outra possibilidade para esse evento térmico é que por se tratar de uma rocha sedimentar, ela pode conter compostos orgânicos tais como ácidos húmicos são degradados nessa temperatura.

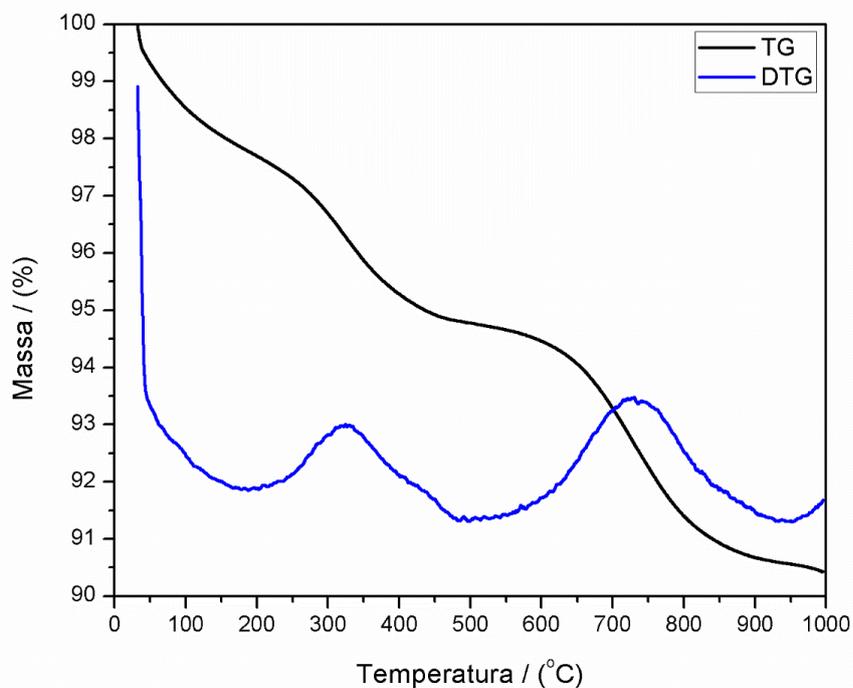


Figura 4.14: Termogravimetria (TG) e derivada de 1ª ordem (DTG) da RFB.

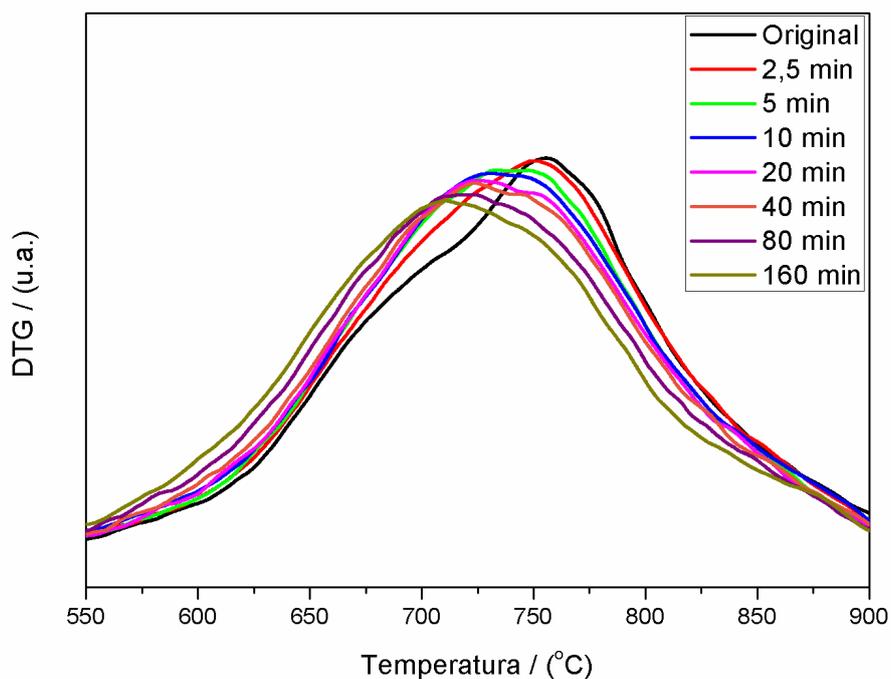


Figura 4.15: Derivada de 1ª ordem do evento estudado da RFB.

Tabela 4.7: Temperaturas do evento estudado da RFB.

Amostras	Temperatura (°C)
RFB_Original	755
RFB_2,5 min	750
RFB_5 min	734
RFB_10 min	731
RFB_20 min	726
RFB_40 min	723
RFB_80 min	719
RFB_160min	709

A solubilidade da rocha fosfática foi verificada por meio do experimento de solubilidade em tubos tipo *falcon* contendo solução de ácido cítrico 2% em massa. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as curvas obtidas para algumas amostras das duas repetições do experimento de solubilidade em tubos *falcon* executados. Cabe salientar aqui que aos pontos das curvas possuem desvios experimentais ocorridos, porém, por meio das linhas tracejadas pelo modelo de pseudoprimeira ordem, é possível observar que com o aumento do tempo de moagem ocorre um aumento na cinética de liberação do nutriente com o máximo atingido pelas amostras com 10 e 20 minutos para o sistema de moagem utilizado no trabalho. As amostras de 40 e 80 minutos foram omitidas apenas para facilitar a visualização, pois, as mesmas estão posicionadas em meio as curvas com maiores solubilidades.

Para comprovar que de fato houve o aumento na cinética de liberação do nutriente foram calculados os parâmetros cinéticos da mesma forma que foi feito para o fertilizante SFS. As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os valores dos parâmetros calculados para todas as amostras nos dois experimentos executados. Pode-se observar que os valores das constantes k aumentam gradativamente até os tempos de moagem de 10 e 20 minutos, após esses tempos ocorre estabilização nos valores de k ou até mesmo um abaixamento, mostrando que o sistema de moagem (moinho e meio de moagem) utilizado possui seu máximo em performance com relação a diminuição do tamanho de partícula e por consequência disso a amostra com maior solubilidade sendo a com 20 minutos de moagem. Mesmo as amostras moídas em maiores tempos indicarem, por meio dos valores de área superficial, que houve diminuição do tamanho das partículas, os valores de k não foram maiores que os valores obtidos para a amostra com 20 minutos de moagem.

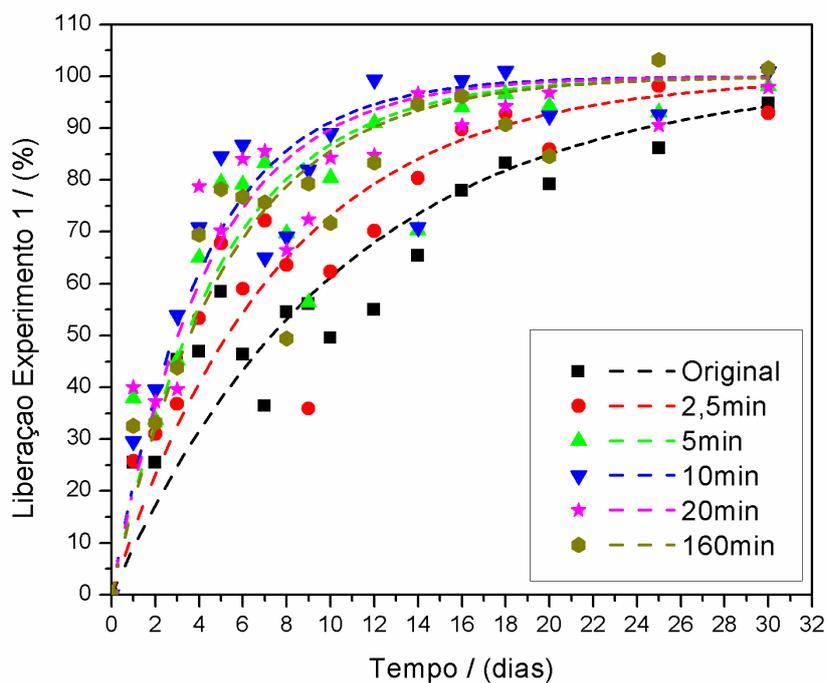


Figura 4.16: Curvas de liberação de fosfato da RFB para o repetição 1.

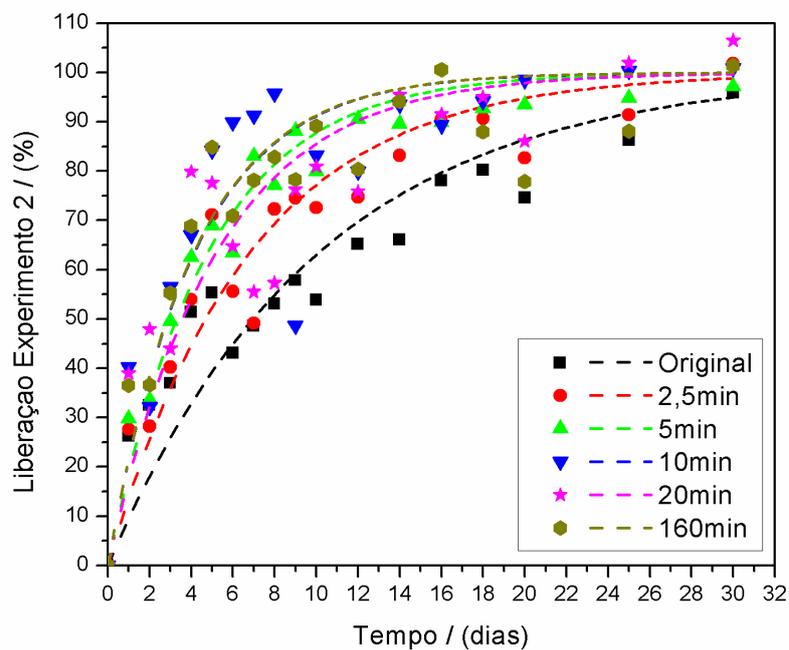


Figura 4.17: Curvas de liberação de fosfato da RFB para o repetição 2.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram graficamente os valores de k que foram mostrados nas Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente. Podemos observar que para os dois métodos aplicados os valores de k de fato aumentam até a amostra de 20 minutos de moagem, após esse tempo observa-se uma leve queda e

estabilização dos valores das constantes calculadas. É possível observar também a diferença entre os métodos aplicados para os cálculos, entre o de Ritger e Peppas e o de pseudoprimeira ordem. Por utilizar somente os pontos iniciais da curva de liberação, devido aos limites da equação, os resultados por Ritger e Peppas possuem uma pequena diferenciação entre as amostras se comparado ao método por pseudoprimeira ordem que é mais visível nesse caso. Outro ponto a se destacar é que por meio do método de pseudoprimeira ordem o erro (desvio padrão) entre os valores obtidos foi diminuído, dando mais confiabilidade com relação aos resultados. O fator pré-exponencial n demonstra que a solubilização é do tipo anômala em alguns casos calculados e em outros tentem a ser fickiana (próximo de 0,5).

