UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

FERTILIZANTES ORGANO-FOSFATADOS PRODUZIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT: ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Aline Carneiro Silverol

Orientadora: Profa. Dra. M. Cristina Motta de Toledo

TESE DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO

2010

Aos meus queridos pais, *Luci e Felício*,

razões de todo o esforço.

Ao amor da minha vida, *Rubens*,

pelo incentivo, carinho e companheirismo.

DEDICO

“Happy the man who has been able to learn the causes of things”.

Virgil: Georgics (II, 490)

Agradecimentos

A Deus e aos meus mentores espirituais.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo, profissional exemplar e pessoa indescritível. Não existem palavras que possam expressar toda a gratidão e carinho que tenho por ela.

Ao Prof. Dr. Leo M. Condron, supervisor do doutorado sanduíche, do *Soil and Physical Science Group, Lincoln University, Canterbury*, Nova Zelândia, pelo carinho, entusiasmo contagiante, paciência e por todos os ensinamentos relacionados à biogeoquímica do P.

Aos pesquisadores da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Drs. Ladislau Martin-Neto, Débora Milori, Marcelo Luiz Simões e Wilson Tadeu Lopes da Silva, pelas importantes contribuições na discussões sobre os métodos analíticos e a matéria orgânica

Aos Profs. Jose Camacho e M. Elena Taqueda, e a aluna de mestrado Vera Rodrigues, do Departamento de Engenharia Química da POLI – USP, pela troca de conhecimento, pelas importantes contribuições e opiniões sobre o equipamento Humifert e suas reações.

Às Profas. Marly Babinski, coordenadora do Programa de Geoquímica e Geotectônica; Maria Helena Bezerra Maia de Hollanda; Rosely A. L. Imbernon, Sonia M. Barros Oliveira e Wania Duleba, pela amizade e incentivo.

À Verônica, técnica do Laboratório de Análises Mineralógicas, pela dedicação, incentivo, companherismo e especialmente, pela amizade.

A todos os técnicos e funcionários do Instituto de Geociências, em especial ao Tadeu, da Seção de Apoio Acadêmico, Ana Paula e a Magali, ambas da secretaria da pós-graduação, e a Angelica e Silvana, técnicas do IGc – USP, pelo carinho e amizade.

Aos funcionários do *Soil and Physical Science Group, Lincoln University, Canterbury*, Nova Zelândia, pela paciência, agilidade, eficiência e, especialmente por todo o carinho e amizade durante meu trabalho.

A todos os colegas da pós-graduação do Instituto de Geociências, por tornar mais agradável os duros dias de trabalho que envolve uma tese.

Aos amigos da Nova Zelândia, que tornaram meus dias mais alegres e que colaboraram para que tudo saísse da melhor forma possível: Mariana Pares Andreucci; Leandro Loguercio e família; Helen e Richard, minha família na Nova Zelândia; Victoria Nall, Amanda Black e demais colegas da pós graduação da *Lincoln University*.

Aos amigos do CRUSP, por tornarem os dias mais difíceis nos melhores momentos da vida: Arthur (Tutu), Carlos, Danebe, Flávio, Jô Santos, Kelly, Leila, Paulo, Rosalina Andrade, Suene, Sandro, Sara Freitas.

Aos amigos Luciano Gonçalves, Silvia Cremonez e Paula Amaral, pela amizade, sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis e por todos os meios disponíveis.

À Daniele Sayuri, Giselle Boaventura Barros, Meriele Sutil, Nívea Magalhães, Karina Pavan e Renata Cometti, pela companhia, apoio e amizade, cada uma a sua maneira.

A toda família Carneiro, Silverol e Chiossi.

À minha prima Karulliny Silverol Siqueira, historiadora e mestranda, pela compreensão e amizade.

Aos meus pais, Felício Pedro Silverol e Luci Carneiro Silverol, exemplos de determinação, que sempre realizaram todos os meus sonhos, obrigada pelo apoio, pelo carinho, pela atenção, pela amizade e principalmente, pelo amor. E também aos seus respectivos companheiros, Fabíola e Manoel, por todo o carinho, consideração e torcida.

Ao meu marido, Rubens, por mostrar que a vida e a felicidade são muito além do que eu poderia imaginar e sonhar para mim.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado.

A CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

A FAPESP, pelo apoio a este projeto através do processo 03/06545-7 e 2008/50057-0.

A *Lincoln University, Canterbury*, Nova Zelândia, por toda a infra-estrutura colocada a disposição para a realização de parte dessa tese.

À empresa Galvani S.A. e ao CETEM/MCT pelo acesso à área e obtenção do minério fosfático de Angico dos Dias (BA).

Resumo

O processo Humifert de produção de fertilizantes pode constituir-se em uma nova alternativa de aproveitamento desses materiais, pois fabrica compostos a partir de minérios inadequados aos processos industriais atualmente em uso, e ainda utiliza material orgânico, favorecendo e ampliando o uso de resíduos orgânicos. Além disso, os compostos organo-fosfatados podem apresentar características mais apropriadas ao clima tropical, com liberação mais lenta de P_2O_5 e ainda, acrescentando matéria orgânica nos solos, melhorando suas características físico-químicas e possibilitando um aumento de produtividade.

Assim, os objetivos principais desta tese foram a (1) fabricação de fertilizantes organo-fosfatados a partir do minério fosfático de Angico dos Dias, (BA) e de dois tipos de lodo de esgoto doméstico (biossólido) antes e depois das alterações realizadas no reator, para avaliar se as mudanças promoveram modificações nos compostos; e a (2) caracterização dos compostos obtidos por métodos químicos (pH, Análise Elementar, Fracionamento Seqüencial do P e Solubilidade do P); mineralógicos (DRX, MEV/EDS e TG); e espectroscópicos (FTIR, FIL e RPE).

Os resultados obtidos indicaram que as alterações realizadas no reator promoveram significativas mudanças nas características químicas dos compostos, especialmente na solubilidade do P. A caracterização dos compostos Humifert mostrou que o processo foi capaz de modificar tanto a rocha fosfática quanto a matéria orgânica, transformando as formas menos solúveis presentes nesses materiais para formas mais solúveis. A disponibilização do P da rocha fosfática e a possível formação de *humic-like substances* devido à degradação da matéria orgânica promovida pelo ataque ácido permitiram a formação de complexos humato – fosfato, que resultaram na precipitação de *brushite-like.*

Abstract

The Humifert process has been to improve utilization of phosphatic rocks considered by manufactures as low-grade ore. In addition, this process utilizes organic waste such as biosolid to create an organic phosphate compound. The Humifert process involves reacting phosphate rock with organic waste in a bench reactor, with nitric acid that is just generated when nitric oxides come into the mixture (Sternicha 1980; Silverol *et al*. 2007). The apatite grains from the phosphatic rock are partially dissolved, releasing PO_4^{3-}, which can associate with organic phases present or transformed during the nitric reactions. Then, organic phosphatic compounds are generated, more soluble than natural phosphate rocks, but less soluble than traditional fertilizers.

The aims of this study were (1) to make phosphate-organic fertilizers with igneous phosphatic rock from Angico dos Dias, Bahia, Brazil and two kinds of biosolids (non-composted and composted); (2) to evaluate Humifert compounds produced before and after modifications in Humifert's reactor and if this modification promoted an improve on P solubility and (3) to characterize compounds obtained by several techniques (pH, elemental composition, sequential P fractionation, P solubility, X Ray Diffaction, Scanning Electron Microscopy, Fourier Transformer Infrared Spectroscopy, Termogravimetry, Electron Paramagnetic Resonance and Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy.

The results obtained indicate that Humifert process had effectively converted P from phosphatic rock to more soluble forms and new P compounds associated with inorganic and organic phases. The characterization of Humifert compounds showed that process modified phosphate rock as well as organic matter. Compounds demonstrated some transformations, from less soluble forms to more soluble forms and we were supposed that during Humifert process was formed humic-like substances and also brushite-like precipitation. This transformation is significant, because the acid attack from Humifret process was capable to degrade organic matter and thus formed new humato-phosphate complex.

Sumário

Agradecimentos 4
Resumo 6
Abstract 7
Sumário 8
Índice de Figuras 10
Índice de Tabelas 16
Capítulo 1 – Introdução 18
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica 23
2.1 – A matéria orgânica 23
2.2 – O Fósforo 31
2.2.1 – Importância e história 31
2.2.2 – O ciclo do fósforo 32
2.3 – Relações entre matéria orgânica e rocha fosfática 37
2.4 – O fósforo como recurso 40
2.5 – O processo Humifert 46
2.5.1 – Histórico e avanços 48
Capítulo 3 – Materiais e Método 55
3.1 – Materiais 55
3.1.1 – Rocha fosfática 55
3.1.2 – Matéria orgânica 58
3.2 – Método 60
3.2.1 – Fabricação dos compostos no reator micro piloto 61
3.2.2 – Caracterização dos compostos 66
Capítulo 4 – Resultados e discussões 76
4.1 – Caracterização dos materiais 76
4.1.1 – Rocha fosfática 76
4.1.2 – Material orgânico 77
4.2 – Caracterização dos compostos Humifert 82
4.2.1 – pH 83
4.2.2 – Análise Elementar (CNH) 86
4.2.3 – Fracionamento seqüencial do P 89

4.2.4 – Solubilidade do P 100
4.2.5 – Difração de Raios X (DRX) 116
4.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 125
4.2.7 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 149
4.2.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) 156
4.2.9 – Termogravimetria (TG) 157
4.2.10 – Espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) 160
4.3 – Integração dos resultados 164
Capítulo 5 – Considerações finais 169
Capítulo 6 – Referências bibliográficas 173

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura sugerida para o ácido húmico no solo. As cargas dos grupos COOH e OH são dependentes do pH; quando o pH aumenta, aumentam os locais negativamente carregados ou os locais ficam positivamente carregados quando o pH diminui (Havlin et al. 2005) 25

Figura 2 – Dinâmica da matéria orgânica do solo (Zech *et al.* 1997). Os processos podem ser controlados por diferentes fatores: (A) controle da qualidade e da quantidade das fontes primárias; (B) controle da atividade microbiana; (C) possível efeito catalítico na transformação direta; e (D) controle da estabilização pelos compostos inorgânicos..... 27

Figura 3 – Ciclo geral do P no solo (Pierzynski *et al.* 2005)..... 34

Figura 4 – Ciclo do P orgânico (Condron *et al.* 2005) 36

Figura 5 – Estruturas de alguns compostos de P (Cade-Menun, 2005)..... 37

Figura 6 – Curva mostrando a produção de P atual e o modelo para os próximos anos, ilustrando que a situação do P é similar ao comportamento apresentado pelo petróleo na década de 70 (Cordell *et al.* 2009). 42

Figura 7 – Reator Humifert (2004)..... 51

Figura 8 – Reator Humifert (2008)..... 53

Figura 9 – Amostra representativa do minério apatítico de Angico dos Dias – BA. . 55

Figura 10 – Difratograma de Raios X do minério fosfático de Angico dos Dias (AD). 56

Figura 11– Apatita primária residual ovóide em amostra alterada com apatita supérgena fibrorradiada ao redor (MO e MEV). 58

Figura 12 – Lodo de esgoto simples (LS)..... 58

Figura 13 – Lodo de esgoto compostado (LC) 58

Figura 14 – Difratograma de raios X do lodo simples (LS)..... 59

Figura 15 – Difratograma de raios X do lodo compostado (LC) 60

Figura 16 – Reator micro piloto antes das modificações..... 62

Figura 17 – Reator micro piloto após as modificações..... 62

Figura 17 – Esquema do fracionamento seqüencial do P proposto por Huang *et. al* (2008)..... 67

Figura 18 – Compostos Humifert após a realização do procedimento de Murphy e Riley (1962) 69

Figura 19 – Frações de P inorgânico presentes nos lodos simples (LS) e compostado (LC) utilizados na fabricação dos compostos Humifert. 79

Figura 20 – Frações de P orgânico presentes nos lodos simples (LS) e compostado (LC) utilizados na fabricação dos compostos Humifert 80

Figura 21 – Espectro de infravermelho do lodo simples. 81

Figura 22 – Espectro de infravermelho do lodo compostado. 82

Figura 23 – Evolução do pH *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert para os compostos produzidos na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1). 84

Figura 24 – Evolução do pH *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert para os compostos produzidos na segunda etapa (ADLS2 e ADLC 2). 85

Figura 25 – Proporção das frações de P inorgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLS1. 90

Figura 26 – Proporção das frações de P inorgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLC1. 91

Figura 27 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos de exposição do P inorgânico presente na fração H_2O – P. 92

Figura 28 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração membrana – P. 93

Figura 29 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração $NaHCO_3$ – P. 93

Figura 30 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração NaOH – P. 94

Figura 31 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração HCl – P. 95

Figura 32 – Proporção das frações de P orgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLC1. 97

Figura 33 – Proporção das frações de P orgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLS1. 98

Figura 34 – P orgânico presente na fração H_2O – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1). 99

Figura 35 - P orgânico presente na fração $NaHCO_3$ – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1). 99

Figura 36 – P orgânico presente na fração NaOH – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1). 100

Figura 37 – Comparativo geral dos compostos ADLS1, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico. ... 101

Figura 38 – Comparativo geral dos compostos ADLC1, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico. ... 102

Figura 39 – Comparativo geral dos compostos ADLS2, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico. ... 103

Figura 40 – Comparativo geral dos compostos ADLC2, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico. ... 104

Figura 41 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator água, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas. 106

Figura 42 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator água, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas. 107

Figura 43 - Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas. 108

Figura 44 - Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas. 109

Figura 45 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator CNA, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas. 111

Figura 46 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator CNA, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas. 112

Figura 47 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator água para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa. 113

Figura 48 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator ácido cítrico 2% para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa..... 113

Figura 49 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator CNA para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa. 114

Figura 50 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator água, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa. 114

Figura 51 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa..... 115

Figura 52 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator CNA, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa. 115

Figura 53 – Difratogramas dos compostos ADLS 1 117

Figura 54 – Difratogramas dos compostos ADLC1 119

Figura 55 – Difratogramas dos compostos ADLS2 121

Figura 56 – Difratogramas dos compostos ADLC2 123

Figura 57 – (1) Visão geral do composto ADLS 0h, mostrando grãos de quartzo e apatita, indicadas pelas setas, em meio ao material orgânico e (2) imagem mostrando os minerais ferromagnesianos e terras raras em meio ao material orgânico. 127

Figura 58 – Imagem geral mostrando (1) grão de apatita; (2) fragmento de material orgânico; (3) óxido de Fe e (4) aglomerados de matéria orgânica com sua composição obtida pontualmente por EDS. 128

Figura 59 – Aspecto geral do composto ADLC 0h, mostrando aglomerados de matéria orgânica (4 e 7), minerais ferromagnesianos (2, 3 e 6) e grãos de apatita (1), também apresentada em detalhe..... 130

Figura 60 – Imagem de MEV/EDS mostrando aglomerados de matéria orgânica (17), minerais ferromagnesianos (15) e grãos de apatita (14 e 16), também apresentada em detalhe, evidenciando a morfologia. 131