Tabela 4.8: Parâmetros cinéticos calculados pelos dois modelos para a repetição 1 do experimento de solubilidade em tubos falcon da RFB.

Amostras	Ritger e Peppas		Pseudoprimeira ordem
	n	k	k
RFB_Original	0,373	0,248	0,094
RFB_2,5min	0,393	0,270	0,131
RFB_5min	0,504	0,312	0,203
RFB_10min	0,648	0,277	0,243
RFB_20min	0,468	0,336	0,228
RFB_40min	0,611	0,294	0,203
RFB_80min	0,947	0,192	0,212
RFB_160min	0,578	0,281	0,194

Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos calculados pelos dois modelos para a repetição 2 do experimento de solubilidade em tubos falcon da RFB.

Amostras	Ritger e Peppas		Pseudoprimeira ordem
	n	k	k
RFB_Original	0,366	0,261	0,099
RFB_2,5min	0,454	0,258	0,147
RFB_5min	0,536	0,275	0,210
RFB_10min	0,499	0,336	0,259
RFB_20min	0,445	0,366	0,193
RFB_40min	0,776	0,248	0,212
RFB_80min	0,391	0,354	0,184
RFB_160min	0,544	0,320	0,244

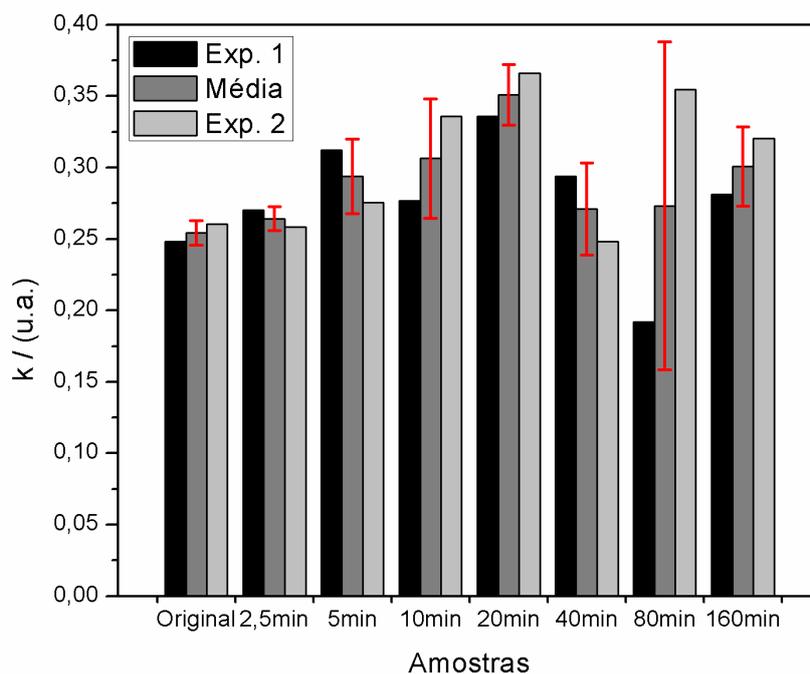


Figura 4.18: Variação do parâmetro cinético k calculado pelo modelo de Ritger e Peppas.

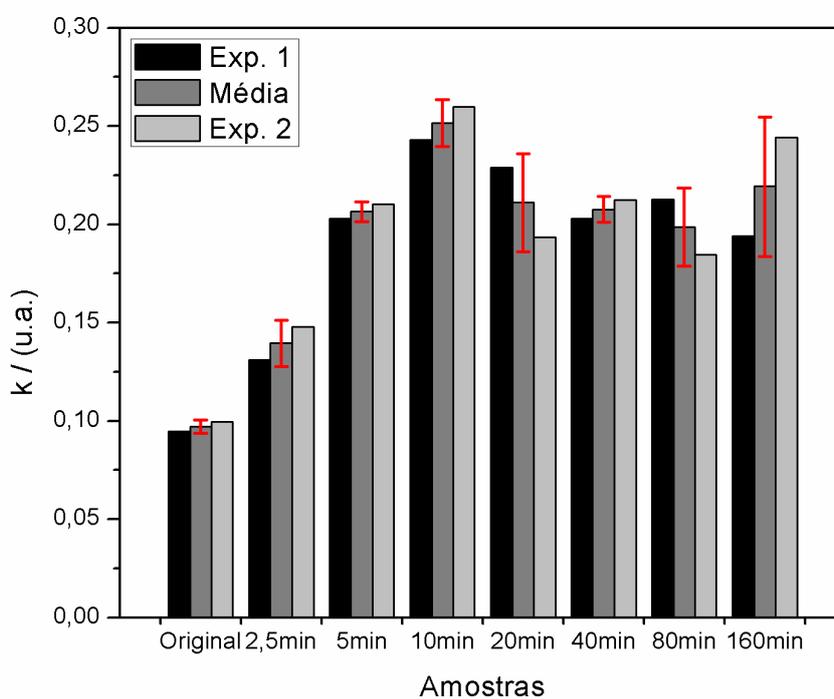


Figura 4.19: Variação do parâmetro cinético k calculado pelo modelo de pseudoprimeira ordem.

Assim como o ocorrido com o fertilizante SFS, a premissa teórica de que a solubilidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas também se mostrou presente nos resultados com a rocha fosfática Bayóvar. Outro ponto muito importante que esse estudo mostrou foi a diferença nos tempos de solubilização entre os dois materiais, mesmo eles sendo testados em diferentes condições (água para o fertilizante e ácido cítrico para a rocha) mostrando que a fase mineralógica em que o fosfato se encontra também é determinante para a sua disponibilização. Fazendo um parêntese com relação aos experimentos, se o fertilizante fosse solubilizado em ácido cítrico, todo o fosfato estaria disponível em poucos minutos. Se a rocha fosse solubilizada somente em água deionizada o experimento poderia durar meses para a total solubilização do material.

4.3 – Hidroxiapatita (Ha) e fluorapatita (Fa) sintéticas.

Conforme estudado no item anterior, a RFB pode ser constituída, por pelo menos dois tipos de apatitas. Sendo assim, foram feitos estudos com as duas fases identificadas, a hidroxiapatita (Ha) e a fluorapatita (Fa) sintetizadas separadamente a fim de compreender qual o papel de cada uma dentro da rocha. A hidroxiapatita e fluorapatita foram sintetizadas variando as temperaturas e os tempos de tratamento térmico a fim de se obter um conjunto de 12 amostras de diferentes tamanhos e morfologia para cada uma das duas fases.

A Figura 4.20 e 4.21 mostram os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de Ha e Fa respectivamente. Todas as 12 amostras sintetizadas de cada fase foram devidamente identificadas per meio das fichas padrão de difração PDF2 #01-089-6440 para a Ha e PDF2 #01-087-2462 para a Fa. Pode-se notar que os picos de difração da amostra correspondem com os picos do padrão também apresentados na figura.

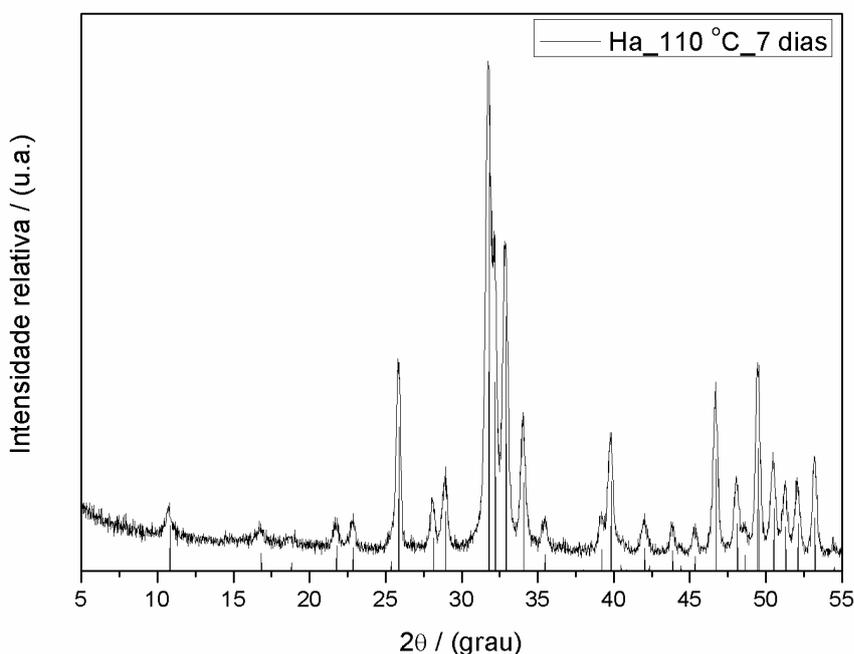


Figura 4.20: Padrão de difração de raios X da amostra *Ha_100°C_7dias* (hidroxiapatita).

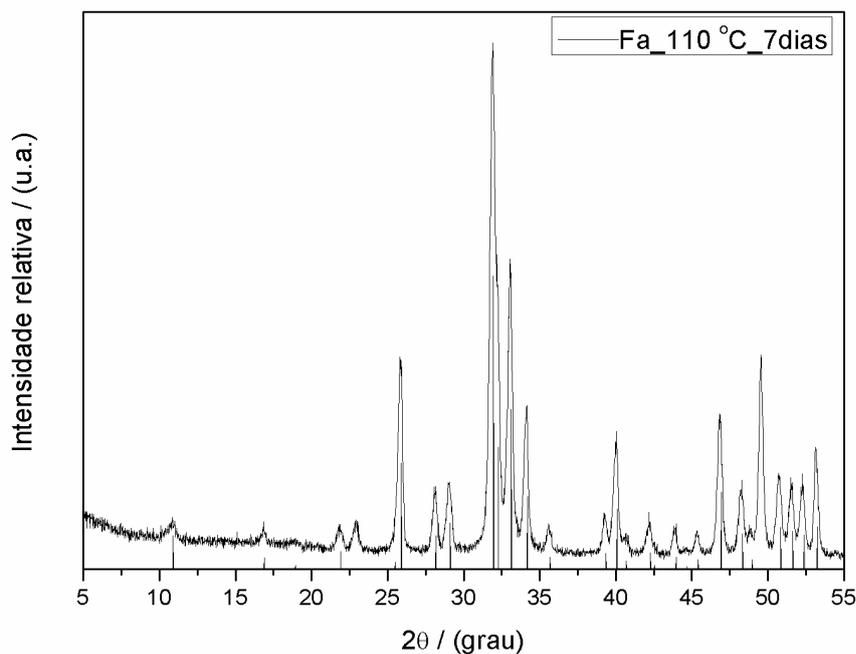


Figura 4.21: Padrão de difração de raios X da amostra *Fa_100°C_7dias* (fluorapatita).