Figura 61 – Imagem mostrando (1) grão de apatita; (2) quartzo; e (3) aglomerado de matéria orgânica, analisado por EDS, mostrando sua diversidade composicional. 132

Figura 62 – Imagem de MEV mostrando aglomerado de matéria orgânica. 133

Figura 63 – Imagem geral mostrando os grãos de apatita, sinalizados com setas, envolvidos por matéria orgânica, e aglomerados de matéria orgânica. 134

Figura 64 – Imagem (1) mostrando aglomerado de matéria orgânica envolvendo um grão de apatita e (2) grão de apatita em detalhe, mostrando possíveis feições de dissolução promovidas pelo processo Humifert. 136

Figura 65 – Imagem mostrando (8) aglomerado de matéria orgânica e sua composição química, (5) apatita, (6) magnetita e (7) feldspato. Selecionado com um círculo vermelho, material que precipitou após o processo Humifert. 137

Figura 66 – Imagem ao MEV mostrando visão geral do composto ADLS 10h, com aglomerados de matéria orgânica, grãos de apatita (apontados pelas setas) e material precipitado (pontos brancos). 138

Figura 67 – (1) Grão de apatita envolvido por matéria orgânica e (2) detalhe do grão, mostrando feições de dissolução provavelmente provocadas pelo processo Humifert..... 140

Figura 68 – Imagem mostrando (1) grãos de apatita com corrosão nas bordas e aglomerados de matéria orgânica, além da presença de minerais precipitados e (2) detalhe de um grão de apatita, mostrando corrosão no meio e na borda do grão. 141

Figura 69 – Aglomerados de matéria orgânica e grão de apatita envolvido por matéria orgânica..... 143

Figura 70 – Imagem mostrando grão de apatita com feições de dissolução, envolvido por matéria orgânica. Nos círculos encontram-se material precipitado.. 144

Figura 71 – Grão de apatita parcialmente dissolvido pelo ataque ácido do processo Humifert..... 145

Figura 72 – Grão de apatita parcialmente dissolvido e, no seu entorno, a presença de *brushite-like*, com morfologia similar à observada por Fernandes (2007) (Figura 73). 147

Figura 73 – Imagem de MEV de monetita obtida por precipitação em laboratório (Fernandes, 2007)..... 148

Figura 74 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLS1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert..... 152

Figura 75 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLC1,mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert..... 153

Figura 76 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLS2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert..... 154

Figura 77 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLC2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert..... 155

Figura 78 – Exemplo de um espectro de RPE de ácido húmico extraído de um solo (Gonzalez-Perez *et al.* 2004) 156

Figura 79 – Espectro de RPE obtido para o composto Humifert ADLC2 6h. 157

Figura 79 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 0h. 158

Figura 80 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 6h. 159

Figura 81 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 12h. 159

Figura 82 – Espectros de FIL dos compostos ADLS1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert 162

Figura 83 – Espectros de FIL dos compostos ADLC1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert 162

Figura 84 – Espectros de FIL dos compostos ADLS2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert 163

Figura 85 – Espectros de FIL dos compostos ADLC2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert 163

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Características químicas dos lodos simples e compostado utilizados no processo Humifert. 59

Tabela 2 – Características químicas e quantidade utilizada dos materiais usados na fabricação dos compostos Humifert. 63

Tabela 3 – Relação dos compostos Humifert produzidos 65

Tabela 4 – Características químicas do minério fosfático de Angico dos Dias, BA. . 77

Tabela 5 – Porcentagem de P inorgânico presente no minério fosfático de Angico dos Dias, BA. 77

Tabela 6 – Características químicas dos lodos simples e compostado utilizados no processo Humifert 78

Tabela 7 – Porcentagem de P inorgânico dos lodos simples e compostado utilizado nos compostos Humifert. 78

Tabela 8 – Porcentagem de P orgânico dos lodos simples e compostado utilizado nos compostos Humifert. 80

Tabela 9 – Relação das técnicas analíticas empregadas e os conjuntos de compostos analisados (primeira etapa e segunda etapa). Os compostos selecionados referem-se a aqueles que foram escolhidos por serem mais representativos, de acordo com os resultados obtidos por outras técnicas 83

Tabela 10 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLS produzidos na primeira etapa. 86

Tabela 11 - Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLC produzidos na primeira etapa. 87

Tabela 12 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa. 88

Tabela 13 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa. 89

Tabela 14 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator água dos compostos ADLS. 105

Tabela 15 – Porcentagem de aumento da solubilidade de P para o extrator água dos compostos ADLC 105

Tabela 16 – Porcentagem de aumento da solubilidade de P para o extrator ácido cítrico 2% dos compostos ADLS. 107

Tabela 17 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator ácido cítrico 2% dos compostos ADLC. 108

Tabela 18 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator CNA dos compostos ADLS. 110

Tabela 19 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator CNA dos compostos ADLC. 110

Capítulo 1 – Introdução

Os solos brasileiros, de uma maneira geral, possuem grandes restrições com relação à produção agrícola, já que são intensamente lixiviados, em virtude da predominância do clima tropical em sua formação. É importante salientar também que o esgotamento da fertilidade do solo em países de clima tropical é ocasionado não somente pelos agentes naturais, como a lixiviação, mas também do uso agrícola intensivo. Assim, para a viabilização da produção, é necessária a aplicação de fertilizantes para suprir o solo de macro e micronutrientes, indispensáveis ao desenvolvimento das plantas.

Por outro lado, o manejo aplicado na maioria das áreas agricultáveis no Brasil é inadequado e pouco eficiente, pois são utilizados fertilizantes químicos não apropriados para o tipo de solo e clima brasileiros, pois sua alta solubilidade facilita tanto os processos de indisponibilização, através da adsorção pelos minerais do solo, bem como sua lixiviação devido ao clima tropical (Van Straaden, 2006). As formulações mais utilizadas no Brasil são fabricadas com tecnologia importada de países com clima, mineralogia e dinâmica do solo bem diferentes das encontradas no Brasil.

O fósforo é um dos principais problemas relacionados à fertilização dos solos, devido ao seu comportamento biogeoquímico complexo e à sua baixa abundância no solo. Haygarth *et al*. (2005) alertam que, devido a problemática da presença do P no solo, são realizadas aplicações maciças de fertilizante químico fosfatado (20 e 50 kg por hectare/ano) sendo que a planta utiliza de imediato cerca de 8% desse total, e o restante fica disponível para ser adsorvido pelos minerais do solo e lixiviado pelas águas superficiais e pelos processos erosivos (Quinton *et al.* 2010).

A grande maioria dos fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil origina-se principalmente do tratamento sulfúrico de concentrados de apatita, que requer, nos concentrados de minério, teores de 34 a 37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2, Fe_2O_3 e Al_2O_3. A obtenção de concentrados que atendam às especificações de mercado, com no mínimo 25% de P_2O_5, inviabiliza a explotação mineira de muitos depósitos de rochas fosfáticas, já que boa parte desses depósitos, além de apresentarem problemas com relação ao teor ideal de P_2O_5, também apresentam

impurezas que encarecem os processos de beneficiamento (Gharabaghi *et al.* 2010). Além disso, o tratamento dos minérios para obtenção dos concentrados resulta em grandes perdas de fósforo durante os rigorosos processos industriais. Ou seja, grandes volumes de matérias primas minerais deixam de constituir jazidas, sendo considerados estéreis ou minérios marginais e porções significativas do material lavrado são desprezadas como rejeitos de beneficiamento.

A matéria prima nacional para os fertilizantes fosfatados tem baixos teores (5 a 7% de P_2O_5 em minérios lateríticos formados por intemperismo de complexos carbonatíticos principalmente, quando os grandes exportadores de minério fosfático têm jazidas de origem em fosforitos, com 20 a 30% de P_2O_5) e constituição complexa, com variedade mineralógica que encarece a separação dos minerais de ganga. Por outro lado, os solos tropicais são pobres em nutrientes e em matéria orgânica, além de apresentar a característica de alta fixação de P em seus minerais típicos (caolinita e oxihidróxidos de Fe), necessitando, para uma alta produção agrícola, da aplicação de doses maciças de fertilizantes químicos.

A situação é agravada pelas indústrias brasileiras de fertilizantes fosfatados, que exigem certo grau de solubilidade (inadequado ao clima tropical, em que chove muito e a maior parte do P é solubilizado e ou fixado pelos minerais ou lixiviado, sem aproveitamento pelas plantas), além de certo grau de pureza, o que é inócuo pois há impurezas que não prejudicam a eficiência agronômica, mas necessitam de tratamentos caros e complexos para separação e eliminação do produto final.

Righi *et al.* (2005) enfatizam, do ponto de vista ambiental, a importância da utilização de processos alternativos aos normalmente usados na produção de fertilizantes fosfatados, para melhor aproveitamento das jazidas. Esses autores mostraram que a rota nítrica, ou seja, o ataque do minério fosfático por HNO_3 ao invés de H_2SO_4, gera como produtos da reação $Ca(NO_3)_2$ e H_3PO_4, que permanecem no fertilizante. Desse modo, além de se obter um fertilizante complexo (com nitrogênio e fósforo), ainda evita-se a produção de fosfogesso, produto residual do processo químico, que pode conter quantidade significativa de elementos como urânio, thório e cádmio, e constitui uma das principais causas de poluição radioativa tanto na produção de fertilizantes quanto nos locais onde são armazenados os rejeitos.

Existem, ainda, outros problemas que aumentaram à medida que a população ficou cada vez mais numerosa e urbanizada. Além da maior demanda por alimentos e biocombustíveis, e, conseqüentemente, fertilizantes, há, também, a maior produção de resíduos, como o lodo de esgoto doméstico, conhecido como biossólido. Os biossólidos são um produto inevitável do tratamento de esgoto, e seu manejo e armazenamento constituem-se em uma das fases mais dispendiosas do tratamento desses resíduos (Sumner, 2000; Huang *et al.* 2008). Com isso, aumentam-se a cada dia o interesse e as pesquisas relacionadas a utilização desse material, que, a longo prazo, e com os devidos cuidados, especialmente com metais pesados e patógenos que podem estar presentes nesses materiais, podem constituir-se em uma importante fonte de matéria orgânica para os sistemas agrícolas (Sumner, 2000).

Assim, a busca por novas formas de utilização dos materiais fosfáticos, por meio de novos processos de beneficiamento, e estudos sobre o aproveitamento de jazidas com baixo teor em P_2O_5 e dos fosfatos não apatíticos, muito freqüentes na maioria dos complexos carbonatíticos brasileiros, tem sido valorizada e estimulada. Da mesma forma, deve ser valorizada e pesquisada a oportunidade de utilização de rejeitos como lodo de esgoto, que enriquece ainda mais os insumos alternativos para fertilização, pois são bem conhecidos os benefícios de adição de matéria orgânica no solo.

Nesse contexto, o processo Humifert (Sternicha, 1988) representa uma alternativa para o aproveitamento dos materiais fosfáticos não aproveitados para a produção de compostos fertilizantes e de matéria orgânica. O processo baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo NH_3, H_2O, materiais fosfáticos e orgânicos. Na fase final das reações, o ácido nítrico formado ataca a apatita presente no material fosfático, liberando total ou parcialmente o fósforo, formando novos compostos fosfáticos associados aos materiais orgânicos. Esses compostos possuem como vantagem uma liberação mais lenta do P neles contido, podendo ser utilizados não só como alternativa aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, como também para a valorização dos materiais fosfáticos de baixo teor, de difícil aproveitamento ou de rejeito de minas e usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento desses materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil

das jazidas e a explotação mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, estocagem e a quantidade destes rejeitos a ter interação físico-química com o ambiente.

A utilização de matéria orgânica para a fabricação dos compostos também constitui um benefício ambiental, já que abre mais um campo de utilização de materiais como lodo de esgoto e resíduos agro-industriais, diminuindo assim os gastos e as preocupações com estocagem e as interações físico-químicas que podem ocorrer. Portanto, o processo Humifert pode constituir em uma alternativa promissora no campo de fertilizantes alternativos, pois os compostos formados, além de envolverem rejeitos de minérios fosfáticos e matéria orgânica, são mais apropriados para nossos solos, devido à sua solubilidade mais baixa.

Existe, no entanto, uma grande lacuna com relação à compreensão das transformações que ocorrem durante o ataque ácido com o fósforo "liberado" da rocha fosfática e suas interações com a matéria orgânica, que são de grande importância para o entendimento do comportamento do fertilizante no solo e o seu melhor aproveitamento pelas plantas.

Assim, os principais objetivos dessa tese de doutorado foram:

✓ Fabricar os compostos Humifert antes e depois das modificações no reator original utilizado desde 2003 no Brasil, a partir dos mesmos materiais (minério fosfático de Angico dos Dias e lodo de esgoto) e avaliar se as modificações realizadas no reator promoveram melhoria nos resultados, com a comparação dos resultados obtidos pelos compostos fabricados na primeira etapa (antes das modificações) e na segunda etapa, (após as modificações) através das análises de solubilidade do P;

✓ Caracterizar as transformações (1) químicas, por meio da avaliação do pH, Fracionamento Seqüencial do P, Análise Elementar (C, N e H) e solubilidade do P em água, ácido cítrico 2% e citrato neutro de amônio; (2) mineralógicas, por meio da Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com analisador EDS (MEV/EDS) e Termogravimetria (TG); e (3) espectroscópicas, através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR),

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Fluorescência Induzida a Laser (FIL).

2.1 – A matéria orgânica

Existe uma diversidade de conceitos relativos à ação da matéria orgânica do solo, mas há um ponto em que a grande maioria dos trabalhos concorda: ela é reconhecida universalmente por ser um dos fatores-chave mais importantes nos processos ambientais sendo responsável pela manutenção da fertilidade, através da reciclagem dos nutrientes, pela proteção contra os contaminantes, através do processo de complexação/quelação, e da erosão e desertificação, por promover uma maior agregação do solo, dentre outras funções (Brunetti *et al.* 2007; Kantar, 2007; Senesi *et al*. 2007) Além disso, em escala global, a matéria orgânica do solo representa um dos maiores reservatórios de carbono: aproximadamente 81% das fontes de carbono orgânico presentes na matéria orgânica estão envolvidas ativamente no ciclo global do carbono, o que contribui no balanço climático global (von Lutzow & Kogel-Knabner, 2009).

Para Novotny (2002) a matéria orgânica é o elo ambiental entre a biosfera, geosfera, hidrosfera e atmosfera, sendo, portanto, fundamental para a sustentabilidade do sistema Terra. Por esses aspectos apresentados, torna-se necessário o seu conhecimento, especialmente das frações que a compõem, o que permite uma melhor compreensão dos processos que ocorrem no solo e assim buscar alternativas tanto para potencializar o uso do solo quanto minimizar possíveis impactos ambientais.