Estudos conduzidos por OZEKI et al. (2010), REN et al. (2012) e HAO et al. (2014) mostram que há influência do tempo e temperatura na nucleação e crescimento dos cristais de hidroxiapatita. As Figuras 4.22 e 4.23 mostram como a temperatura influenciou na definição dos picos de difração das amostras de Ha e Fa respectivamente. É possível observar que os picos de difração vão ficando mais definidos ou seja, a relação largura/meia altura vai diminuindo conforme o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico evidenciando a melhor formação dos cristais. As Figuras 4.24 e 4.25 mostram a influência do tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras de Ha e Fa respectivamente. A influência do tempo também foi detectada, porém, em menor escala se comparada à influência da temperatura.

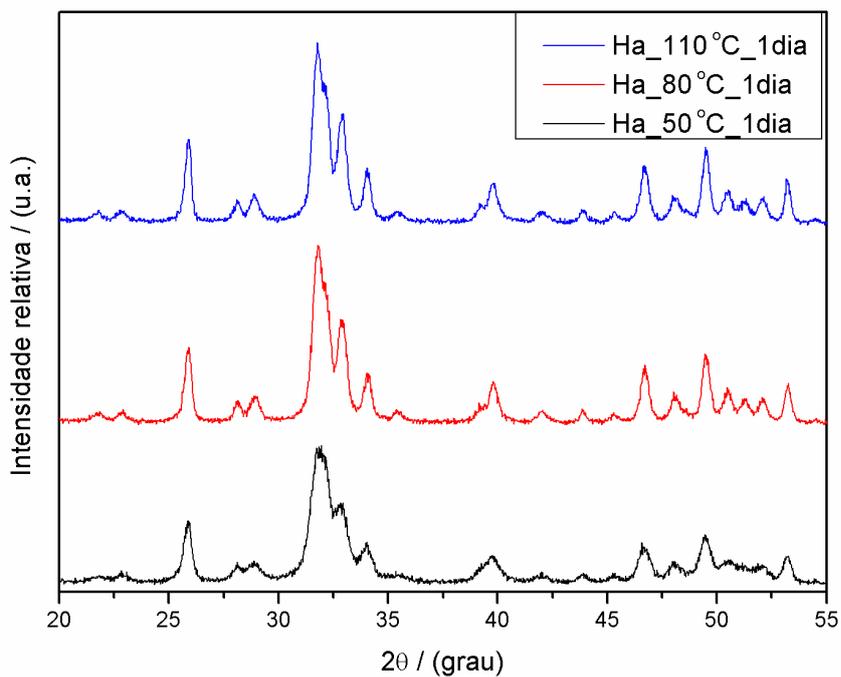


Figura 4.22: Hidroxiapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.

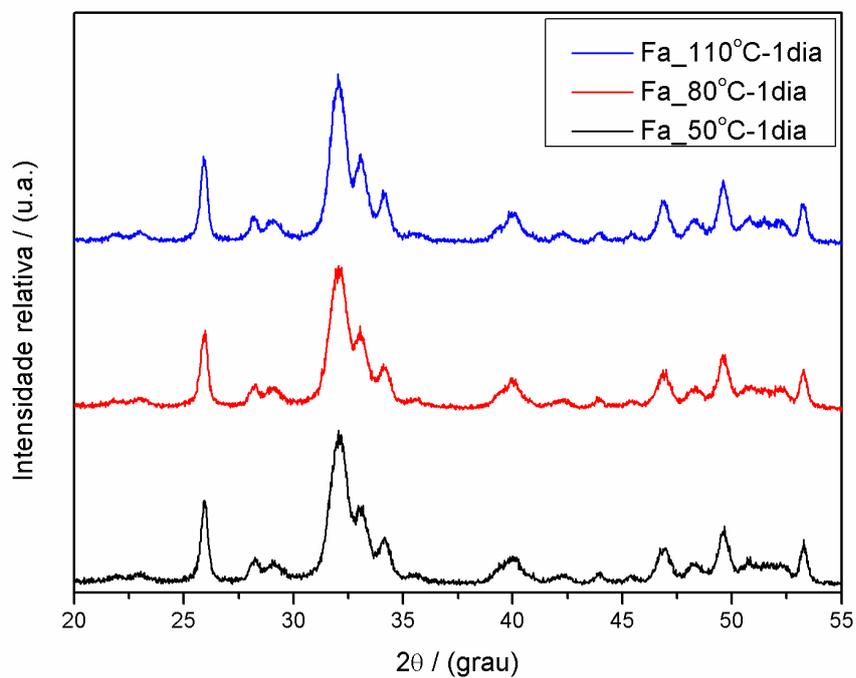


Figura 4.23: Fluorapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.

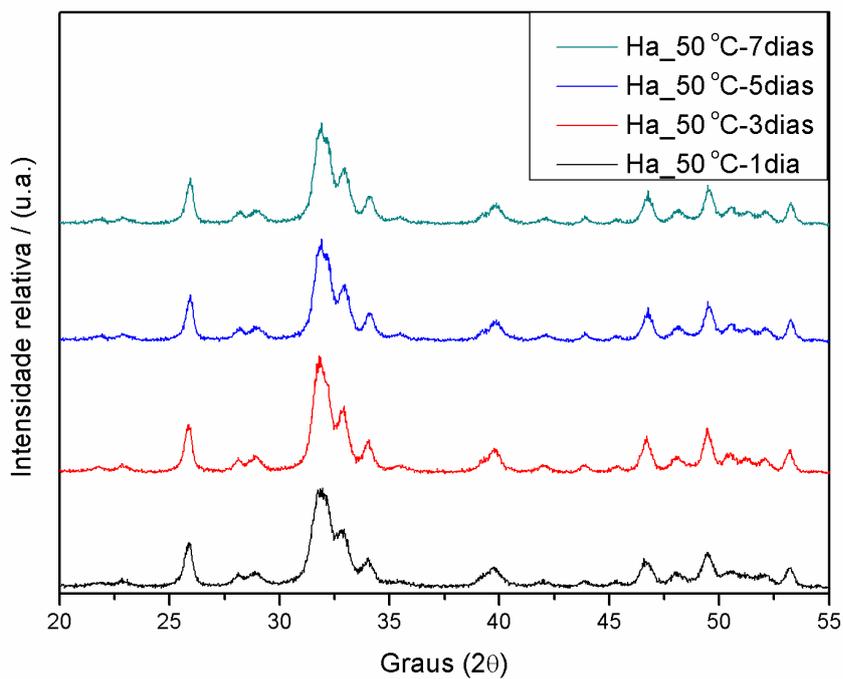


Figura 4.24: Hidroxiapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando o tempo de tratamento hidrotérmico.

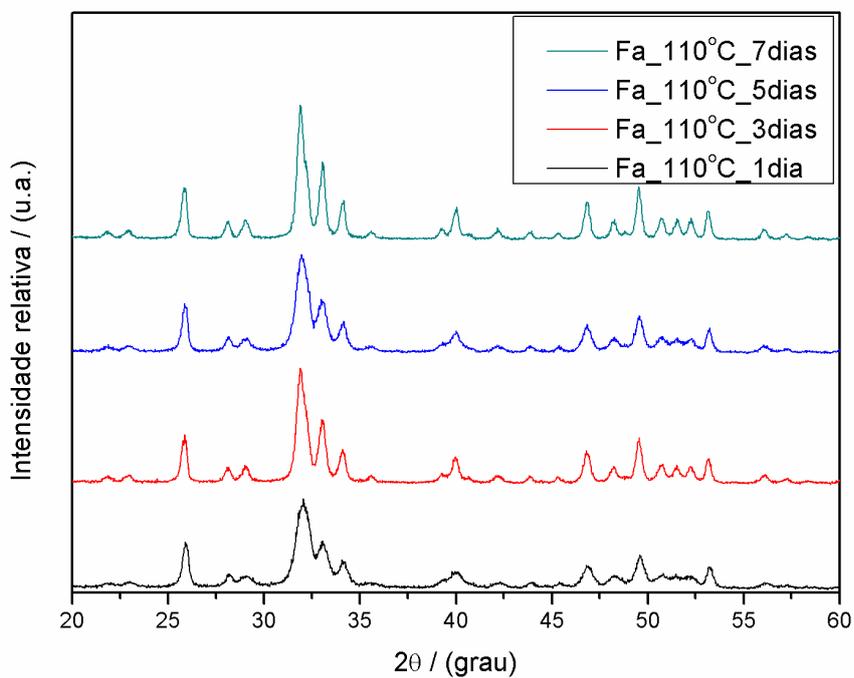


Figura 4.25: Fluorapatita - Comparação entre os difratogramas obtidos variando o tempo de tratamento hidrotérmico.

A fim de comprovar que houve realmente o crescimento dos cristais e de observar a sua morfologia e contorno de grão, foi feita a caracterização das amostras por meio da microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 4.26 e 4.27 mostra as imagens para cada uma das amostras sintetizadas de Ha e Fa, respectivamente. É possível observar a morfologia de bastonetes para as amostras, forma essa comum para esse tipo de material (SHOJAI et al., 2013). Cabe destacar o arredondamento das partículas de Ha devido ao aumento nos tempos de tratamento. Isto ocorre devido à solubilização das menores partículas em detrimento do crescimento das maiores partículas já existentes no meio reacional. A tendência (em muitos casos) é a formação de uma esfera, que é a forma que possui a menor energia superficial. Para as partículas de fluorapatita já não se observa esse comportamento tão claramente principalmente porque o produto solubilidade desse material (k_{ps} 25 °C $\approx 1,0 \times 10^{-61}$ a $1,0 \times 10^{-66}$) (McCANN, 1968; SPRINKLE, 1989; CHEN et al., 2004; PAN e DARVELL, 2007) é menor que o produto solubilidade da hidroxiapatita (k_{ps} 25 °C $\approx 1,0 \times 10^{-57}$ a $1,0 \times 10^{-59}$) (McDOWELL et al., 1977; BELL et al., 1978; KAUFMAN e KLEINBERG, 1979; SPRINKLE, 1989; CHEN et al., 2004; RECILLAS et al., 2012 e BARBOSA et al., 2014). Tendo em vista que houve o crescimento das partículas podemos concluir que um dos objetivos propostos com relação a síntese foi alcançado, que era o de se obter amostras sintéticas de tamanhos diferentes para os próximos ensaios.

Como mostrado nos estudos com o fertilizante SFS e a rocha fosfática Bayóvar a moagem diminuiu o tamanho das partículas, aumentando a sua área superficial específica. Para as amostras sintéticas acontece o contrário, quando ocorre o aumento (crescimento) do tamanho dos cristais ocorre à diminuição dos valores de área superficial específica. A fim de comprovar essa premissa foram feitas as análises de fisissorção de nitrogênio com isoterma de B.E.T. As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram os valores obtidos para a área superficial específica da Ha e Fa, respectivamente. Mesmo com pequenos desvios é possível observar a tendência de diminuição dos valores de área superficial. Novamente a influência da temperatura na diminuição dos valores de área foi maior do que a influência do tempo de tratamento.

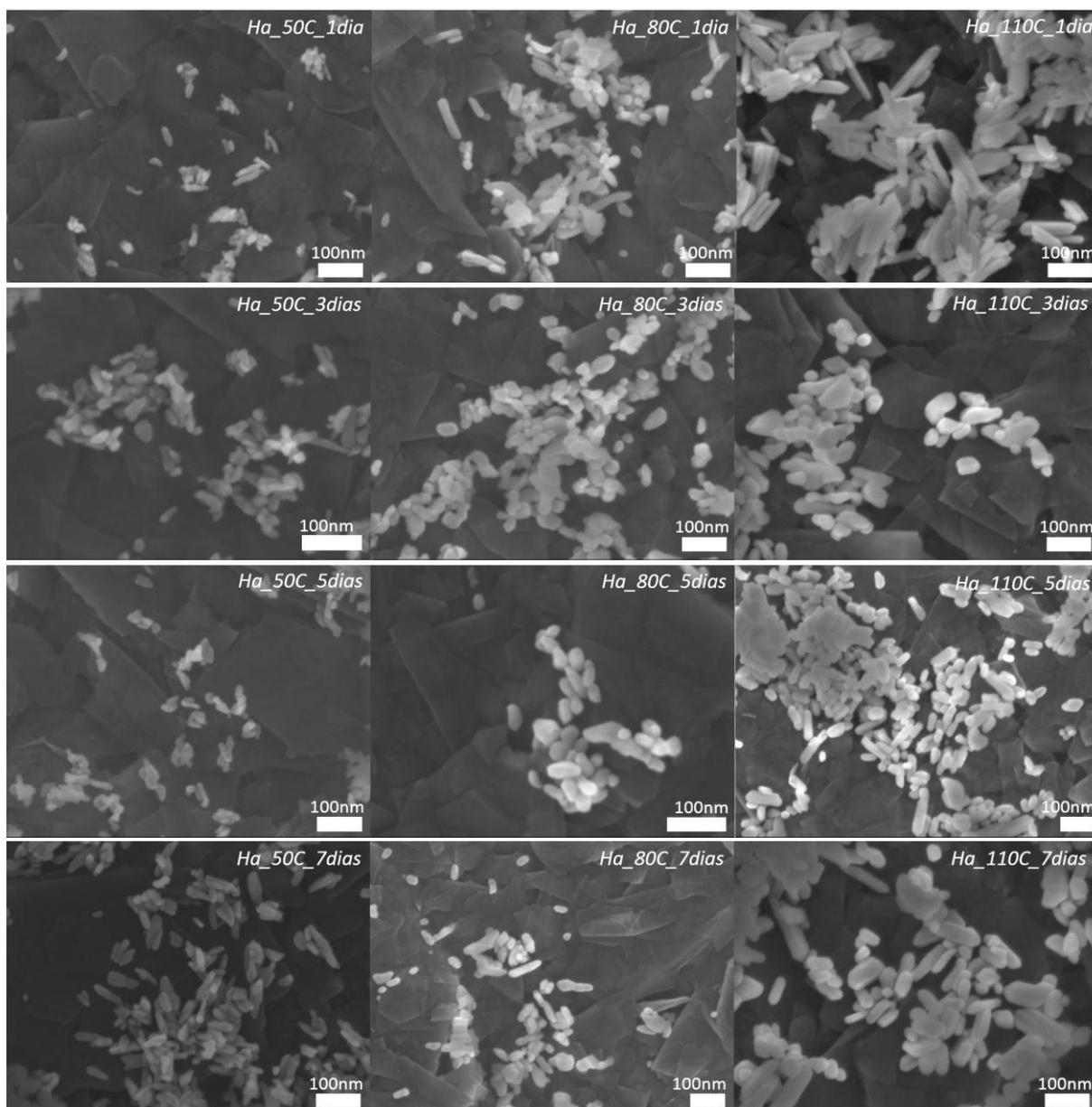


Figura 4.26: Imagens de MEV de todas as amostras de Hidroxiapatita sintetizadas.

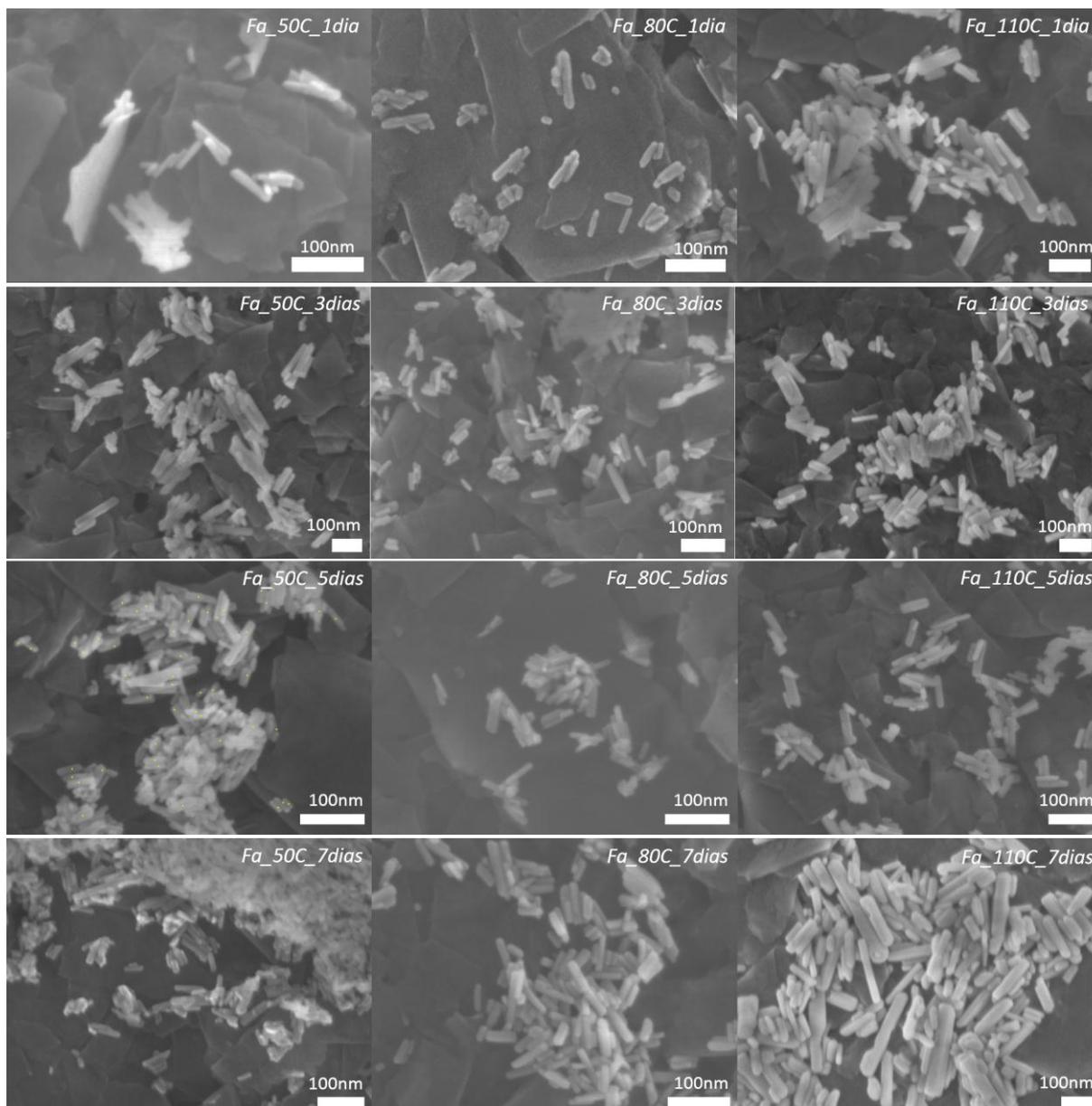


Figura 4.27: Imagens de MEV de todas as amostras de Fluorapatita sintetizadas.

Tabela 4.10: - Área superficial específica de todas as amostras de Hidroxiapatita.

Amostra	Área (m²/g)	Amostra	Área (m²/g)
Ha_50°C_1dia	84,7	Ha_50°C_3dias	74,2
Ha_80°C_1dia	58,3	Ha_80°C_3dias	58,8
Ha_110°C_1dia	58,3	Ha_110°C_3dias	57,1
Ha_50°C_5dias	72,7	Ha_50°C_7dias	78,7
Ha_80°C_5dias	52,6	Ha_80°C_7dias	61,3
Ha_110°C_5dias	51,5	Ha_110°C_7dias	38,8

Tabela 4.11: Área superficial específica de todas as amostras de Fluorapatita.

Amostra	Área (m²/g)	Amostra	Área (m²/g)
Fa_50°C_1dia	<i>89,1</i>	Fa_50°C_3dias	<i>58,5</i>
Fa_80°C_1dia	<i>83,5</i>	Fa_80°C_3dias	<i>70,1</i>
Fa_110°C_1dia	<i>78,4</i>	Fa_110°C_3dias	<i>35,8</i>
Fa_50°C_5dias	<i>98,3</i>	Fa_50°C_7dias	<i>86,5</i>
Fa_80°C_5dias	<i>113,7</i>	Fa_80°C_7dias	<i>66,5</i>
Fa_110°C_5dias	<i>66,8</i>	Fa_110°C_7dias	<i>21,8</i>

A análise termogravimétrica foi feita para observar o comportamento das amostras frente ao aumento de temperatura controlada. As Figuras 4.28 e 4.29 mostram o perfil de curvas TG observados para as amostras de Ha e Fa respectivamente. Todas as amostras obtiveram curvas similares a essas. Pode-se notar que a estabilidade do material é grande, pois, ao fim dos ensaios, houve uma perda de massa abaixo de 6% para ambos os casos. A maioria dessa perda se caracteriza por umidade natural da amostra. Estudos conduzidos por CIHLÁR et al. (1999), LIAO et al. (1999) e BARRALET et al. (2002) mostram que a hidroxiapatita em temperaturas abaixo dos 1000 °C é bastante estável, mudando de fase somente acima desse valor de temperatura. Justifica-se assim a baixa perda de massa obtida no ensaio, o mesmo ocorrendo para a fluorapatita (KOTSIS e FABIÁN, 1998 e MIAO, 2005).