Stevenson (1994) e Tan (1994) atribuem a origem da matéria orgânica do solo à biomassa nele presente, que consiste estritamente na matéria orgânica viva e morta. A “parte viva” (Stevenson, 1994; Tan, 1994) ou reservatório ativo (von Lutzow *et al.* 2008) refere-se aos microorganismos e ao sistema radicular das plantas no solo, que são responsáveis pelo ataque da matéria orgânica morta e sua posterior transformação em vários subprodutos. A “parte morta” seria formada pelo resíduo orgânico que sofreu decomposição química e biológica, podendo ser distinguida em (1) matéria orgânica em vários graus de decomposição e (2) material completamente decomposto. O material completamente decomposto consiste em numerosos compostos orgânicos menos estáveis, sendo classificados como não-

humificados e humificados. A parte não-humificada é composta por carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, ácidos nucléicos, etc., além de uma variedade de substâncias orgânicas. A parte humificada consiste em produtos bem sintetizados, complexos e estáveis, conhecidos como húmus.

De acordo com Stevenson (1994), Schulten & Leinweber (2000) e Pedra *et al.* (2007), a quantidade de matéria orgânica do solo atuará em várias das suas características, que influenciam direta e indiretamente na qualidade do mesmo. As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo tornam-se mais favoráveis com a presença da matéria orgânica, que se reflete diretamente no crescimento e na produção das plantas.

Com relação às propriedades físicas, o aumento da matéria orgânica promove a modificação da cor dos horizontes superficiais que passam a apresentar cores mais escuras, devido à presença de altas quantidades de substâncias húmicas (Stevenson, 1994; Tan, 1994). Mas uma das funções mais importantes é a influência da matéria orgânica na formação dos agregados do solo, devido a sua atuação como agente de ligação para a coesão das partículas de argila, funcionando assim como um cimentante. De acordo com Jorge (1983) e Stevenson (1994), os agregados do solo influenciam no crescimento das plantas através dos seus efeitos na aeração, penetração e retenção de água, crescimento das raízes e na germinação das sementes. Além disso, a adição de matéria orgânica também causa mudanças estruturais nos microagregados, reduzindo a área superficial do solo e conseqüentemente diminuindo o número de locais potenciais para a adsorção de vários elementos, especialmente o P (Guppy *et al.* 2005).

No tocante às características químicas, Stevenson (1994) afirma que tanto os argilominerais quanto a matéria orgânica contribuem para a capacidade de troca catiônica do solo (CTC), sendo que a matéria orgânica chega a ser responsável por até 80% da CTC do solo. Nos argilominerais, as cargas disponíveis para a troca catiônica surgem de dois processos: (a) da substituição isomórfica, onde pode ocorrer substituição dos cátions nos tetraedros (Si^{4+} por Al^{3+}) e nos octaedros (Al^{3+} por Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^{+}) por cátions de menor carga, criando um déficit de cargas positivas e tornando os argilominerais eletricamente negativos, criando assim a CTC; e (b) cargas oriundas dos grupos OH^{-} presentes nas bordas dos argilominerais, chamadas de cargas dependentes do pH. Na fração orgânica, as

cargas surgem da dissociação do H^+ dos grupos ácidos carboxílico e fenólico, sendo também cargas dependentes do pH. Assim, quando o pH aumenta, alguns dos íons H^+ são neutralizados, aumentando a superfície negativamente carregada e conseqüentemente a troca de cátions. Se houver diminuição do pH, a superfície positivamente carregada aumenta e com isso aumenta a troca de ânions (Havlin *et al.* 2005) (Figura 1).

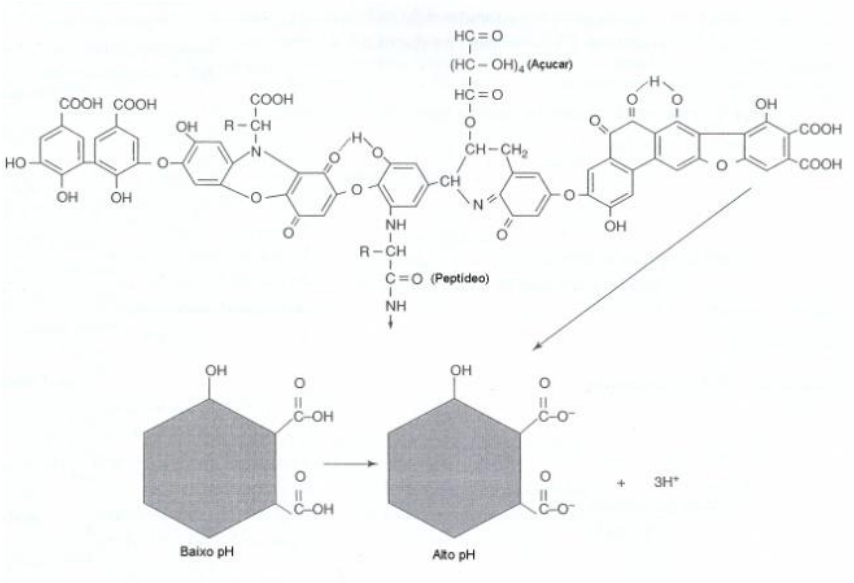


Figura 1 - Estrutura sugerida para o ácido húmico no solo. As cargas dos grupos COOH e OH são dependentes do pH; quando o pH aumenta, aumentam os locais negativamente carregados ou os locais ficam positivamente carregados quando o pH diminui (Havlin et al. 2005)

A ligação e a troca de cátions pela fração orgânica são de grande importância para a fertilidade do solo, devido ao fornecimento de K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e certos micronutrientes como Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, entre outros, para as plantas. Na fração orgânica, primeiramente estão envolvidas forças eletrostáticas na troca (COO^-K^+), mas as ligações podem ser parcialmente covalentes, particularmente para os cátions que são considerados micronutrientes.

A matéria orgânica participa, sob o aspecto agronômico e químico, de dois processos de grande importância para a manutenção da fertilidade do solo: (1) a complexação e a quelação de íons por ácidos orgânicos, que facilita a absorção dos mesmos pelas plantas e (2) o fornecimento de alguns nutrientes às plantas, como o N, C, S e P orgânicos que, após a liberação durante os processos de decomposição

e degradação da matéria orgânica, sofrem o processo de mineralização, para então serem absorvidos pelas plantas (Havlin *et al*. 2005).

A capacidade da matéria orgânica do solo de formar complexos e quelatos com íons presentes no solo é uma de suas propriedades fundamentais, especificamente no caso dos solos brasileiros. De acordo com Tan (1994), a formação de complexos seria a reação entre o íon metálico e os ligantes, que são as substâncias húmicas, através de pares eletrônicos. O íon metálico torna-se o íon central cercado naturalmente pelos ligantes orgânicos. O quelato então seria a união de complexos (Havlin *et al.* 2005).

Novotny (2002) ainda ressalta que praticamente todos os aspectos da química e da reatividade de elementos no solo estão relacionados à formação de complexos estáveis com substâncias húmicas. Enquanto cátions monovalentes (Na^+, K^+, etc.) são mantidos principalmente pela simples formação de sais por reações de troca de cátions envolvendo grupos carboxílicos e fenólicos e cátions polivalentes (Cu^{2+}, Fe^{3+}, etc.) podendo formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas.

Já nas características biológicas, a matéria orgânica do solo é a principal fonte de alimento e energia para os microorganismos. A população microbiana diminui quando há redução da quantidade de matéria orgânica, e com sua ausência, muitas reações bioquímicas ficam impedidas de acontecer.

Zech *et al.* (1997) ainda reforçam a importância da matéria orgânica e o seu papel primordial, especialmente nos solos tropicais: a matéria orgânica funciona como uma das maiores responsáveis pela produtividade do solo, já que é o reservatório e a fonte de nutrientes, além de influenciar nas características químicas e físicas dos solos. Entretanto, os efeitos benéficos da matéria orgânica estão ligados a vários processos, que se iniciam com a decomposição do material (resíduos de plantas e animais), acrescidos das transformações e interações a que podem estar submetidos e que são extremamente complexas e dependentes de uma série de fatores (Figura 2), chegando ao estágio final, que seriam as substâncias húmicas e a mineralização dos elementos ligados à fração orgânica.

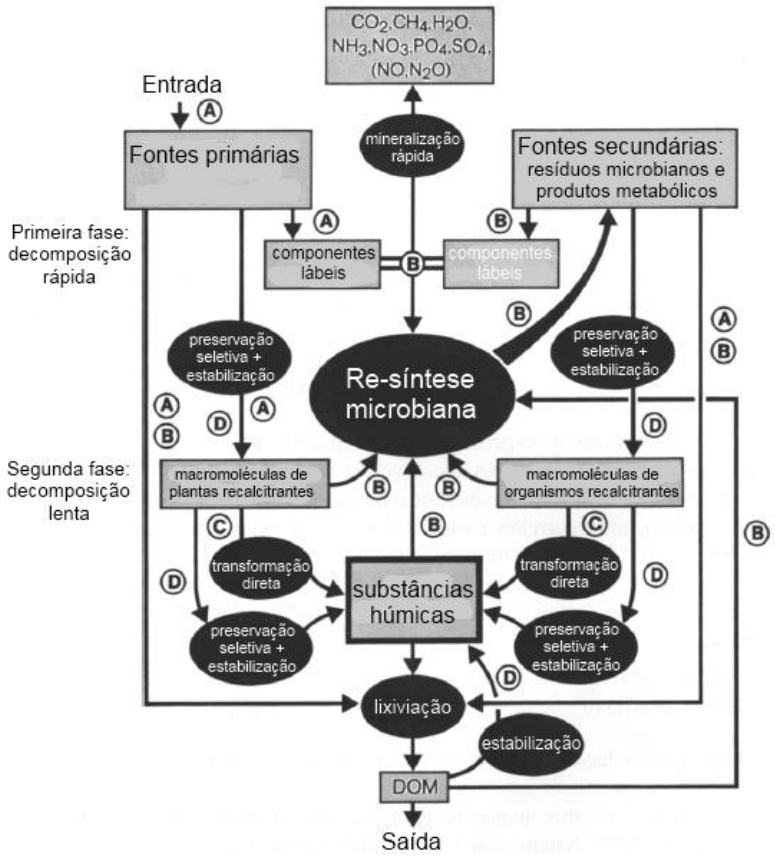


Figura 2 – Dinâmica da matéria orgânica do solo (Zech *et al.* 1997). Os processos podem ser controlados por diferentes fatores: (A) controle da qualidade e da quantidade das fontes primárias; (B) controle da atividade microbiana; (C) possível efeito catalítico na transformação direta; e (D) controle da estabilização pelos compostos inorgânicos.

Em face das melhorias promovidas no solo pelo aumento da matéria orgânica presente, observa-se uma utilização, cada vez maior, de insumos agrícolas baseados em materiais orgânicos em detrimento aos fertilizantes químicos isolados. Esse procedimento busca um melhor aproveitamento dos recursos, incluindo-se aqui o solo, e de uma agricultura que seja sustentável, mas ao mesmo tempo produtiva. Apesar de todos os benefícios promovidos pela presença da matéria orgânica, Stevenson (1994) alerta que a melhoria das propriedades do solo é atingida através de um conjunto de reações e interações no sistema solo, sendo a matéria orgânica a chave de todos os processos.

2.1.1 – As substâncias húmicas

A reatividade química e biológica da matéria orgânica do solo é amplamente dominada por seus componentes húmicos, também conhecidos por substâncias húmicas ou orgânicas, que são uma parte essencial na fertilidade do solo e na complexação de íons metálicos (Naidja *et al.* 2001). Essas substâncias podem compor mais de 80% da matéria orgânica de um solo e por isso, essa fração tem sido objeto de muitas investigações, mas as conclusões obtidas ainda não são muito claras e são objeto de amplos debates (Piccolo, 2001; MacCarty, 2001).

As substâncias húmicas estão concentradas no húmus, que é a fase final da degradação da matéria orgânica e é constituído por uma mistura de vários produtos formados no decorrer dos fenômenos de decomposição e mineralização. É um agregado complexo de substâncias amorfas, sendo a parte mais estável da matéria orgânica. Possuem alta densidade de cargas elétricas em sua superfície, capazes de adsorver e trocar cátions. A capacidade de adsorver e trocar nutrientes excede em muito a das argilas, o que faz com que pequenas quantidades aumentem grandemente as características dinâmicas do solo (Vieira, 1957; Lepsch, 2002).

Existem muitos conceitos para o termo substância húmica, que levam em consideração desde solubilidade e cor até a origem e peso molecular. Mas todos os conceitos conduzem à concordância de que são um importante parâmetro no aporte nutricional necessário às plantas, no controle de poluentes ambientais através da complexação e na biogeoquímica do carbono orgânico no ecossistema global (Piccolo, 2001).

A dificuldade de identificação das substâncias húmicas é devida principalmente à sua grande heterogeneidade química e ao tipo de resíduo orgânico que está presente no solo, que varia de um lugar para outro (Piccolo, 2001). Segundo Stevenson (1994), os caminhos pelos quais as substâncias húmicas são formadas são inúmeros, devido a grande quantidade de possíveis estruturas precursoras e ao enorme número de possibilidades de interação entre elas. Por isso, existe uma infinidade de conceitos. MacCarthy (2001) faz uma interessante abordagem sobre os conceitos de substâncias húmicas, tanto os mais tradicionais quanto os mais recentes, que levam em consideração os avanços nos estudos da estrutura das

substâncias húmicas e as novas técnicas analíticas empregadas atualmente em química orgânica.

De acordo com o conceito chamado de mais convencional (MacCarthy, 2001), as substâncias húmicas são consideradas uma categoria de materiais de ocorrência natural encontrados nos solos, sedimentos e água, que resultam da decomposição de resíduos de plantas e animais e constituem uma das formas mais abundantes de matéria orgânica da superfície da Terra. Outro conceito também muito utilizado considera as substâncias húmicas como uma série de compostos de alto peso molecular, com cores variando de marrom a preto, formados por reações de síntese secundária. MacCarthy (2001), Piccolo (2001) e Hayes & Clapp (2001) comentam que os conceitos mais antigos são muito simplificados, pois não levam em consideração a complexidade e a importância das substâncias húmicas para o ambiente. MacCarthy (2001), através do *review* "Princípios das Substâncias Húmicas", aborda várias peculiaridades dessas substâncias que não são contempladas nos conceitos anteriores. Para ele, a essência das substâncias húmicas é uma combinação de moléculas heterogêneas, com constituintes quimicamente reativos e amorfos, constituindo uma supermistura, agregando diversas espécies moleculares e formando diversos tipos de substâncias húmicas onde a probabilidade de se encontrar duas moléculas idênticas é extremamente pequena.

A estrutura das substâncias húmicas é um tema muito discutido, devido aos vários fatores que influenciam na sua formação, como natureza da matéria orgânica, vegetação, clima, etc.

Piccolo (2001) foi um dos pesquisadores que reacenderam a discussão sobre a estrutura das substâncias húmicas, nomeando-a de estrutura supramoleculare. Essa estrutura é resultante da associação de blocos moleculares relativamente pequenos, através de ligações de hidrogênio, associações de orbitais π – π, ou usando íons metálicos como Fe^{3+}, Al^{3+}, entre outros.