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram a comparação entre as amostras tratadas durante um dia para as amostras de Ha e Fa, respectivamente. Podemos observar novamente a influência do aumento de temperatura na síntese das amostras. Nesse caso, as amostras tratadas com maiores temperaturas perderam menos massa, acredita-se que com o aumento da temperatura o cristal está melhor formado, indicando diminuições em possíveis poros ou imperfeições que possam acumular umidade e outras moléculas.

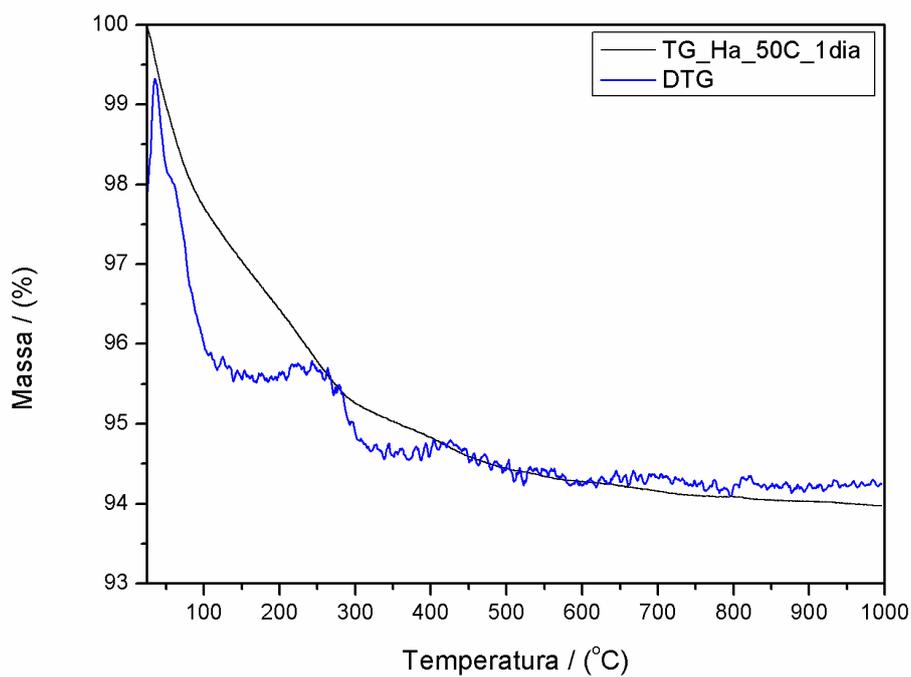


Figura 4.28: Hidroxiapatita – Curva Termogravimétrica da amostra Ha_50 °C_1dia.

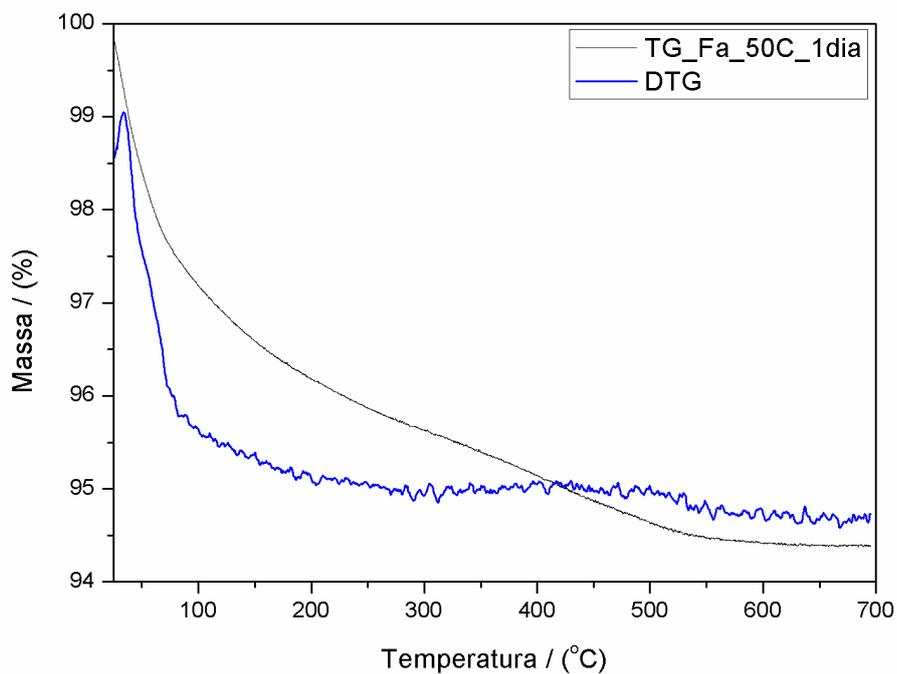


Figura 4.29: Fluorapatita – Curva termogravimétrica da amostra Fa_50 °C_1dia.

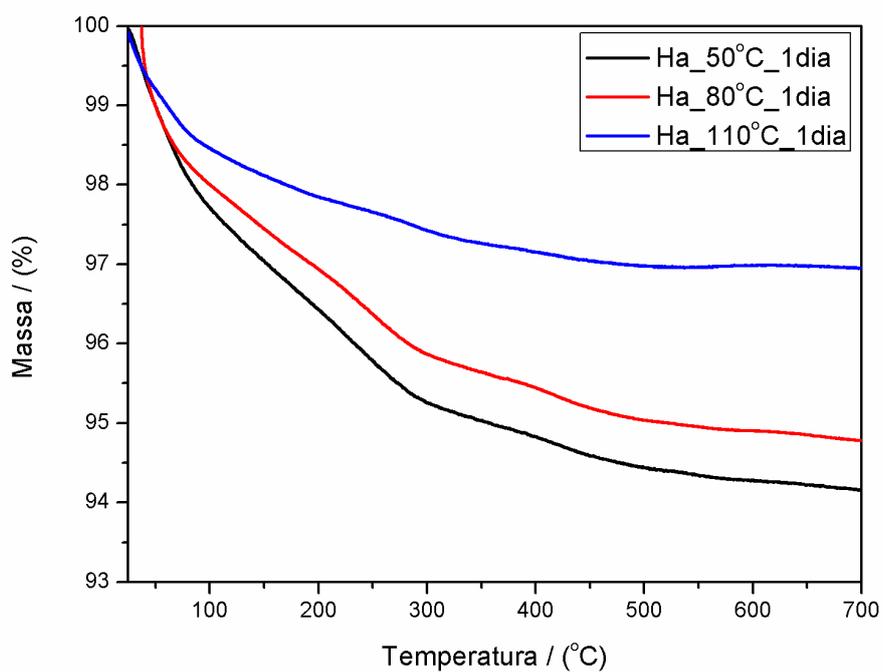


Figura 4.30: Hidroxiapatita - Comparação das curvas termogravimétricas de 3 amostras variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.

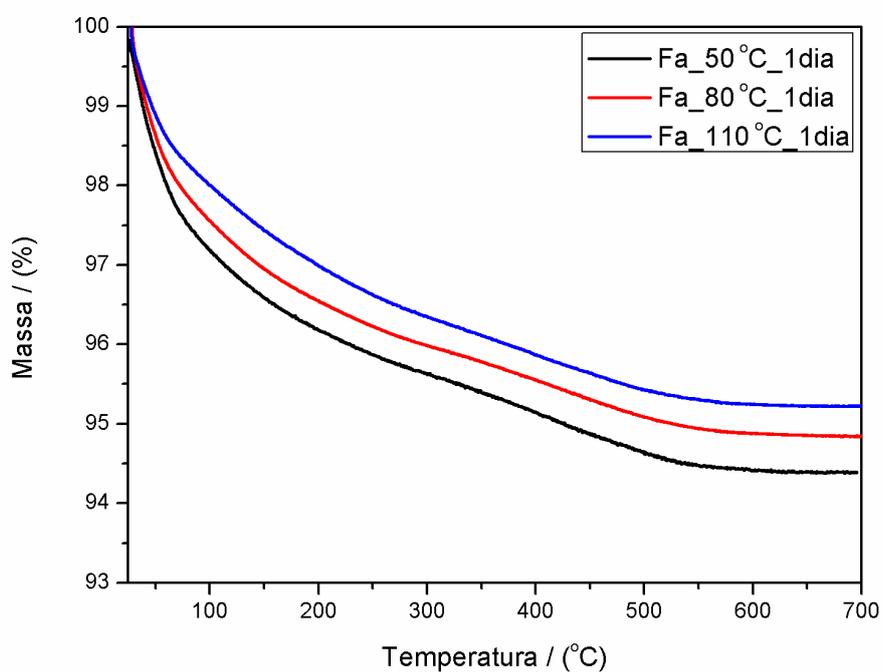


Figura 4.31: Fluorapatita – Comparação das curvas termogravimétricas de 3 amostras variando a temperatura de tratamento hidrotérmico.

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram as curvas de solubilidade para dois conjuntos de amostras de hidroxiapatita e fluorapatita respectivamente. O experimento foi feito da mesma forma que para a RFB, em tubos tipo *falcon* fechados com tampa contendo solução de ácido cítrico 2% em massa e 20 mg de amostra. Da mesma forma que para a rocha RFB, ocorreram também desvios experimentais, porém, a curva tracejada por modelo de pseudoprimeira ordem mostra a tendência de solubilização de cada amostra. Por meio das curvas tracejadas também é possível observar que a hidroxiapatita atinge antes a solubilização total se comparada às curvas de fluorapatita. Esse fato indica que possa ter ocorrido de fato a substituição da hidroxila pelo fluoreto na síntese proposta nesse trabalho, mostrando que a fluorapatita, por ser menos solúvel que a hidroxiapatita, demorou mais tempo para ser totalmente solubilizada comprovando os dados do produto solubilidade citados anteriormente. Ainda sobre as curvas é possível observar a diferença entre as amostras com relação aos tratamentos térmicos. Como mostrado anteriormente, os resultados de BET indicaram crescimento do tamanho dos cristais com o aumento da temperatura, fazendo diminuir, assim, sua área de superfície de contato com o meio logo, as curvas de solubilidade indicam que as maiores partículas também demoram mais tempo para serem solubilizadas.

Os parâmetros cinéticos calculados e mostrados nas Tabelas 4.12 e 4.13, mostram as diferenças nos valores das cinéticas de solubilização de cada amostra. Pode-se observar que as constantes da hidroxiapatita são maiores que as da fluorapatita portanto, a liberação do nutriente pelas partículas de Ha se faz mais rapidamente do as partículas de Fa. O parâmetro n calculado mostra que a difusão é anômala, pois além de depender do íon H^+ para a solubilização fato que pode estar ocorrendo é que a força eletromotriz do meio aumenta devido ao aumento de íons na solução modificando assim o mecanismo de solubilização.