Santos (2006) realizou uma interessante revisão bibliográfica sobre os modelos atualmente aceitos para as substâncias húmicas, com base em diversos autores. Segundo a autora, existem dois modelos que tentam explicar as características observadas para as substâncias húmicas, sendo eles:

Macromolecular: as variações conformacionais das substâncias húmicas são similares àquelas observadas nas macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos, ácidos nuclêicos e ligninas e dependem da concentração das moléculas húmicas, do pH e da concentração iônica. Além destas características, Schulten & Schnitzer (1997) propõem a existência de "vazios" hidrofóbicos dentro das moléculas, o que foi corroborado pelo trabalho de von Wandruska (1998), que definiu a estrutura das substâncias húmicas como uma estrutura pseudo-micelar de natureza polimérica.

Supramolecular: as substâncias húmicas em solução formam grandes agregados húmicos que são estabilizados por ligações fracas, como as ligações de hidrogênio e/ou interações hidrofóbicas. Além disso, é proposto que as substâncias húmicas são provenientes de produtos de degradação enzimática de plantas e complexos de ligninas. Esse modelo foi embasado por Conte & Piccolo (1999) que deu origem a teoria supramolecular (Piccolo, 2001) na qual as substâncias húmicas são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o grande tamanho molecular aparente das substâncias húmicas. No conceito supramolecular, os ácidos fúlvicos são associações de pequenas moléculas hidrofílicas dispersas em solução devido a repulsão eletrostática das cargas negativas provenientes da dissociação de grupos ácidos, como os carboxílicos, a qualquer valor de pH. Os ácidos húmicos são constituídos por associações de estruturas predominantemente hidrofóbicas, que são estabilizadas em pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas (ligações de van der Walls, entre outras). Os ácidos húmicos crescem gradualmente em tamanho com o decréscimo do pH até a sua precipitação. De acordo com Piccolo (2001), a influência do pH ocorre por meio da protonação da molécula e conseqüente aumento das ligações de hidrogênio intermoleculares.

O modelo supramolecular foi reforçado pelos resultados obtidos por Simpsom (2002), em que foi demonstrado que as substâncias húmicas extraídas dos solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixo peso molecular.

Autores como Tseng *et al.* (1996), Hsu & Lo (1999), Zaccheo *et al.* (2002), e Reveille *et al.* (2003), afirmam que as substâncias húmicas compreendem a fração mais importante da matéria orgânica devido às suas propriedades únicas, como a capacidade de interagir com íons metálicos, de atuar como fonte potencial de

nutrientes, influenciar no pH do solo, aumentar a capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras.

As substâncias húmicas são divididas em três frações: ácido húmico, ácido fúlvico e humina (Stevenson, 1994; MacCarthy, 2001; Hayes & Clapp, 2001; Rice, 2001; Havlin *et al.* 2005). Essas frações são definidas operacionalmente, em termos de solubilidade em água e em função do pH; e em termos de sua extrabilidade dos solos e sedimentos em função do pH do extrator utilizado. Assim, o ácido húmico é aquele que não é solúvel em água sob condições ácidas, mas torna-se solúvel ou extraível em valores de pH elevado; o ácido fúlvico é a fração que é solúvel em água em qualquer valor de pH; e a humina, que representa a fração que não é solúvel em água ou em qualquer extrator, em qualquer valor de pH.

2.2 – O Fósforo

2.2.1 – Importância e história

O fósforo (P) é um elemento insubstituível e essencial para todos os tipos de organismos vivos (Hanrahan *et al.* 2005; Sannigrahi *et al.* 2006; Takiguchi *et al.* 2007; Oelkers & Valsami-Jones, 2008; Vaccari, 2009). Devido à grande importância do P na vida como um todo, é crescente a preocupação com a melhor utilização de suas fontes, considerando a não renovabilidade dos recursos minerais.

Estela & Cerda (2005) e Hanrahan *et al.* (2005) mostraram a relevância do P e o quanto ele participa da vida humana, seja no corpo, seja na vida diária de um indivíduo. Assim, de forma direta no corpo humano, o P é encontrado na forma de fosfato (PO_4^{3-}) e é o maior componente estrutural dos ossos (85% do P no corpo humano concentram-se nos ossos, na forma de hidroxiapatita); é um importante componente das biomoléculas incluindo os fosfolipídios, ácidos nucléicos (DNA e RNA), proteínas e polissacarídeos, ADT e ATP; moléculas que contêm o P ligam a hemoglobina às células vermelhas do sangue, responsáveis pela oxigenação dos tecidos do corpo humano. E de forma indireta ao homem, o P compõe os chamados polifosfatos, que são os aditivos encontrados em alimentos industrializados, como refrigerantes (ácido fosfórico), fermento para pão, biscoitos (ácido fítico); Porém, o mais importante uso na vida humana está relacionado à produção de alimentos,

pois de acordo com Stewart *et al.* (2005), cerca de 90% do consumo mundial e de 98% do consumo brasileiro de P ocorre na forma de fertilizantes, visto que o P é um dos macronutrientes essenciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas, e participa de várias composições fertilizantes, entre outras utilizações.

A história do fósforo e seus múltiplos usos na agricultura e na indústria são fascinantes. Antes do aparecimento da química moderna e, conseqüentemente, dos fertilizantes, o homem nos primeiros estágios da civilização utilizava restos de material orgânico e excrementos humanos como forma de melhorar os solos (Cordell *et al.* 2009). Nos séculos XVII e XVIII, com o aumento crescente da população, surgiu a necessidade de implementar novas fontes de fósforo, como a utilização de ossos e carcaça de animais e mais tarde, o guano, para aumentar a fertilidade do solo (Sauchelli, 1965). No início do século XIX, por exemplo, a Inglaterra importava grandes quantidades de ossos de outros países europeus, além de "modernizar" a agricultura com a inserção de rotação de culturas, introdução de plantas para fixação de nitrogênio, entre outras (Cordell *et al.* 2009).

O passo revolucionário para a agricultura foi a realização do tratamento de ossos com ácido sulfúrico, que resultou em um produto que continha P mais prontamente assimilável pelas plantas (Sauchelli, 1965). A etapa seguinte, também tão importante quanto o primeiro passo, foi a descoberta de fosfato em depósitos minerais, em várias localidades do mundo, similares aos encontrados nos ossos. Ao tratar-se esse minério com ácido sulfúrico, foi liberada altas quantidades de P solúvel em água. A partir dessas descobertas, em 1842 nasceu o primeiro superfosfato, através da dissolução de fosforitos marinhos com H_2SO_4 (Sauchelli, 1965; Follmi, 1996).

Desde então, a rocha fosfática tem sido vista como uma ilimitada fonte de fósforo concentrado, e o mercado de fertilizantes minerais desenvolveram-se rapidamente.

2.2.2 – O ciclo do fósforo

O ciclo do fósforo no solo é um fenômeno complexo. Nos sistemas terrestres, o fósforo reside em três reservatórios: rocha, solo e organismos vivos (biomassa) (Ruttenberg, 2003). Em cada reservatório existe um ou mais tipos de P, mas

basicamente podemos considerar que o P ocorre em duas formas distintas: P inorgânico e P orgânico.

O intemperismo das rochas, especialmente as rochas fosfáticas, é a principal fonte de P inorgânico para os solos. As rochas fosfáticas podem ser de origem magmática, sedimentar, metamórfica e biogênica. Essas rochas são portadoras do mineral apatita, que apresentam a composição geral $Ca_5(PO_4)_3$(F, Cl, OH) e é o maior portador de P; a apatita é, no entanto, pouco abundante na crosta terrestre (Follmi, 1996; Filippelli, 2002, Ruttenberg, 2003; Oelkers & Valsami-Jones, 2008). O fosfato solubilizado durante o intemperismo fica disponível para a utilização pelas plantas, e retorna para o solo com a morte da mesma, após decomposição da matéria orgânica assim gerada.

A concentração de P inorgânico na solução do solo geralmente é muito baixa, da ordem de < 1% da quantidade total de P presente no solo (Pierszynski *et al.* 2005; Ruttenberg, 2003; Condron, 2004). O P removido do solo pela biomassa pode ser devolvido pela liberação das formas orgânicas e inorgânicas de P associadas com a fase sólida do solo, bem como pela mineralização do P orgânico liberado da biomassa.

O ciclo do P é controlado por uma combinação de processos biológicos, químicos e físicos (Pierzynski *et al.* 2005; Condron, 2004) como dissolução-precipitação; sorção-desorção; e mineralização-imobilização(Figura 3).

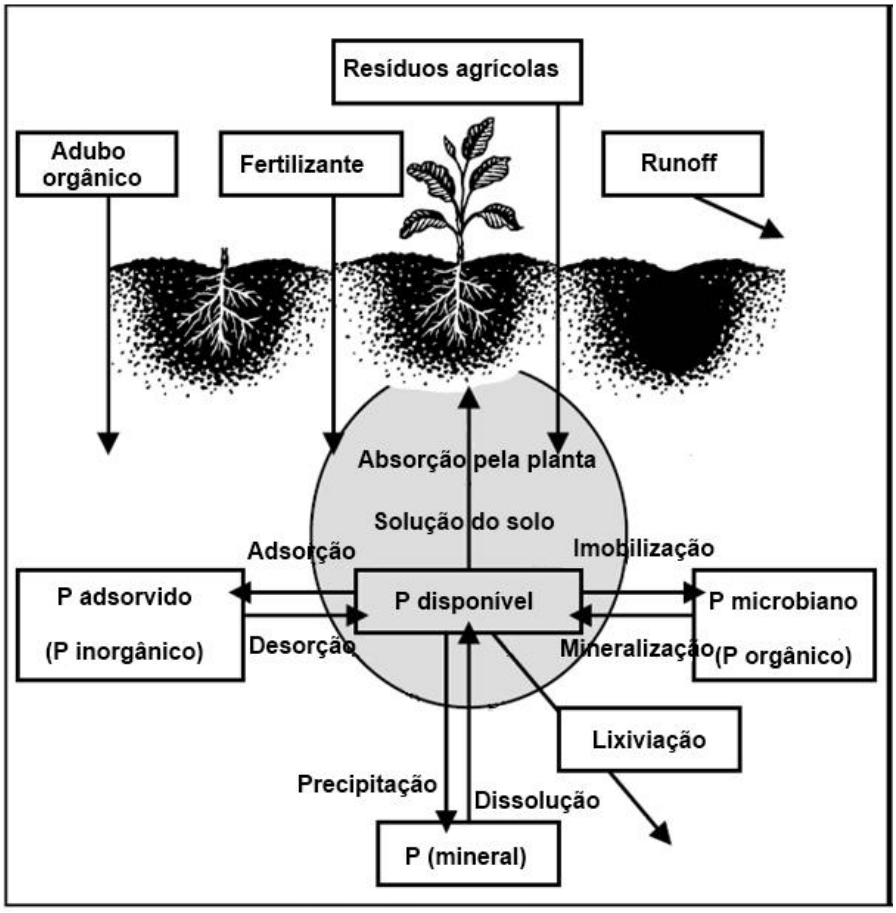


Figura 3 – Ciclo geral do P no solo (Pierzynski *et al.* 2005).

A solução do solo é a fonte primária de P para as plantas e para os microorganismos, e a maior parte do P está na forma de ânions ortofosfato, predominantemente $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} (Pierzynski *et al.* 2005; Condron, 2004; Manning, 2008). Uma vez na solução, o P se move dentro do solo (para as raízes das plantas) por difusão. A remoção realizada pelas plantas representa a rota primária por onde o P é removido do solo; entretanto, a erosão e a lixiviação também são responsáveis pela perda de P pelo solo.

O P presente na solução do solo está em equilíbrio com a fase sólida, que é composta pelos oxihidróxidos de Fe e Al, argilominerais, carbonato de cálcio, entre outros minerais, e pela matéria orgânica. No momento em que a planta solicita o P, a solução do solo satura através da desorção do P lábil e da dissolução de minerais primários e secundários presentes nas fases sólidas. No entanto, somente uma

pequena fração do P da solução do solo permanece na forma lábil, sendo que o restante é novamente adsorvido, precipitado ou imobilizado pela matéria orgânica.

As quantidades, formas e a dinâmica associada do P do solo são influenciadas por vários fatores como tipo de solo e condições ambientais, bem como uso do solo e práticas de manejo (Condron, 2004).

De acordo com as práticas agrícolas e com evolução do próprio solo, ocorrem mudanças sistemáticas na quantidade total de P e nas formas químicas desse nutriente (Ruttenberg, 2003). Nos estágios iniciais, o P está presente principalmente na forma do mineral primário apatita. Nos estágios intermediários, o reservatório de apatita diminui e aparecem minerais secundários menos solúveis e o P orgânico torna-se uma fração em crescimento. Nos estágios mais avançados, o fósforo fica dividido entre os minerais secundários insolúveis e o P orgânico.

Em ambientes tropicais, a combinação de fatores como o ciclo do P e a complexidade das reações envolvidas, solos antigos e altamente intemperizados, e as condições ambientais e de manejo a que os solos tropicais estão submetidos torna-os mais deficientes em P. Considerando o alto grau de evolução dos nossos solos, as principais reservas de P concentram-se nos minerais secundários e na fração orgânica (P orgânico), sendo essas reservas pouco lábeis, ou seja, quando o P é solicitado pela solução do solo, o equilíbrio entre o P da fase sólida com a solução do solo é mais lento. Por isso, para atender mais rapidamente a demanda por P do solo e manter a produtividade agrícola, é necessário a aplicação de fertilizantes fosfatados altamente solúveis, que entram rapidamente em equilíbrio com a solução do solo e conseqüentemente são absorvidos pela planta.

Devido a grande complexidade do ciclo do P, especialmente em ambientes tropicais onde há mais fatores a serem considerados e que atuarão de diferentes formas nas reações e nos processos atuantes, torna-se essencial a compreensão das reservas de P disponíveis no solo. Com especial atenção ao P orgânico, uma vez que está presente em grandes quantidades no solo, pois cerca de 30 a 65% do P total nos solos é P orgânico, podendo chegar a até 90% quando há altas quantidades de matéria orgânica (Condron *et al.* 2005).

O P orgânico pode ser definido como o P ligado de alguma forma com o C (Condron *et al.* 2005). O ciclo do P orgânico no solo pode ser determinado pelos processos de imobilização e mineralização (Condron *et al.* 2005) (Figura 4).

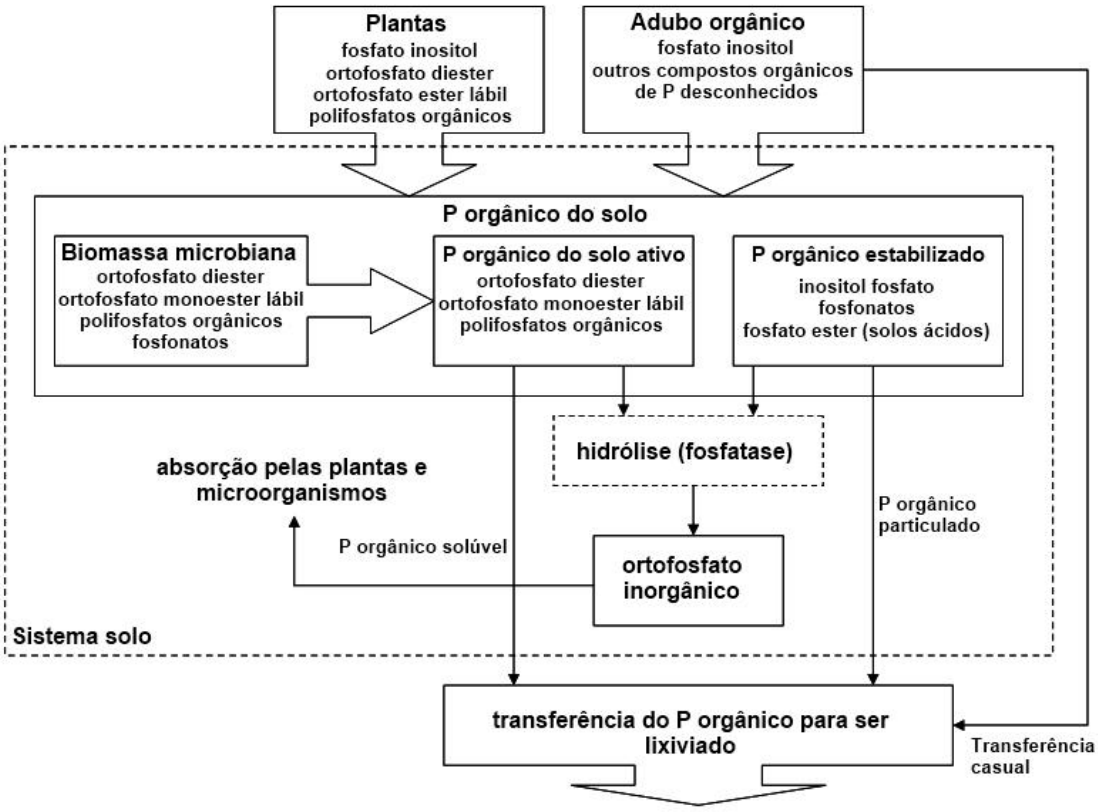


Figura 4 – Ciclo do P orgânico (Condron *et al.* 2005)

O processo de imobilização do P ocorre quando as plantas e os microorganismos absorvem/consomem o fosfato da solução do solo, que posteriormente se liga às cadeias orgânicas através de várias reações bioquímicas, transformando-se de P inorgânico para P orgânico (Condron *et al.* 2005).

A mineralização é o processo inverso à imobilização, ou seja, o fosfato é liberado do P orgânico do solo. O fosfato pode ser liberado do P orgânico associado com os componentes da matéria orgânica do solo, ou durante a decomposição dos resíduos de plantas e animais, através de enzimas denominadas fosfatases, que são derivadas das plantas e de alguns microorganismos (Magid *et al.* 1996).

Além disso, as reservas de P orgânico no solo podem ser abastecidas de várias formas: durante a decomposição da matéria orgânica adicionada ao solo,

tanto na forma de material incorporado (restos de cultura, por exemplo), fertilizantes orgânicos (material já compostado) e excrementos de animais, ocorre a liberação das cadeias orgânicas onde o fosfato está ligado, ficando disponível para ser mineralizado posteriormente.

A ligação P – C é sempre covalente e, com base na natureza dessa ligação, surgem vários tipos de compostos de P orgânico, que são comumente classificados em fosfatos monoester e diester, polifosfatos e fosfonatos (Figura 5).

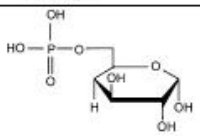
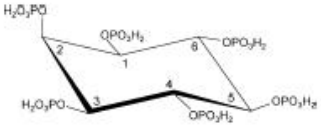
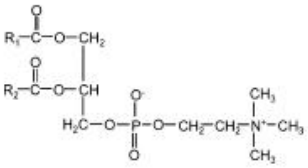
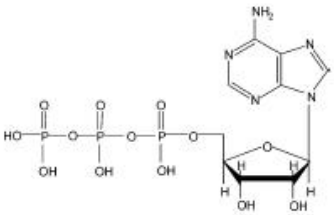
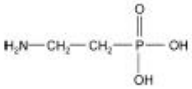
Classe funcional	Exemplo de composto	Estrutura
Fosfato monoester	D-Glucose 6-phosphate	
Fosfato monoester	*myo*-Inositol hexakisphosphate (phytic acid)	
Fosfato diester	L-α-Phosphatidyl choline (lecithin)	
Polifosfato orgânico	Adenosine 5′-triphosphate	
Fosfonato	2-Aminoethyl phosphonic acid	

Figura 5 – Estruturas de alguns compostos de P (Cade-Menun, 2005).

2.3 – Relações entre matéria orgânica e rocha fosfática

A presença de matéria orgânica pode provocar inúmeros benefícios ao solo, e quando em associação à rocha fosfática, principalmente quando esta é aplicada diretamente ao solo, torna-se extremamente vantajosa à planta. Vários processos que ocorrem no solo e que estão interligados à matéria orgânica favorecem tanto a dissolução da rocha quanto a diminuição da adsorção do P pelos oxihidróxidos de

Fe e Al (Arcand *et al.* 2006; Szilas *et al.* 2007). Além dos benefícios promovidos pelo aumento da quantidade de matéria orgânica disponível no solo, a tecnologia de integração entre materiais inorgânicos e orgânicos pode ser também efetiva no auxílio à liberação do P residual que está presente no solo (Singh *et al.* 1983).

Uma das propriedades fundamentais da matéria orgânica do solo é a capacidade de formar complexos e quelatos com íons presentes no solo, tanto nutrientes quanto tóxicos, podendo até mesmo controlar sua disponibilidade no solo (Novotny, 2002). Este autor ainda ressalta que praticamente todos os aspectos da química e da reatividade de elementos no solo estão relacionados à formação de complexos estáveis com substâncias húmicas. Enquanto cátions monovalentes (Na^+, K^+, etc) são mantidos principalmente pela simples formação de sais por reações de troca de cátions envolvendo grupos tais como carboxílicos e fenólicos, os cátions polivalentes (Cu^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+}, entre outros) podem formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas.

Havlin *et al*. (2005) descrevem o processo de quelação da seguinte forma: durante a absorção do nutriente pela planta, a concentração do elemento quelatado (no caso, o ferro), bem como de outros micronutrientes, é grande tanto na solução do solo quanto na superfície das raízes. Assim, o elemento quelatado passa por difusão para a superfície das raízes em resposta ao gradiente de concentração. Na superfície da raiz, o Fe dissocia-se do quelato através da sua interação com as raízes. Após a dissociação do Fe do quelato, o quelato "livre", por difusão, sai da região das raízes e retorna para a solução do solo, de acordo com o gradiente de concentração (a concentração de quelato livre na raiz é maior que os quelatos livres em solução). O quelato livre então complexa qualquer outro Fe em solução, funcionando como um veículo, transportando os íons para a superfície das raízes. Como a concentração do Fe não quelatado diminui em solução devido à quelação, há a necessidade de fornecer mais Fe para a solução, ocorrendo então a desorção do Fe da superfície dos minerais ou a dissolução dos minerais secundários que contêm Fe para fornecer o elemento à solução. Esse ciclo é um mecanismo de extrema importância no solo para aumentar, diretamente, a disponibilidade dos micronutrientes e, indiretamente, de outros nutrientes, como o fósforo.

O aumento da disponibilidade do fósforo no solo para as plantas é muito beneficiado pelos processos de complexação e quelação de nutrientes promovidos

pelos ácidos orgânicos presentes tanto na matéria orgânica quanto no solo (Kpomblekou-A & Tabatabai, 2003). Esses ácidos atuam na dissolução do mineral e da rocha, liberando os cátions polivalentes que, ao invés de adsorverem o íon fosfato e formarem minerais secundários, são complexados, deixando o íon fosfato livres para a solução do solo e conseqüentemente para ser absorvido pelas plantas.

Além dos processos de complexação e quelação, a matéria orgânica está envolvida em outros processos que também contribuem para o aumento da disponibilidade do P.

Durante a decomposição da matéria orgânica no solo, os microorganismos produzem diversos compostos de carbono que reagem diretamente com os locais de adsorção do P, especialmente do Fe e do Al, ocupando esses locais e assim aumentando potencialmente a concentração do P na solução e, portanto, sua disponibilidade para as plantas. Guppy *et al.* (2005) relatam que a competição entre ácidos húmicos e fúlvicos de baixo peso molecular e locais de adsorção do P no solo também resultam em aumento de concentração do P na solução do solo. As substâncias húmicas também aumentam a quantidade de cargas negativas da superfície do solo, dificultando que a adsorção do P ocorra. Adicionalmente, as raízes de algumas espécies de plantas também contribuem no processo, pois liberam ácidos bem parecidos com os produzidos durante a decomposição da matéria orgânica, que também auxiliam nas reações de dissolução da rocha fosfática.

O estudo e a caracterização das frações orgânicas do solo podem auxiliar no entendimento do destino, do comportamento e das associações entre fósforo e matéria orgânica, após sua liberação do mineral apatita e durante o ataque ácido promovido pelo processo Humifert, que promove algum tipo de degradação da matéria orgânica e da apatita, colocando em contato ânions fosfato e diferentes tipos de moléculas orgânicas Segundo Bidegain *et al.* (2000), durante o ataque Humifert podem ser formadas substâncias húmicas e estas podem associar-se com o P liberado da apatita durante o ataque. De acordo com Turner *et al.* (2005) e He *et al.* (2007) a associação entre fosfato e substâncias húmicas ocorre de fato, estando o P provavelmente ligado por meio dos cátions polivalentes metálicos.

2.4 – O fósforo como recurso

Os depósitos fosfáticos no mundo podem ser divididos em três grandes grupos, de acordo com sua origem: (1) sedimentares; (2) ígneos e metamórficos; e (3) biogênicos. Os depósitos sedimentares constituem-se em uma das maiores reservas do mundo de fosfato (Follmi, 1996; Smil, 2000; Filippeli, 2002; Ruttenberg, 2003; Gharabaghi *et al.* 2010), e aproximadamente 80% da rocha fosfática utilizada na fabricação de fertilizantes no mundo provém de depósitos sedimentares (Stewart *et al.* 2005).

Os depósitos sedimentares, além de serem os mais expressivos, também são os que apresentam as maiores vantagens para a indústria: altos teores de P_2O_5 (acima de 25%) e poucos minerais de ganga ou minerais de remoção mais fácil, como carbonatos e argilas (Abouzeid, 2008; Gharabaghi *et. al* 2010).

No Brasil, a fabricação de fertilizantes utiliza rochas ígneas, que respondem pela maior parte da produção (Catalão I - GO, Tapira e Araxá - MG, Jacupiranga e Juquiá - SP, Angico dos Dias – BA) e formações sedimentares (Patos de Minas - MG, Irecê - BA). Outros locais possuem enriquecimento ainda não acompanhado por condições econômicas ou outras para explotação (Anitápolis - SC, Ipanema - SP, Itataia - CE).

O minério brasileiro possui muitos problemas de beneficiamento; a maioria do minério utilizado, com exceção de Jacupiranga (SP), que explota a rocha sã, é o residual, em que a alteração intempérica promoveu alterações nos grãos de apatita, geração de fosfatos secundários e oxihidróxidos de ferro , todos fatores de dificuldades no beneficiamento. Também a explotação do minério em rocha sã, caso de Jacupiranga (Cajati, SP), tem complicações tecnológicas pois há baixos teores, heterogeneidade litológica e diversidade mineralógica(Kahn, 1998, Toledo, 1999; Toledo *et al.* 2004).

A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil baseia-se, principalmente, no tratamento sulfúrico de concentrados de apatita, que requerem teores de aproximadamente 34-37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2, Fe_2O_3 e Al_2O_3, o que inviabiliza a utilização de minérios com fosfatos secundários aluminosos, por exemplo, além de apresentar alguns problemas, como a formação de grande

volume de rejeitos, como o fosfogesso, que é um co-produto oriundo da neutralização do ácido sulfúrico com o calcário (Sumner, 2000); e a impossibilidade de recuperação de produtos de grande valor comercial, como os elementos terras raras (ETR), devido ao rigoroso processo de flotação. Assim, a obtenção de concentrados que atendam às especificações de mercado, especialmente o elevado teor, inviabiliza a explotação mineira de muitos depósitos de rochas fosfáticas. Além desses problemas citados, resulta em grandes perdas de fósforo durante o rigoroso processo de concentração, ou seja, grandes volumes de matérias primas minerais deixam de constituir jazidas, sendo considerados materiais estéreis ou minérios marginais e porções significativas do material lavrado são desprezadas como rejeitos de beneficiamento.

Nos últimos anos, a preocupação com a duração das reservas de P tem aumentado significativamente. As rochas fosfáticas são recursos naturais finitos e não renováveis, e as previsões com relação a esse bem mineral são preocupantes, já que existem especulações de que as atuais reservas mundiais podem exaurir-se entre 50 e 100 anos (Abouzeid, 2008; Filipelli, 2008, Cordell *et al.* 2009; Gilbert, 2009; Vaccari, 2009).

Além disso, Cordell *et al.* (2009) também alertam sobre a proximidade de uma crise do fósforo, similar a crise do petróleo ocorrida na década de 70, na qual a produção global de P atingiria o pico máximo por volta do ano de 2034, e depois começaria um período de declínio (Figura 6).

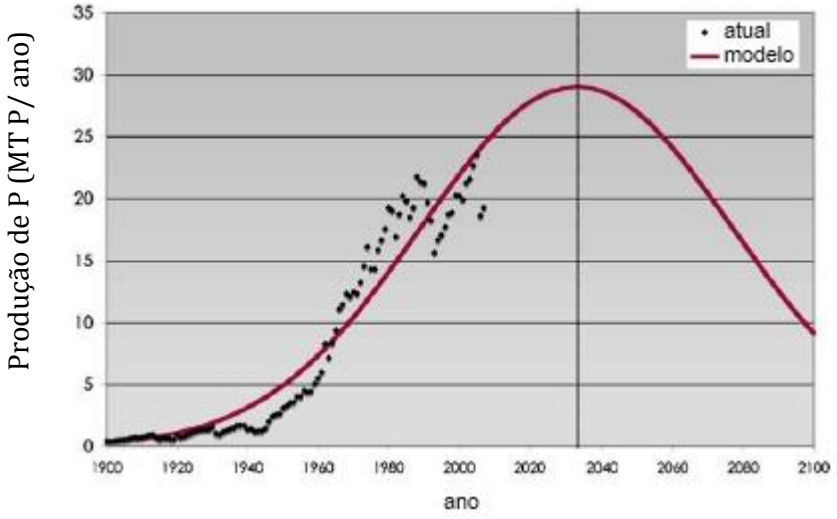


Figura 6 – Curva mostrando a produção de P atual e o modelo para os próximos anos, ilustrando que a situação do P é similar ao comportamento apresentado pelo petróleo na década de 70 (Cordell *et al.* 2009).