Por meio desse estudo, fica comprovado que a fase mineralógica é determinante para a solubilização de qualquer material.

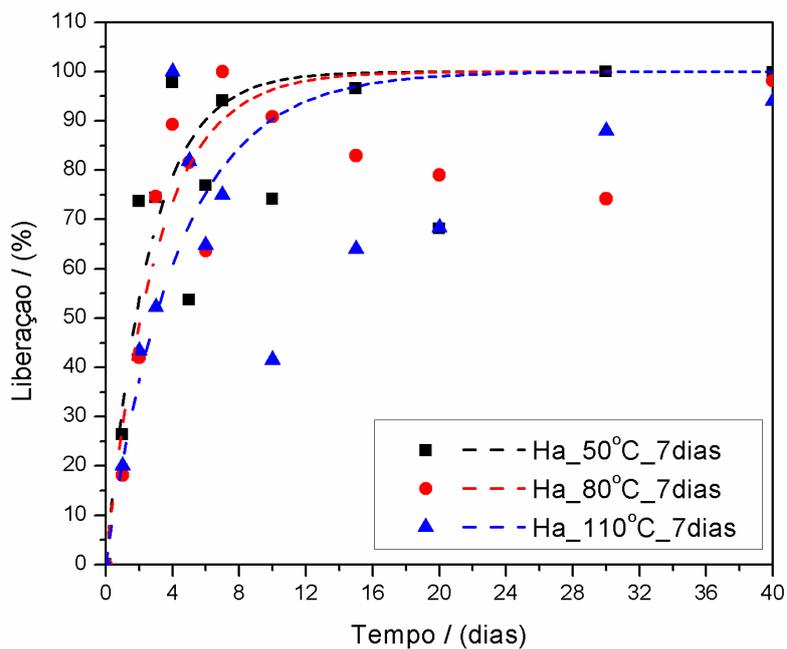


Figura 4.32: Hidroxiapatita – Curvas de liberação obtidas para 3 amostras do repetição 1.

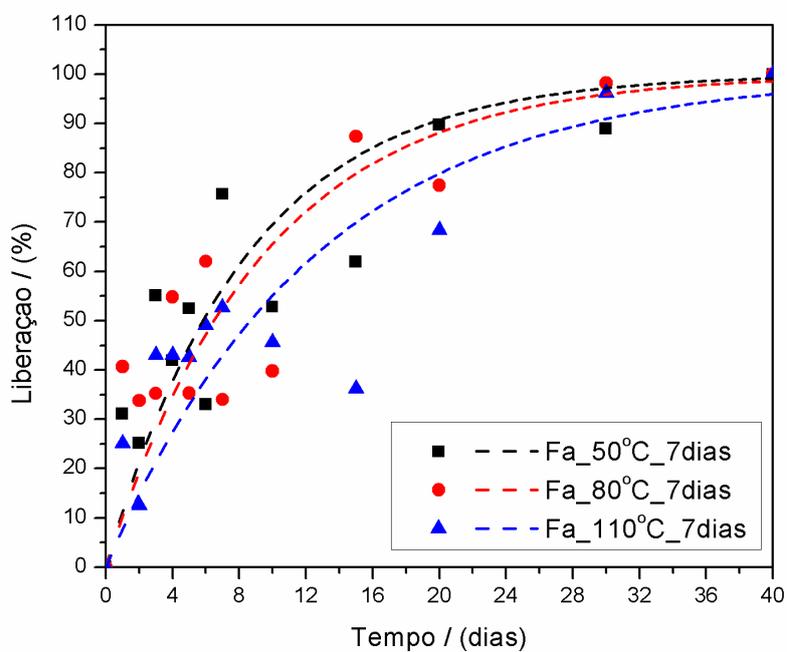


Figura 4.33: Fluorapatita – Curvas de liberação obtidas para 3 amostras do repetição 2.

Tabela 4.12: Hidroxiapatita – Parâmetros cinéticos calculados para todas as amostras.

Amostras	Ritger e Peppas				Pseudoprimeira ordem	
	<i>n</i>		<i>k</i>		<i>k</i>	
	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2
Ha_50°C_1dia	0,372	0,718	0,409	0,294	0,342	0,378
Ha_80°C_1dia	0,589	0,389	0,322	0,438	0,364	0,320
Ha_110°C_1dia	0,737	0,519	0,266	0,386	0,319	0,392
Ha_50°C_3dias	0,739	0,638	0,273	0,312	0,311	0,305
Ha_80°C_3dias	1,297	0,554	0,152	0,414	0,325	0,497
Ha_110°C_3dias	0,573	0,668	0,340	0,353	0,290	0,396
Ha_50°C_5dias	0,790	0,274	0,323	0,522	0,488	0,331
Ha_80°C_5dias	1,154	0,525	0,194	0,368	0,365	0,261
Ha_110°C_5dias	0,969	0,471	0,184	0,347	0,223	0,250
Ha_50°C_7dias	0,921	0,911	0,279	0,304	0,277	0,388
Ha_80°C_7dias	0,331	1,016	0,423	0,206	0,375	0,332
Ha_110°C_7dias	0,933	1,076	0,277	0,221	0,416	0,234

Tabela 4.13: Fluorapatita – Parâmetros cinéticos calculados para todas as amostras.

Amostras	Ritger e Peppas				Pseudoprimeira ordem	
	<i>n</i>		<i>k</i>		<i>k</i>	
	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2
Fa_50°C_1dia	0,285	0,245	0,340	0,361	0,171	0,147
Fa_80°C_1dia	0,362	0,377	0,289	0,243	0,211	0,104
Fa_110°C_1dia	0,561	0,179	0,195	0,400	0,140	0,144
Fa_50°C_3dias	0,333	0,324	0,266	0,275	0,115	0,108
Fa_80°C_3dias	0,341	0,430	0,267	0,193	0,145	0,088
Fa_110°C_3dias	0,354	0,397	0,268	0,218	0,119	0,095
Fa_50°C_5dias	0,325	0,193	0,275	0,383	0,139	0,137
Fa_80°C_5dias	0,177	0,391	0,448	0,204	0,199	0,081
Fa_110°C_5dias	0,357	0,306	0,275	0,311	0,169	0,133
Fa_50°C_7dias	0,229	0,346	0,340	0,272	0,160	0,119
Fa_80°C_7dias	0,255	0,311	0,353	0,291	0,143	0,107
Fa_110°C_7dias	0,365	0,414	0,236	0,213	0,084	0,080

5 – CONCLUSÕES:

Por meio desse estudo podemos concluir que os principais fatores que influenciam na solubilidade dos materiais fosfatados estudados foram: a fase mineralógica e o tamanho das partículas.

O fertilizante fosfatado é constituído por uma fase mineralógica muito solúvel, assim como os outros fertilizantes fosfatados vendidos no mercado (MAP, DAP, SFT, etc). Por mais solúvel que esse material seja houve resposta positiva quanto a diminuição do tamanho das partículas pela moagem. Esse e os outros fertilizantes fosfatados possuem uma resposta agrônômica bastante rápida na liberação do nutriente porém, em solos tropicais, se o nutriente não for aproveitado pela planta com certeza será imobilizado no solo devido a reações químicas com outros íons.

A rocha fosfática Bayóvar também obteve resposta positiva no aumento dos valores das constantes de cinética de solubilização, calculadas para o material, com o aumento nos tempos de moagem, chegando ao máximo de eficiência na liberação do nutriente na amostra com 20 minutos de moagem para o sistema (moinho/meio de moagem) utilizado nesse trabalho. Outro ponto importante desse estudo foi que ele mostrou que a fase mineralógica do fosfato é importante para a sua disponibilização.

Os estudos com as fases isoladas comprovaram que a fase mineralógica que o fosfato se encontra é determinante para a sua solubilização e, por consequência, a liberação do nutriente. Esse é um fator que deve ser levado em conta para determinar se a rocha deve ou não ser utilizada diretamente na lavoura.

Os experimentos conduzidos nesse trabalho foram otimizados em condições laboratoriais, controlando ao máximo variáveis como tempo, temperatura, agitação, pH e etc, a fim de estabelecer uma metodologia mais eficiente de avaliação da solubilidade desses tipos de materiais. Deve-se ter cuidado em comparar os resultados laboratoriais com os resultados obtidos de ensaios em campo, pois a dinâmica de solubilidade desse material no solo será completamente diferente, sofrendo influência de muitos outros fatores (umidade, pH e temperatura local, atividade microbiana dentre outros fatores).

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Por meio desse estudo fica evidente como sugestão para trabalhos futuros ensaios de campo para uma melhor avaliação da solubilidade do material em condições agronômicas quer seja em casa-de-vegetação ou em campo aberto para comparação com os dados laboratoriais.

Fazer o estudo da associação da rocha fosfática com outros microrganismos solubilizadores de fosfato para a formação de um biofertilizante, podendo aumentar ainda mais a cinética de solubilização desse material.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; “Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfato em latossolos desenvolvidos de basalto no extremo-sul do Brasil”. R. Bras. Ci. Solo., **27**: 985, 2003.

ANBALAGAN, G.; MUKUNDAKUMARI, S.; MURUGESAN K. S.; GUNASEKARAN, S. “Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum”. Vib. Spectrosc., **50**: 226, 2009.

AOUADA, F. A.; MUNIZ, E. C.; VAZ, C. M. P.; MATTOSO, L. H. C. “Correlação entre parâmetro da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose”. Quim. Nova., **32** (6): 1482, 2009.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. “A brief history of phosphorus: from the philosopher’s stone to nutrient recovery and reuse”. Chemosphere, **84**: 737, 2011.

ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. De. Físico-Química. 8ª ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 2008.

BADENS, E.; LLEWELLYN, P.; FULCONIS, J. M.; JOURDAN, C.; VEESLER, S.; BOISTELLE, R.; ROUQUEROL, F. “Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA)”. J. Solid. State. chem., **139**: 37, 1998.

BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; DANTAS, A. C.; OLIVIER, N. C. “The production of hydroxyapatite prototypes from solid bodies of gypsum/polyvinyl alcohol composites”. Mat. Res., **17** (1): 39, 2014.

BARRALET, J.; KNOWLES, J. C.; BONFIELD, S. B. W. “Thermal decomposition of synthesized carbonate hydroxyapatite”. J. Mater. Sci.-Mater. M., **13**: 529, 2002.

BARROS, C. S. C.; SILVA, S. F. “A balança comercial do agronegócio brasileiro de 1989 a 2005”. Rev. Econ. Sociol. Rural., **46**: 905, 2008.