Apesar da projeção futura sobre o tempo de produção de P ser incerto e contestado, pois depende do descobrimento de novas jazidas, assim como de melhores tecnologias de beneficiamento do minério já existente, as indústrias de fertilizantes já admitem que a qualidade das rochas fosfáticas existentes está diminuindo, e que a tendência será dos fertilizantes tornarem-se cada vez mais caros. Além da qualidade do minério, os custos com transporte também serão determinantes na definição do preço dos fertilizantes, já que os combustíveis a base de petróleo também sofreram elevação no preço, além dos custos ambientais da utilização desse tipo de combustível.

Com o aumento crescente da população, da expectativa de vida (Khan *et al.* 2007; Lal, 2008; Gilbert, 2009; Cordell *et al.* 2009) e do poder de compra da população, especialmente de economias emergentes, como China e Índia, (FAO, 2008), haverá um significativo incremento no crescimento da demanda por comida (animais, vegetais e produtos industrializados que também levam P em sua composição). Adicionalmente, existe ainda a questão dos biocombustíveis, que apresentou um grande impulso nos últimos anos devido à alta crescente do preço do petróleo e a preocupação em reduzir as emissões de CO_2 (Stone *et al.* 2010), grande contribuinte do aquecimento global. Assim, para a contínua viabilidade da

produção de biocombustíveis, haverá a necessidade de aumentar a produção agrícola, que envolve o uso de fertilizantes, e conseqüentemente, a demanda por P. Além disso, o crescimento da população mundial promove o aumento da produção de resíduos, como o lodo de esgoto doméstico, enquanto a expansão da produção de biocombustíveis acarreta no aumento dos resíduos agrícolas, como o bagaço, palhada, entre outros.

O cenário atual de crescimento da demanda por alimento devido ao aumento da população mundial, associado aos problemas climáticos devido ao aquecimento global e à busca por combustíveis mais "limpos", como os biocombustíveis, atrelado ao esgotamento das jazidas de P e ao desperdício de minério, por não se adequarem aos processos convencionais de fabricação de fertilizantes, estimulam a procura por novas alternativas de melhor utilização dos recursos ainda disponíveis.

De acordo com Van Straaden (2006) e Pramanik *et al.* (2009), existe um considerável número de pesquisas que têm sido conduzidas nas últimas décadas para encontrar alternativas de tornar a rocha fosfática não utilizada nos processos convencionais de fabricação de fertilizantes e/ou minérios de baixo teor em um produto mais facilmente utilizável pelas plantas. As soluções mais estudadas atualmente são a associação rocha com matéria orgânica (restos de poda, estercos, lodo de esgoto, etc) (Yampracha *et al.* 2006; Wang *et al.* 2007; Szilas *et al.* 2007; Arcand & Schneider, 2006), rocha com fertilizante químico (Jama & Van Straaden, 2006; Schefe *et al.* 2008); solubilização da rocha por ação microbiana (Costa Júnior, 2002; Son *et al.* 2006; Pramanik *et al.* 2009). Na grande maioria desses estudos são utilizadas rochas fosfáticas sedimentares, por serem consideradas mais reativas, ou seja, mais suscetíveis a diversos tipos de ataque, devido à sua cristalinidade, sendo mais facilmente solubilizada e utilizada (Arcand *et al.* 2006; Van Straaden, 2006).

Biswas & Narayanasamy (2006) estudaram o aumento da disponibilidade do P contido em rochas fosfáticas sedimentares de baixo teor (cerca de 7,25% P; 0,06% em CNA) incorporando pó de rocha à palha de arroz para ser submetido a compostagem. Além disso, em algumas parcelas foram incorporados microorganismos solubilizadores de fosfato. Os resultados obtidos mostraram que o composto completo (rocha + matéria orgânica + microorganismos) obteve aumento da solubilidade em citrato (em comparação ao composto sem rocha) devido à produção de ácidos orgânicos como ácidos cítrico, oxálico e tartárico durante a

compostagem da matéria orgânica, o que aumentou a dissolução da rocha. Nestes processos, ainda, há uma grande quantidade de CO_2 envolvido nas reações de decomposição da matéria orgânica, resultando na formação de ácido carbônico fraco, que ajuda a dissolver a rocha, liberando mais P disponível, aumentando então a eficiência da rocha fosfática.

Odongo *et al.* (2007) realizaram interessantes experimentos com animais, e descobriram que alimentando bezerros com palha + rocha fosfática, aproximadamente 95-98% do P é excretado nas fezes desses animais. Assim, realizou-se experimentos com várias quantidades de palha misturadas a rocha fosfática para a alimentação diária dos bezerros, e obtiveram bons resultados na utilização do esterco produzido em casa de vegetação, interpretando que esse fertilizante poderia ter um melhor desempenho que os fertilizantes químicos.

Stamford *et al.* (2007) utilizaram bactérias que, associadas ao enxofre elementar, promovem uma reação na qual é produzido o ácido sulfúrico, aumentando a liberação do P das rochas fosfáticas menos reativas, quando colocadas em contato com essas bactérias. Evans & Price (2009) também usaram enxofre elementar para aumentar a oxidação biológica no solo e conseqüentemente a oferta de íons hidrogênio, que podem aumentar a dissolução da rocha fosfática quando aplicada diretamente. Os resultados mostraram que houve um aumento significativo do P liberado da rocha fosfática quando o enxofre elementar foi utilizado.

Ouahmane *et al. (*2009) investigaram a dissolução da rocha fosfática através da inoculação de *ectomycorrhizal fungi* nas raízes de árvores. Esses fungos excretam ácidos orgânicos que auxiliam na dissolução da rocha, além de mobilizar e translocar nutrientes diretamente do mineral. O *ectomycorrhizal fungi* tem sido muito estudado e utilizado devido a sua fácil adaptação em ambientes com condições ambientais desfavoráveis (Khan *et al.* 2007).

Devemos observar que, na maioria das pesquisas acima citadas, há associações e/ou processos que promovem um ataque ácido, seja pela decomposição da matéria orgânica, liberando os ácidos orgânicos, seja pela digestão dos animais, onde também são liberados ácidos, e ainda, a utilização de microorganismos que liberam substâncias ácidas que podem dissolver a rocha fosfática e disponibilizar mais P para a solução do solo.

Polito (2006) e Van Straaden (2006) reforçam que para a melhor utilização das rochas fosfáticas como fonte de P, são necessárias algumas modificações, que podem ser de ordem física, química e/ou biológica, para tornarem-se efetivas fornecedoras de nutrientes para o solo e para as plantas.

Entretanto, a combinação de rochas com matéria orgânica necessita de muita atenção. Devido à quantidade e variedade de ácidos e substâncias liberados durante a decomposição dos materiais orgânicos, é necessário realizar estudos acerca da transformação do mineral e principalmente, das interações entre mineral e compostos orgânicos (Van Straaden, 2006).

Assim, podemos pressupor, com base nas constatações e interpretações presentes na revisão dos estudos sobre o tema, que o processo Humifert pode realizar essas modificações, já que se trata de um processo cujo princípio fundamental é o ataque ácido da mistura rocha fosfática e matéria orgânica. O ataque promove, ao mesmo tempo, a dissolução parcial da rocha e a degradação da matéria orgânica, resultando em compostos organo-fosfatados cujas interações entre a fase orgânica e inorgânica são essenciais para o entendimento do processo, para a caracterização dos compostos presentes e a sua aplicabilidade no solo.

O processo Humifert (Sternicha, 1988) baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo NH_3, H_2O, materiais fosfáticos e orgânicos. Na fase final das reações, o ácido nítrico formado ataca a apatita presente no material fosfático, liberando total ou parcialmente o fósforo, formando novos compostos fosfáticos associados aos materiais orgânicos.

Segundo estudos prévios (Rouquet, 1989; Bidegain, 1995; Oba, 2000) os compostos produzidos através do processo Humifert apresentam como vantagem uma liberação mais lenta do P neles contido, podendo ser utilizado não só como alternativa aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, como para a valorização dos materiais fosfáticos de baixo teor, de difícil aproveitamento ou de rejeito de minas e usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento desses materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil das jazidas e a explotação mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, estocagem e a interação físico-química destes rejeitos com o ambiente.

Os fertilizantes convencionais, como superfosfato simples e superfosfato triplo, são reconhecidos como impróprios em diversos tipos de ambientes e tipos de solo, especialmente os tropicais (Van Straaden, 2006; Schefe *et al.* 2008; Ouahmane *et al.* 2009). Esses fertilizantes são prontamente disponíveis, apresentando quase 100% de solubilidade em água, apresentando a característica de suprir a demanda de P das plantas imediatamente após sua aplicação. Entretanto, a disponibilidade desse P para as plantas diminui com o tempo, devido a conversão do P solúvel para formas menos solúveis, como resultado das reações entre os constituintes do solo. Essas reações podem ocorrer não somente em ambientes tropicais, mas também em ambientes temperados, de acordo com o tipo de solo e a mineralogia predominante (Mengel, 1997; Smil, 2000; Condron, 2004; Son *et al.* 2006; Rivaie *et al.* 2008). Além disso, a alta solubilidade facilita a rápida lixiviação do P em locais onde há grande índice pluviométrico, contribuindo ou acelerando processos de eutrofização de corpos d'água (Smil, 2000; Hart *et al.* 2004; Heredia *&* Cirelli 2007; Filipelli, 2008; Oelkers & Valsami-Jones, 2008; Parsons & Smith, 2008; Vaccari, 2009).

Adicionalmente à possibilidade de melhor aproveitamento do minério fosfático, a utilização de matéria orgânica para a fabricação dos compostos também constitui um benefício ambiental. O uso de materiais como os resíduos provenientes de atividades urbanas e agrícolas, que já é bem difundido, poderá ser ampliado, diminuindo assim os gastos com remoção, incorporação e estocagem, além de agregar mais valor a esses resíduos.

2.5 – O processo Humifert

O processo Humifert (Sternicha, 1988) de produção de fertilizante organo-fosfatado baseia-se no ataque do fosfato natural por ácido nítrico nascente e na utilização de amônia como fonte primária do reagente ácido.

O equipamento onde se realiza o processo opera através da passagem de um fluxo de ar com óxidos de nitrogênio por uma mistura de rocha fosfática moída e matéria orgânica com umidade adequada.

São três as etapas químicas fundamentais do processo: (1) oxidação da amônia, que resulta na formação dos óxidos nitrosos, seguida da (2) transformação oxidativa destes óxidos em óxidos nítricos e, finalmente, (3) o ataque dos fosfatos.

A oxidação da amônia é realizada através da reação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina, resultando em monóxido de nitrogênio e água:

$$2NH_3 + 5/2O_2 \rightleftharpoons 2NO + 3H_2O + 107{,}3 \text{ kcal.}$$

Os óxidos nitrosos se oxidam, transformando-se em óxidos nítricos dentro do recipiente oxidante:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + 27{,}4 \text{ kcal.}$$

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

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

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2NO_3 + HNO_2$$

Na fase final das reações, o ácido nítrico formado ataca a apatita presente no material fosfático, liberando total ou parcialmente o fósforo, formando novos compostos fosfáticos associados aos materiais orgânicos. O ácido nitroso passará por novas transformações, que conduzirão aos óxidos nitrosos iniciais:

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$$

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável, sendo no momento inviável orientar a reação para formação de um ou outro produto da reação.

Podem-se esquematizar três diferentes níveis de ataque à apatita:

- ✓ Ataque total: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 18HNO_3 \rightleftharpoons 6H_3PO_4 + 9Ca(NO_3)_2 + CaF_2$
- ✓ Ataque intermediário: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 12HNO_3 \rightleftharpoons 3Ca(H_2PO_4)_2 + 6Ca(NO_3)_2 + CaF_2$
- ✓ Ataque parcial: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6HNO_3 \rightleftharpoons 6CaHPO_4 + 3Ca(NO_3)_2 + CaF_2$

Desta forma, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria um fosfato monocálcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria um fosfato bicálcico (solúvel em ácido cítrico a 2%).

O resultado final é uma mistura de sais, de fosfatos solúveis formados nas reações, de ácido fosfórico e de apatita residual não atacada. O ácido fosfórico produzido pode reagir com a apatita ou com o fosfato bicálcico mesmo durante a fase de maturação do produto:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 4\ H_3PO_4 \rightleftharpoons 10\ CaHPO_4 + 2H_2O$$
$$CaHPO_4 + H_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Após maturação, o material final será constituído por complexos fósforo-húmicos (*humic-like substances*) (Bidegain *et al*. 2000), com características físico-químicas que determinam uma solubilidade mais lenta nos solos, comparada com os fertilizantes tradicionalmente utilizados.

2.5.1 – Histórico e avanços

Nas décadas de 1980 e 90, algumas teses na França e no Brasil (Rouquet, 1989; Bidegain, 1995; Oba, 2000) exploraram o processo Humifert sob alguns aspectos, desde a parte mais experimental do equipamento até a caracterização dos produtos obtidos. Através de técnicas analíticas como difração de raios X (DRX), espectroscopia no ultravioleta (UV), espectrofotometria no infravermelho (EIV), espectroscopia de fotoelétrons (ESCA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fracionamento da matéria orgânica e avaliação da solubilidade do P em vários extratores, foram observadas diversas modificações promovidas pelo processo Humifert nos composto, tais como: alteração nas feições dos grãos de

apatita (Oba, 2000), identificação de fosfatos neoformados, como fosfato monocálcico e bicálcico, após o processo (Rouquet 1989) e a presença de possíveis *humic-like substances* associados ao P liberado da apatita, no entanto sem identificá-las com precisão (Bidegain, 1995; Oba, 2000).

Com relação à solubilidade, Rouquet (1989) e Oba (2000) notaram um significativo aumento dos teores de P_2O_5 solúveis em água e ácido cítrico 2% nos compostos submetidos ao processo Humifert, quando comparados aos produtos iniciais. Apesar destas constatações, os autores não conseguiram explicar o fenômeno, concluindo que os baixos teores de P_2O_5 presentes nos materiais misturados à matéria orgânica resultaram em teores de fosfatos solúveis não detectáveis pelos métodos utilizados. Outra possibilidade levantada pelos autores foi o possível mascaramento dos compostos neoformados pela matéria orgânica.

No Brasil, outros trabalhos foram realizados na tentativa de melhor caracterizar os compostos obtidos por Oba (2000) no equipamento francês (Oba, 2002; Passos, 2005; Toledo *et al.* 2005) através da utilização de um novo conjunto de técnicas analíticas, como análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microssonda eletrônica (ME), catodoluminescência (CL), espectrometria de absorção no infravermelho (EIV), análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CNH) e análises de solubilidade do fósforo (água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico 2%).

As observações realizadas ao MO e ao MEV mostraram que os grãos de apatita presentes nos produtos apresentavam aspectos de corrosão, provavelmente pela ação dos ácidos oriundos do processo Humifert (Oba, 2002; Passos, 2005; Toledo *et al.* 2005). Também foi evidenciada a relação entre a matéria orgânica e os fosfatos residuais e os neoformados durante o processo.