BELL, L. C.; MIKA, H.; KRUGER, B. J. “Synthetic hydroxyapatite-solubility product and stoichiometry of dissolution”. Arch. Oral Biol., **23**: 329, 1978.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. “Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo”. Polímeros., **22** (2): 311, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO C. “Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers”. J. Agric. Food Chem., **61**: 7431, 2013.

BRADY, N. C. Natureza e propriedades dos solos. 5ª ed. Rio de Janeiro, Livraria Freitas Bastos S.A., 1979.

CAIONE, G.; LANGE, A.; BENETT, C. G. S.; FERNANDES, F. M. “Fontes de fósforo para adubação de cana-de-açúcar forrageira no cerrado”. *Pesq. Agropec. Trop.*, 41 (1): 66, 2011.

CANEVAROLO Jr, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros, 1ª ed. São Paulo, Artliber, 2004.

CHAGAS, W. F. T. Eficiência agrônômica do fosfato reativo de Bayóvar associado ou não à calagem no cultivo do capim-piatã. Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo - UFLA, 2014. Dissertação de Mestrado, 79 p.

CHEN, H.; SUN, K.; TANG, Z.; LAW, R. V.; MANSFIELD, J. F.; JAKUBOWSKA, A. C.; CLARKSON, B. H. “Synthesis of Fluorapatite nanorods and nanowires by direct precipitation from solution”. *Cryst. Growth Des.*, 6 (6): 1504, 2006.

CHEN, Z. F.; DARWALL, B. W.; LEUNG, V. W. H. “Hydroxyapatite solubility in simple inorganic solutions”. *Arch. Oral Biol.*, **49**: 359, 2004.

CHIEN, S.H. “Solubility assessment for fertilizer containing phosphate rock”. *Fert. Res.*, **35**: 93, 1993.

CHIEN, S. H.; MENON, R. G. “Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application”. *Fert. Res.*, **41**: 227, 1995.

CIHLÁR, J.; BUCHAL, A.; TRUNEC, M. “Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics”. *J. Mater. Sci.*, **34**: 6121, 1999.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento; Insumos: fertilizantes entregues ao consumidor. [2014]. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_10_09_15_44_30_0405_-_fertilizantes_entregues.pdf>. Acesso em: Out. 2014.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento; Séries históricas. [2015]. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_01_09_10_14_39_brasilpr odutoseriehist.xls>. Acesso em: Jan. 2015.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. “The story of phosphorus: Global food security and food for thought”. *Global. Environ. Chang.*, **19**: 292, 2009.

CULLITY, B. D. & STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 3ª ed. Nova Jersey, Prentice Hall, 2001.

DAWSON, C. J.; HILTON, J. “Fertilizer availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus”. *Food Policy*, **36**: S14, 2011.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E.; Fertilizantes: Uma visão global Sintética. Rio de Janeiro, BNDES Setorial, 2006.

DRUMMOND, L.; MAHER, W. "Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmmolybdenum blue complex Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate". *Anal. Chim. Acta.*, **302**: 69, 1995.

DUNBAR, R. B.; MARTY, R. C.; BAKER, P. A. "Cenozoic marine sedimentation in the Sechura and Pisco basins, Peru". *Paleogeogr. Palaeocl.*, **77**: 235, 1990.

ESLAMI, H.; MOZTARZADEH, F.; TAHRIRI, H. "Synthesis, characterization and thermal properties of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) nanopowders via pH cycling method". *Mater. Res. Innovations.*, **15** (3): 190, 2011.

ENÜSTÜN, B. V.; TURKEVICH, J. "Solubility of fine particles of strontium sulfate". *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (17): 4502, 1960.

FAO. Current World fertilizer trends and outlook to 2015. FAO - Food and Agriculture Organization Of The United Nations, Roma, 2011.

FAO. Fertilizer use by crop in Brazil. FAO - Food and Agriculture Organization Of The United Nations, Roma, 2004.

FATHI, M. H.; HANIFI, A. "Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method". *Mater. Lett.*, **61**: 3978, 2007.

FERREIRA, L. H. G.; GOMES, A. S.; POSSER, C. A.; **Fosfatos naturais na adubação de sistema de culturas de verão com ênfase no arroz irrigado**. Pelotas: Embrapa – Clima Temperado, 2008, 8p. (Embrapa Clima Temperado. Circular Técnica, 66).

FILIPPELLI, G. M. "The global Phosphorus cycle: past, present, and future". *Elements.*, **4**: 89, 2008.

FOSFERTIL – Vale Fertilizantes: Perfil corporativo e operacional. [2014]. Disponível em:
<<http://www.valefertilizantes.com/mda/modulos/conteudo/reInvestidores/riSobCamp/docs/FOSFERTIL%20-%20Atualizado%20em%2010-02-2010.pdf>>. Acesso em: Out. 2014.

FRANK, O. "Reactions of superphosphate in the soil". ISMA - Technical Conference, Landskrona, Sweden, 1947. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/en/images/Library_Downloads/LE%2052.pdf> Acesso em: Out. 2014.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L. C. & MICHAEL, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3ª ed., Nova Iorque, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.

GOMES, A. S.; FERREIRA, L. H. G.; BENDER, R. R.; **Uso do fosfato natural no cultivo de arroz, soja e milho em rotação, no sistema plantio direto**. Pelotas:

Embrapa – Clima Temperado, 2005, 37p. (Embrapa Clima Temperado. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 20).

HAO, L.; YANG, H.; ZHAO, N.; DU, C.; WANG, Y. “Controlled growth of hydroxyapatite fibers precipitated by propionamide through hydrothermal synthesis”. Powder. Technol. **253**: 172, 2014.

HEREDIA, M. A. L.; BOHNER, M.; ZHOU, W.; WINNUBST, A. J. A.; WOLKE, J. G. C.; JANSEN, J. A. “The effect of ball milling grinding pathways on the bulk and reactivity properties of calcium phosphate cements”. J. Biomed. Mater. Res. B., **98b**: 68, 2011

HSU, C. K. “A study on thermal behavior of uncalcined $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 mixtures”. Thermochim. Acta., **392-393**: 157, 2002.

HUG, S. “In situ fouries transform infrared measurements of sulfate absorption on hematite in aqueous solution”. J. Colloid Interf. Sci., **188**: 415, 1997.

IFA – International Fertilizer Industry Association [2011]. Feeding The Earth – Global Phosphate rock production trends from 1961 to 2010, reasons for the temporary set-back in 1988-1994. Disponível em: <
http://www.fertilizer.org/en/images/Library_Downloads/2011_ifa_pr_production_trends.pdf>. Acesso em: Out. 2014.

IFA – International Fertilizer Industry Association [2013]. Feeding The Earth – Direct application of phosphare rock (DAPR). Disponível em: <
http://www.fertilizer.org/en/images/Library_Downloads/2013_ifa_direct_application_pr.pdf>. Acesso em Out. 2014.

ISHERWOOD, K. F. Mineral Fertilizer use and the Environment, Rev. ed. Paris, IFA – International Fertilizer Industry Association, 2000.

IVELL, D. M. “Phosphate fertilizer production – from the 1980’s to 2011 and beyond”. Procedia Engineering., **46**: 166, 2012.

JACKSON, A. S. “Production of Single Superphosphate with a TVA Cone Mixer and Belt Den”, IN: Manual of Fertilizer Processing. NIELSSON, F.T. (Ed.), 1ª ed., Nova Iorque, Marcel Dekker, 1987, p. 125-138.

JAMAL, J. E. “Fire from urine: Henning Brand’s search for the philosopher’s stone”. J. Urology., 179 (4): 309, 2008.

JEMAL, M.; KHATTECH, I. “Simultaneous thermogravimetry and gas chromatography during decomposition of carbonate apatites”. Thermochim. Acta., **152**: 65, 1989.

JOHNSTON, A. E. Soil and Plant Phosphate. 1ª ed., Paris, IFA – International Fertilizer Industry Association, 2000.

KARN, J. F. “Phosphorus nutrition of grazing cattle: a review”. Anim. Feed Sci. Tech., **89**: 133, 2001.

- KAUFMAN, H. W.; KLEINBERG, I. "Studies on the incongruent solubility of hydroxyapatite". *Calcified Tissue Int.*, **27**: 143, 1979.
- KAUWENBERGH, S. J. *World Phosphate Rock Reserves and Resources*, 1^a ed., Alabama, IFDC – International Fertilizer Development Center, 2010.
- KONTOGEORGOS, D. A.; FOUNTI, M. A. "Gypsum board dehydration kinetics at autogenous water vapor partial pressure". *Thermochim. Acta.*, **545**: 141, 2012a.
- KONTOGEORGOS, D. A.; FOUNTI, M. A. "Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures". *Thermochim. Acta.*, **529**: 6, 2012b.
- KONTOGEORGOS, D. A.; MANDILARAS, I.; FOUNTI, M. "Scrutinizing gypsum board thermal performance at dehydration temperatures". *J. Fire Sci.*, **29**: 111, 2011.
- KOTSIS, I.; FABIÁN, R. "Chemical characterization of fluorhydroxyapatite plasma-spraying powders and plasma-sprayed coatings". *Adv. Technol. Mater.*, 1 (1): 18, 1998.
- LEE, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5^a ed. São Paulo, Editora Blucher, 1999.
- LEE, J. G.; HONG, S. M.; PARK, J. J.; LEE, M. K.; HONG, S. J.; JOO, U. H.; RHEE, C. K. "High energy ball-mill behavior of titania+hydroxyapatite composite nano-powders". *Mater. Charact.*, **61**: 1290, 2010.
- LIAO, C. J.; LIN, F. H.; CHEN, K. S.; SUN, J. S. "Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere". *Biomaterials.*, **20**: 1807, 1999.
- LIM, H. H.; GILKES, R. J.; McCORMICK, P. G. "Beneficiation of rock phosphate fertilisers by mechano-milling". *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, **67**: 177, 2003.
- LOO, S. C. J.; SIEW, Y. E.; HO, S.; BOEY, F. Y. C.; MA, J. "Synthesis and hydrothermal treatment of nanostructured hydroxyapatite of controllable sizes". *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **19**: 1389, 2008.
- LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. "Agrominerais – Fosfato" IN: *Rochas & Minerais Industriais – Usos e especificações*. LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Eds.), 2^a ed., Rio de Janeiro, CETEM-MCT, 2008, p. 141-180.
- LOUREIRO, F. E. V. L.; MELAMED, R. *O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica*. 1^a ed. Rio de Janeiro, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2006.
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E.; *Fundamentos da química do solo – Teoria e Prática*. 2^a ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 2002.
- MAAR, J. H. "Justus Von Liebig, 1803-1873. Parte 1: vida, personalidade, pensamento". *Quim. Nova.*, 29 (5): 1129, 2006.

MANZATTO, C. V.; FREITAS Jr, E.; PERES, J. R. R.; Uso Agrícola dos Solos Brasileiros. 1ª ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 2002.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Instrução Normativa 25/2009 [2009]. Disponível em: <
<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229186>>. Acesso em: Jan.2015.

MARSCHNER, H. Mineral Nutrition of higher plants. 2ª ed. Londres, Academic Press, 1995.

MARTINAZZO, R.; SANTOS, D. R.; GATIBONI, C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J. “Fósforo microniano do solo sob sistema plantio direto em resposta à adição de fosfato solúvel”. R. Bras. Ci. Solo., **31**: 563, 2007.

McARTHUR, J. M. “Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering”. Geochim. Cosmochim. Ac., **49**: 23, 1985.

McARTHUR, J. M.; BENMORE, R. A.; COLEMAN, M. L.; SOLDI, C.; YEH, H. W.; BRIEN, G. W. “Stable isotopic characterization of francolite formation”. Earth. Planet. Sc. Lett., **77**: 20, 1986.

McCANN, H. G. “The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride”. Arch. Oral Biol., **13**: 987, 1968.

McDOWELL, H.; GREGORY, T. M.; BROWN, W. E. “Solubility of $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37 °C”. J. Res. Nat. Bur. Stand., **81A**: 273, 1977.

MELILLO, E. D. “The first green revolution: Debt peonage and the making of the nitrogen fertilizer trade, 1840-1930”. Am. Hist. Ver., 117 (4): 1028, 2012.

MENDONÇA, V. R. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2014. Tese de Doutorado, 100 p.

MIAO, X.; CHEN, Y. “Thermal and chemical stability of fluoro-hydroxyapatite ceramics with different fluorine contents”. Biomater. 26 (11): 1205, 2005

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4ª ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1986.

NELSON, L. B. “Nelson, Advances in fertilizers”, IN: Advances in Agronomy. NORMAN, A.G. (Ed.), 1ª ed., Nova Iorque, Academic Press, 1965, p. 1-84.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Princípios de Bioquímica de Lehninger, 4ª ed. São Paulo, Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda., 2006.

OBA, C. A. I.; CHAVES, A. P. Crítica ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade. Séries e Documentos, 63. 1ª ed. Rio de Janeiro, CETEM-MCT, 2004.

OZEKI, K.; AOKI, H.; MASUZAWA, T. "Influence of the hydrothermal temperature and pH on the crystallinity of a sputtered hydroxyapatite film". Appl. Surf. Sci., **256**: 7027, 2010.

PAI, S. C.; YANG, C. C. "Effects of acidity and molybdate concentration on the kinetics of the formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex". Anal. Chim. Acta., **229**: 115, 1990.

PAN, H. B.; DARVELL, B. W. "Solubility of calcium fluoride and fluorapatite by solid titration". Arch. Oral Biol., **52**: 861, 2007.

PARTHIBAN, S. P.; ELAYARAJA, K.; GIRIJA, E. K.; YOKOGAWA, Y.; KESAVAMOORTHY, R.; PALANICHAMY, M.; ASOKAN, K.; KALKURA, S. N. "Preparation of thermally stable nanocrystalline hydroxyapatite by hydrothermal method". J. Mater. Sci.: Mater. Med., **20**: S77, 2009.

PEIXOTO, E. M. A. "Fósforo". Quím. Nova Esc., **15**: 51, 2002.

PEPPAS, N. A.; SHALIN, J. "A simple equation for the description of solute release III. Coupling of diffusion and relaxation". Int. J. Pharm. **57**: 169, 1989.

PEREIRA, E. I. Estudo do processo de liberação lenta de fertilizantes a partir de nanocompósitos de matriz uréia. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2014. Tese de Doutorado, 95 p.

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T.; BERBARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. "Urea-Montmorillonite-Extruded nanocomposites: A novel slow-release material". J. Agric. Food Chem., **60**: 5267, 2012.

PYLDME, M.; TYNSUAADU, K.; PAULIK, F.; ARNOLD, M. "Dehydrations of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and their reactions with KCl, examined with simultaneous TG, DTG, DTA, and EGA". J. Therm. Anal., **17**: 479, 1979.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. Handbook of Thermal Analysis Of Construction Materials. 1ª ed. Nova Iorque, Noyes Publications/William Andrew Publishing, 2002.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. Biologia Vegetal. 7ª ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 2007.

RECILLAS, S.; LUGO, V. R.; MONTERO, M. L.; CANO, S. V.; HERNANDEZ, L.; CASTAÑO, V. M. "Studies on the precipitation behavior of calcium phosphate solutions". J. Ceram. Process. Res., **13** (1): 5, 2012.

REN, F.; DING, Y.; GE, X.; LU, X.; WANG, K.; LENG, Y. "Growth of one-dimensional single-crystalline hydroxyapatite nanorods". J. Cryst. Growth., **349**: 75, 2012.

RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. "Assembly and properties of nanoparticles", IN: Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage. LEITE, E. R (Ed.), 1ª ed., Nova Iorque, Springer, 2009, p.33-79

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. "A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs". J. Control. Release.; **5**: 23, 1987a.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. "A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices". J. Control. Release.; **5**: 37, 1987b.

SALAS, J.; BENZO, Z.; GONZALEZ, G.; MARCANO, E.; GÓMEZ, C. "Effect of Ca/P ratio and milling material on the mechanochemical preparation of hydroxyapatite". J. Mater. Sci.-Mater. M., **20**: 2257, 2009.

SANTOS, H. Q.; FONSECA, D. M.; CANTARUTTI, R. B.; ALVAREZ, V. H. V.; NASCIMENTO JÚNIOR, D. "Níveis críticos de fósforo no solo e na planta para gramíneas forrageiras tropicais, em diferentes idades". R. Bras. Ci. Solo., **26**: 173, 2002.

SANTOS, J. Z. L.; NETO, A. E. F.; RESENDE, A. V.; CURI, N.; CARNEIRO, L. F.; COSTA, S. E. V. G. A. "Frações de fósforo em solo adubado com fosfatos em diferentes modos de aplicação e cultivado com milho". R. Bras. Ci. Solo, **32**: 705, 2008.

SANTOS, M. L.; FLORENTINO, A. O.; SAEKI, M. J.; APARECIDA, A. H.; LIA FOOK, M. V.; GUASTALDI, A. C.; "Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico". Eclét. Quím., **30**: 29, 2005.

SCHUFFERT, J. D.; KASTNER, M.; EMANUELE, G.; JAHNKE, R.A. "Carbonate-ion in francolite: a new equation". Geochim. Cosmochim. Ac., **54**: 2323, 1990.

SEAE – Secretaria de Acompanhamento Econômico – Ministério da Fazenda; Panorama do mercado de fertilizantes [2010]. Disponível em: <http://www.seae.fazenda.gov.br/central-de-documentos/panoramas-setoriais/Fertilizantes.pdf/at_download/file>. Acesso em: Out. 2014.

SHOJAI, M. S.; KHORASANI, M. T.; KHOSHDARGI, E. D.; JAMSHIDI A. "Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures". Acta. Biomater., **9**: 7591, 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. 3ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7ª ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2005.

SINCLAIR, A. G.; JOHNSTONE, P. D.; WATKINSON, J. H.; SMITH, L. C.; MORTON, J.; JUDGE, A. "Comparison of six phosphate rocks and single superphosphate as

phosphate fertilizers for clover-based pasture”. *New Zeal. J. Agr. Res.*, **41**: 415, 1998.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica Volume 2*. 8ª ed. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 2006.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E.; *Cerrado – Correção do solo e adubação*. 2ª ed. Brasília, EMBRAPA, 2004.

SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F.; BALIZA, D. P. “Calagem e adubação orgânica: Influência na adsorção de fósforo em solos”. *R. Bras. Ci. Solo.*, **30**: 975, 2006.

SPRINKLE, C. L. *Geochemistry of the Floridan aquifer system in Florida and in parts of Georgia, South Carolina and Alabama*. 1ª ed. Washington, U.A. Geological Survey Professional Paper, 1989.

STRATHERN, P. *O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Jorge Zahar Editor, 2002.

STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. “Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling”. *Thermochim. Acta.*, **332**: 89, 1999.

SYERS, J. K.; JOHNSTON, A. E.; CURTIN, D. Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use – Reconciling changing concepts of soil phosphorus behavior with agronomic information. *FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin* 18, FAO, Roma, 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 3ª ed. Porto Alegre, Artmed, 2004.

TAKAHASHI, H.; MAEHARA, I, KANEKO, N. “Infrared reflection spectra of gypsum”. *Spectrochim. Acta.*, 39A (5): 449, 1983.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. “Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations”. *J. Agric. Food Chem.*, **50**: 4634, 2002.

TÕNSUAADU, K.; KALJUVEE, T.; PETKOVA, V.; TRAKSMAA, R.; BENDER, V.; KIRIMÄE, K. “Impact of mechanical activation on physical and chemical properties of phosphorite concentrates”. *Int. J. Miner. Process.*, **100**: 104, 2011.

TRENKEL, M. E. *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*. Paris, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. 163p.

ULRICH, A. E.; FROSSARD, E. “On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity”. *Sci. Total. Environ.*, **490**: 694, 2014.

UNEP; *YEAR BOOK 2011 – Phosphorus and Food Production*. [2011]. Disponível em: < <http://www.unep.org/yearbook/2011/>>. Acesso em: Maio 2014.

UNIDO – United Nations Industrial Development Organization, IFDC – International Fertilizer Development Center, Fertilizer Manual, 3^a ed., Holanda, Kluwer Academic Publishers, 1998.

VANZEE, R. J.; KHAN, A. U. “The electronic origin of the cool green phosphorus flame”. Chem. Phys. Lett., 36 (1): 123, 1975.

WAKILI, K. G.; HUGI, E.; WULLSCHELEGER, L.; FRANK, T. “Gypsum board in fire – modeling and experimental validation”. J. Fire Sci., **25**: 267, 2007.

WANG, L.; WENG, L.; WANG, L.; SONG, S. “Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles with various counterions as templates”. J. Ceram. Soc. Jpn., **118**: 1195, 2010.

XU, J.; GILSON, D. F. R.; BUTLER, I. S. “FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate”. Spectrochim. Acta, Part A., **54**: 1869, 1998.

ZAHRANI, E. M.; FATHI, M. H. “The effect of high-energy ball milling parameters on the preparation and characterization of fluorapatite nanocrystalline powder”. Ceram. Int., **35**: 2311, 2009.

ZAPATA, F.; ROY, R. N. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. FAO – Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13, FAO, Roma, 2004.

ZHANG, H.; LI, S.; YAN, Y. “Dissolution behavior of hydroxyapatite powder in hydrothermal solution”. Ceram. Int., **27**: 451, 2001.