Os resultados obtidos na análise multielementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio mostraram que houve entre 250% e 4000% de aumento nos valores de carbono; entre 2,3% e 2000% nos valores para hidrogênio; e 1,4% e 6000% para nitrogênio, quando comparados com os compostos iniciais, ou seja, compostos que não foram submetidos ao ataque Humifert (Oba, 2002). Esses valores foram atribuídos à incorporação da matéria orgânica, à presença de carbonato nas rochas utilizadas, e à presença da água e do ácido nítrico produzidos durante as reações.

Nas análises térmicas, os compostos Humifert apresentaram uma perda regular de massa até 550ºC, ou até 700ºC nas amostras com carbonato. Este fato, somado à presença constante de um pico exotérmico ao redor de 490/520ºC nas amostras do produto, pode indicar a formação de novos compostos orgânicos ou organo-minerálicos de difícil queima (Oba, 2002; Passos, 2005).

Na espectroscopia de absorção no infravermelho foi encontrado um pico a 1384 cm^{-1}, que aparece somente nos produtos Humifert (Oba, 2000; Passos, 2005). Apesar da evidência de ser alguma modificação promovida durante o processo, nenhum dos autores conseguiu identificar com precisão a natureza do composto neoformado. Nos ensaios de solubilidade, os resultados mostraram que houve aumento na solubilidade do P em todos os extratores utilizados, quando comparados os compostos iniciais com os produtos Humifert (Oba, 2002; Passos, 2005).

Com os trabalhos anteriores, acima sintetizados, fica evidente a dificuldade de reconhecimento da verdadeira natureza dos compostos formados pelas reações durante o processo Humifert, embora esteja clara a formação de novos compostos organo-fosfatados associados à matéria orgânica, mais solúveis que a rocha fosfática inicial.

Um segundo conjunto de trabalhos iniciou-se em 2004, quando foi instalado, no Instituto de Geociências (IGc) da Universidade de São Paulo, um reator construído no Brasil com o apoio da FAPESP (Processo: 03/06545-7) (Figura 7). A continuidade das pesquisas objetivou não apenas insistir na obtenção de informações sobre os compostos neoformados, mas também produzir compostos para aplicação em ensaios agronômicos em condições brasileiras, visando uma possível aplicação prática do processo, bem como aperfeiçoar o funcionamento do reator.

Figura 7 – Reator Humifert (2004)

Silverol (2006) desenvolveu o método para o funcionamento do equipamento brasileiro e produziu vários compostos, com tempos crescentes de ataque, a partir do minério de Angico dos Dias (BA) e de lodo de esgoto doméstico tratado, investigando experimentalmente as melhores condições de preparação das amostras, de fluxo dos gases no reator e de tempo de ataque. Após a fabricação dos compostos, os mesmos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho (EIV), análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CNH) e análises de solubilidade do fósforo (água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico 2%) e também foram avaliados em experimentos em casa de vegetação, na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP).

Silverol *et al.* (2007) observaram que houve a dissolução parcial dos grãos de apatita, indicando que os mesmos foram atacados, e que o P liberado pode ter formado compostos associados à matéria orgânica e às suas possíveis frações húmicas. Nos espectros obtidos por EIV, foi observado o pico em 1384 cm^{-1}

somente no composto submetido ao processo Humifert, indicando a formação e/ou transformação de algum grupo funcional durante o processo.

Nas análises de solubilidade do P, os compostos Humifert apresentaram-se mais solúveis que os compostos iniciais, mostrando a funcionalidade do equipamento brasileiro. Os ensaios de eficiência agronômica mostraram resultados interessantes, pois entre os 10 tratamentos aplicados (Testemunha; fosfato monocálcico; AD sem PH; AD com PH; lodo sem PH; lodo com PH; AD + lodo sem PH; AD com PH + lodo sem PH; AD sem PH + lodo com PH e mistura completa passada pelo PH, sendo AD: Angico dos Dias; PH: processo Humifert) a mistura completa do Humifert se destacou entre os demais tratamentos. A produção de matéria seca, utilizada como parâmetro de eficiência agronômica, classificou os tratamentos em três grupos: o primeiro, com o FMC (fosfato monocálcico 100% solúvel em água); o segundo, com o ADLOPH (mistura completa submetida ao processo Humifert); e o terceiro, com os demais tratamentos (Silverol *et al.* 2007). O desempenho do composto Humifert (10,5% de P_2O_5 total e solubilidade em água de 7,4%), apesar de ter sido inferior ao fosfato monocálcico (57% de P_2O_5 total, e 100% solúvel em água), foi considerado muito bom, já que a quantidade de P disponibilizada nos ensaios agronômicos foi suficiente para conduzir o experimento por 40 dias, sem perda de nenhuma planta.

Benedito (2007) e Benedito *et al.* (2010) avaliaram a solubilidade dos compostos Humifert produzidos a partir do rejeito de mina de Tapira e minério fosfático de Patos de Minas, MG, e do fosfato de Arad (rocha fosfática sedimentar vendida para aplicação direta); e como fonte de matéria orgânica foi utilizada uma turfa comercial. Além disso, esses autores também avaliaram a eficiência agronômica e o efeito residual dos compostos Humifert, através de cultivos sucessivos.

Os compostos foram produzidos segundo a mesma metodologia utilizada por Silverol *et al.* (2007). Os resultados obtidos com relação a solubilidade indicaram um incremento nos resultados de solubilidade quando comparado com os compostos iniciais, ou seja, os compostos que não foram submetidos ao processo.

Os ensaios de eficiência envolveram 19 tratamentos (testemunha; fosfato monocálcico; FMC + T sem PH; FMC sem PH + T com PH; A sem PH; A com PH; A + T sem PH; A sem PH + T com PH; A com PH + T sem PH; A com PH + T com

PH; ATPH passados juntos pelo processo; T sem PH; T com PH; Tap sem PH; Tap com PH; Tap sem PH + T sem PH; Tap sem PH + T com PH; Tap com PH + T sem PH; Tap com PH + T com PH; TapTPH passados juntos pelo processo; sendo FMC: fosfato monocálcico; T: turfa; PH: processo Humifert; A: Arad; Tap: Tapira) e 4 cultivos sucessivos, sendo que no primeiro cultivo foi utilizado o milho, e nos três cultivos seguintes foi utilizado a braquiária.

Os resultados obtidos mostraram que houve aumento de eficiência agronômica das misturas submetidas ao processo Humifert, em relação à aplicação dos materiais não submetidos ao processo. Entretanto, os autores consideraram o aumento de solubilidade das fontes tratadas pelo processo de pequena magnitude. Apesar dos dados de efeito residual para braquiária terem indicado efeito positivo do processo para o composto produzido com fosfato de Arad, os autores afirmam que para a produção de fertilizantes de forma econômica, seriam necessários mais estudos sobre os compostos e ainda, modificações no reator para aumentar o potencial de ataque, e, por conseguinte, a solubilidade dos compostos.

Em 2008 iniciou-se uma série de modificações no reator (Figura 8) (Rodrigues, em preparação) na tentativa de torná-lo mais estável, tanto com relação ao seu funcionamento quanto na produção dos óxidos, e assim buscar a otimização do processo, ou seja, obter os mesmos resultados com um menor tempo de exposição.

Figura 8 – Reator Humifert (2008)

As mudanças realizadas no equipamento, que interferem na produção e, por conseguinte, nas características dos compostos produzidos foram: (1) utilização de um soprador para estabilizar o volume de ar que chegava ao equipamento, conferindo-lhe mais estabilidade; (2) mudanças no ambiente oxidante, com a alteração da saída de gases e da serpentina que se encontrava dentro do ambiente oxidante; e (3) substituição dos manômetros de ar, amônia e hidrogênio, para maior precisão da quantidade de gases que entram no equipamento, e assim obter dados para otimização e automação em etapa futura.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODO

3.1 – Materiais

3.1.1 – Rocha fosfática

Para a fabricação dos compostos organo-fosfatados foi utilizado, como fonte de P, um minério de difícil aproveitamento, proveniente do Complexo Alcalino Carbonatítico Pré-Cambriano de Angico dos Dias, BA. O minério de Angico dos contêm apatita em variados graus de associação com os demais minerais de ganga e fosfatos secundários aluminosos do grupo da crandallita. A amostra do minério apatítico que foi utilizada na fabricação dos compostos organo fosfatados Humifert (Figura X) foi preparada para os estudos de viabilização da explotação mineral pelo CETEM como amostra composta, representativa do minério oxidado, incluindo suas diferenças locais de composição e teor; encontra-se fragmentada, tem cor indicativa da presença de minerais ferruginosos e contém fragmentos de apatita perceptíveis a olho nu.

Figura 9 – Amostra representativa do minério apatítico de Angico dos Dias – BA.

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

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

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

Os resultados de difração de raios X da amostra representativa (Figura 10) indicam a presença de apatita, goethita e caulinita. Apesar da presença de fosfatos secundários ser detectada por outras técnicas de estudo, a DRX não apresentou os picos correspondentes a esses minerais de forma clara.

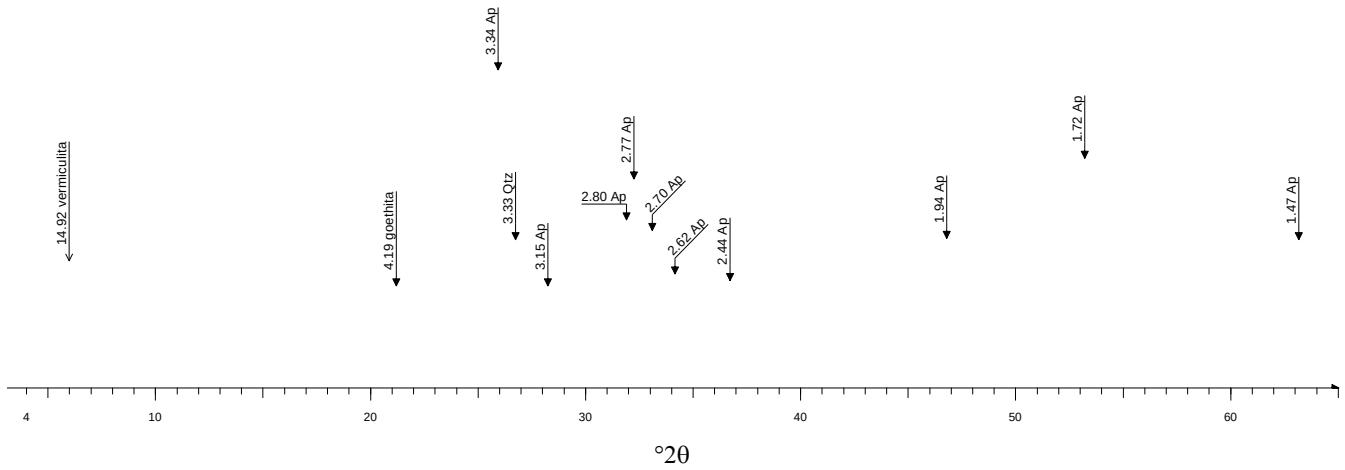
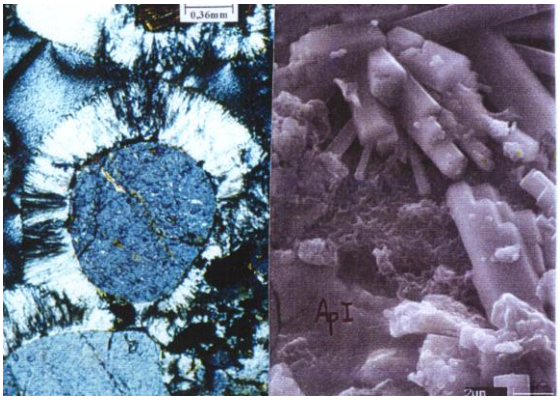


Figura 10 – Difratograma de Raios X do minério fosfático de Angico dos Dias (AD).

Em estudos anteriores, Santos (2001) definiu por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) a existência de sete gerações de apatita, que representam apatita magmática primária (tipo A - apatita ovóide fraturada no carbonatito são: tipo B - apatita ovóide fraturada no carbonatito micáceo; tipo C - apatita ovóide fraturada no carbonatito silicificado, em rocha sã; tipo D - apatita residual ovóide; tipo E - apatita residual ovóide associada a fosfatos supérgenos, em rocha alterada); apatita possivelmente hidrotermal (tipo F - fragmentos angulosos de apatita em matriz ferruginosa); e apatita supérgena (tipo G - principalmente em cristais fibrorradiados). O estudo à catodoluminescência diferenciou os tipos de apatita primária e secundária; a apatita primária sã apresentou tons violeta-azulados, tendendo para tons mais rosados nos tipos mais alterados, enquanto os tipos secundários apresentaram tons rosados bastante diferentes daqueles azulados dos tipos primários sãos e daqueles tendentes ao rosa dos tipos primários alterados.

A caracterização do minério, segundo Santos (2001), a partir de amostra de apatitito, ou seja, carbonatito alterado com predominância de apatita residual tipo D, mostrou constituição mineralógica simples e favorável à sua utilização pelo processo Humifert, predominando grãos quase monominerálicos de apatita e de quartzo e grãos mistos de caulinita, oxi-hidróxidos de ferro com restos de apatita e de quartzo, além de monazita, apatita secundária (tipos F e G) e fosfatos secundários aluminosos da família da crandallita. A crandallita apresenta grãos micrométricos, somente detectados por MEV com analisador EDS, ocorrem normalmente na superfície ou próximos aos grãos de apatita primária residual em amostras alteradas e seus agregados são sempre muito porosos.

As imagens a seguir (Figura 11) ilustram essas descrições, e foram obtidas tanto de trabalhos anteriores (Santos, 2001), como a partir da amostra de Angico dos Dias especificamente coletada para o projeto Humifert.



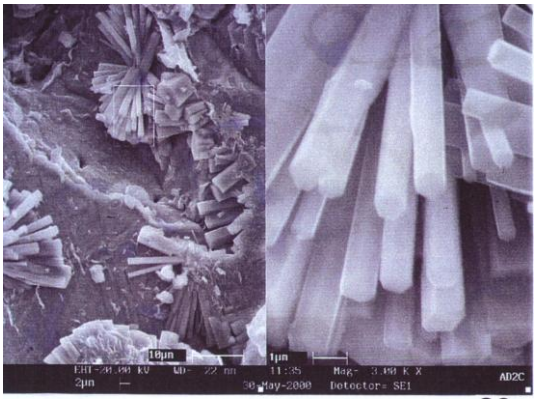


Figura 11– Apatita primária residual ovóide em amostra alterada com apatita supérgena fibrorradiada ao redor (MO e MEV).

3.1.2 – Matéria orgânica

Como fonte de material orgânico foi utilizado dois tipos de lodo de esgoto, que será no âmbito desta pesquisa denominado de biossólido, proveniente da estação de tratamento de esgoto doméstico de Jundiaí, SP. Assim, consideramos como material o lodo denominado simples (LS) (Figura 12), que é o lodo recolhido das lagoas de decantação, disposto em pilhas cobertas para secagem em temperatura ambiente e utilizado imediatamente após secagem; e o lodo denominado compostado (LC) (Figura 13), que também foi obtido em lagoas de decantação, porém, submetido a um processo de compostagem por 120 dias, também em pilhas cobertas, além de sofrer, durante este período, revolvimento periódico (aeração). Os materiais foram coletados de várias pilhas e misturados para homogeneização.

Figura 12 – Lodo de esgoto simples (LS)

Figura 13 – Lodo de esgoto compostado (LC)

Na tabela 1 encontram-se algumas características químicas dos materiais orgânicos utilizados na produção dos compostos.

	Lodo simples	Lodo compostado
pH	5,8	4,74
C %	27,86	26,47
H %	4,39	4,21
N %	2,30	2,35

Tabela 1 – Características químicas dos lodos simples e compostado utilizados no processo Humifert.

A maior acidez do lodo compostado se deve ao próprio processo de compostagem sofrido por esse material, onde ocorre a degradação da matéria orgânica e com isso a liberação de grupos ácidos que contribuem para a diminuição do pH.

No estudo difratométrico, tanto o lodo de esgoto simples (LS) (Figura 14) quanto o compostado (LC) (Figura 15) apresentam minerais como o quartzo, mica, além de minerais secundários, como a caulinita e o sulfato de cálcio em sua composição.

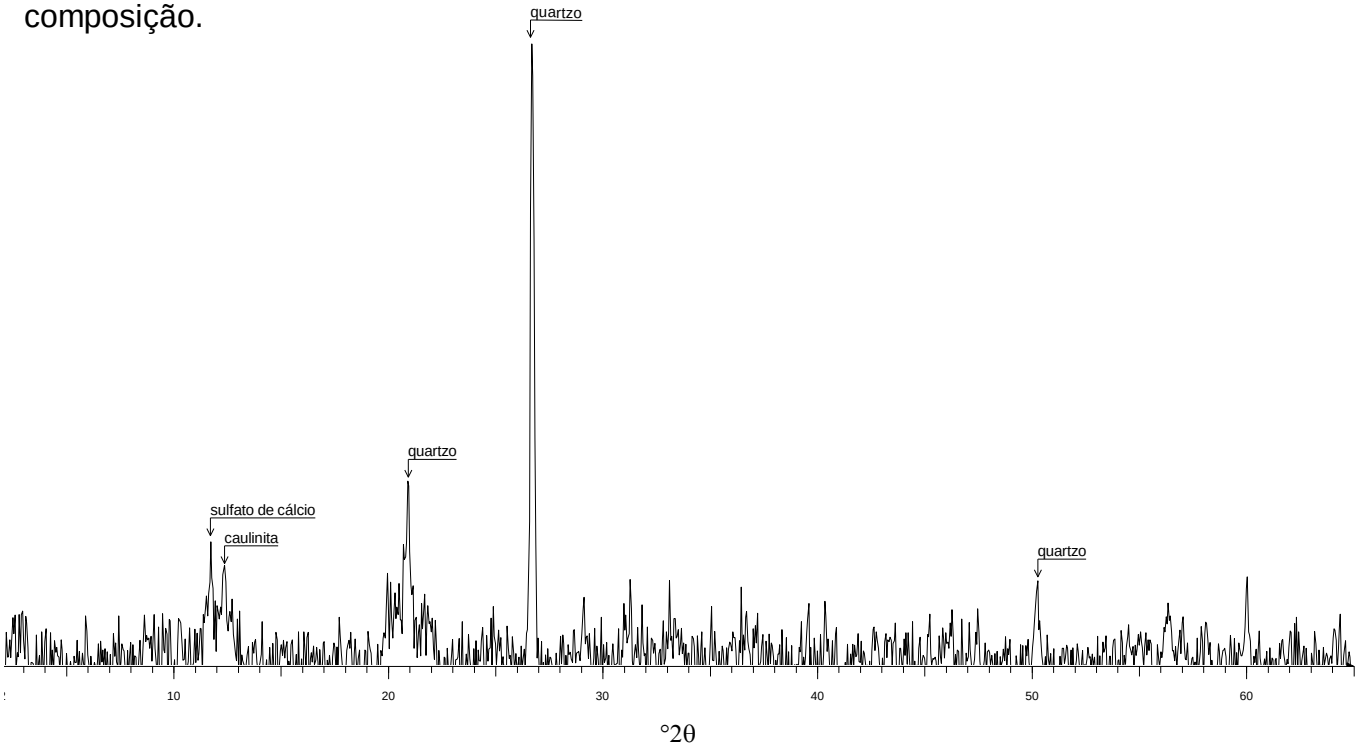


Figura 14 – Difratograma de raios X do lodo simples (LS)

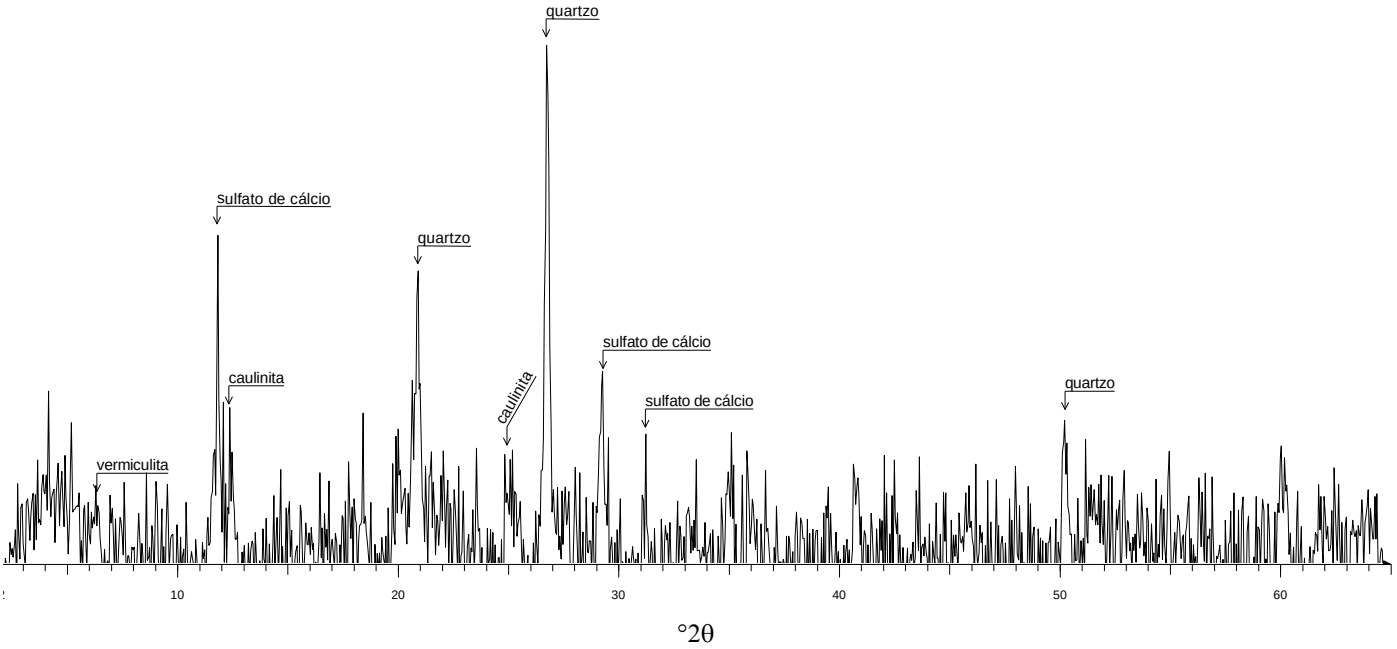


Figura 15 – Difratograma de raios X do lodo compostado (LC)

3.2 – Método

O método desta pesquisa incluiu vários procedimentos analíticos utilizados em conjunto, buscando indicar o avanço e a compreensão do comportamento dos fertilizantes alternativos Humifert. Inclui-se desde a produção de compostos a partir de diferentes biossólidos e em diferentes condições de tempo de exposição aos óxidos de nitrogênio no equipamento Humifert, até a caracterização dos produtos por meio de técnicas mineralógicas, micromorfológicas, espectroscópicas e químicas. Todos os resultados e observações, incluindo a caracterização inicial dos materiais fosfático e orgânicos, foram utilizados para avançar na compreensão do processo Humifert e na tentativa de definição de formas de otimização do processo.

3.2.1 – Fabricação dos compostos no reator micro piloto

Os compostos foram fabricados em um equipamento micro piloto, já instalado desde 2003 no IGc, USP. A produção dos compostos foi dividida em duas etapas: (Etapa 1) produção de compostos antes da realização de determinadas modificações no reator; e (Etapa 2) produção de compostos após a realização das modificações no reator.

As modificações realizadas no equipamento original constaram na introdução de novos instrumentos (termopares com indicadores digitais de temperatura, rotâmetro para medida de vazão de hidrogênio e instalação da linha de ar auxiliar), substituição de equipamentos e de acessórios já existentes por outros, supostamente mais adequados ao andamento do processo. Além dessas alterações, foi instalado um soprador junto ao compressor de ar, com o objetivo de estabilizar a vazão de ar e a pressão durante a operação do equipamento.

Para efeito de visualização, estão apresentados nas Figuras 16 e 17 as imagens do equipamento original e atual com algumas das alterações realizadas, que fazem parte de pesquisa paralela em andamento, referente ao Mestrado em desenvolvimento na Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química.

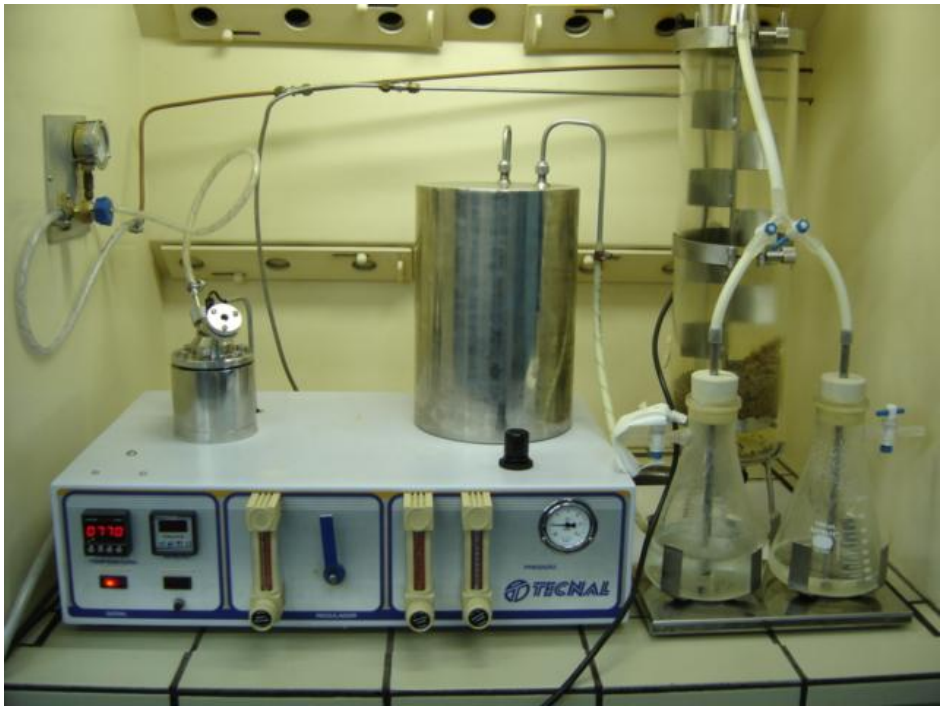


Figura 16 – Reator micro piloto antes das modificações

Figura 17 – Reator micro piloto após as modificações

Na primeira etapa de produção, realizada em junho de 2008, foram produzidos compostos utilizando os dois tipos de material orgânico e o minério fosfático,

obtendo-se, portanto, duas misturas: ADLS1 e ADLC1. Os compostos foram fabricados em períodos de tempo de exposição crescentes no reator (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações, e ainda, a solubilidade do P nos compostos antes das modificações no reator. Durante esta fase foram obtidas um total de 14 amostras.

Para a preparação da mistura inicial, todos os materiais (lodo simples, compostado e minério fosfático) foram secos em estufa a 60º C por 24 horas e peneirados em de malha 2 mm, para uniformizar a granulometria. A escolha da malha de 2 mm justificou-se pela melhor adequação dessa granulometria ao processo operacional do reator. O material maior que 2 mm retido na peneira foi novamente fragmentado até dimensões menores que 2mm e, para que, desta forma, as alíquotas utilizadas fossem representativas do material de partida.

As quantidades utilizadas de cada material encontram-se resumidas na tabela 2 abaixo:

Materiais	**Quantidade (base seca)**	**% P_2O_5**	**pH**
Angico dos Dias (AD)	200g	18%	6,3
Lodo simples (LS)	300g	2%	5,8
Lodo compostado (LC)	300g	2%	4,7

Tabela 2 – Características químicas e quantidade utilizada dos materiais usados na fabricação dos compostos Humifert.

Após o peneiramento, os materiais foram misturados para homogeneização, e adicionando-se cerca de 20% do peso seco em água destilada para umedecer a mistura. A quantidade de água foi calculada com base na capacidade de campo da mistura: os materiais foram saturados ao máximo em água e assim, considerando a dinâmica de funcionamento do reator e o estado em que a mesma deveria permanecer dentro do digestor, ou seja, com umidade suficiente para que o ataque pudesse ocorrer, mas ao mesmo tempo sem prejudicar o funcionamento das pás que movimentam a mistura e obstruir a placa onde a mesma fica apoiada, o que prejudicaria o fluxo dos óxidos em meio ao material a ser atacado, no digestor.

Após a fabricação de cada composto, foi retirada uma alíquota representativa para secagem em estufa a 60º C por 24 horas. Depois de secos, os compostos foram moídos em moinho de cobalto-tungstênio para, posteriormente, serem utilizados nas análises de solubilidade do P em água, citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico.

A segunda etapa foi realizada entre julho e agosto de 2009, quando foram produzidos compostos utilizando os mesmos materiais e, portanto, obtendo-se as mesmas misturas que na primeira etapa, mas denominadas ADLS2 e ADLC2. Os compostos também foram fabricados em períodos de tempo crescente (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h) com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações, resultando em mais 14 amostras. Além disso, este estudo objetivou comparar os resultados de solubilidade do P dos compostos obtidos antes e depois das várias modificações de configuração realizadas no reator.

As quantidades utilizadas de cada material também foram as mesmas utilizadas na primeira etapa, como foi apresentado na tabela 2, para possibilitar comparações. Nessa etapa, houve a preocupação de preservar ao máximo as condições de operação do reator, que foram usadas antes das modificações no equipamento, como, por exemplo, a quantidade de gases (NH_3 e O_2), para que as comparações dos resultados de solubilidade pudessem ser realizadas. A mesma metodologia utilizada para a preparação das misturas da primeira etapa foi adotada para a segunda etapa de produção dos compostos.

Na tabela 3 encontram-se sumarizado os conjuntos de compostos produzidos, bem como a nomenclatura dos mesmos.

Primeira etapa	Segunda etapa
ADLC1 0h	ADLC2 0h
ADLC1 2h	ADLC2 2h
ADLC1 4h	ADLC2 4h
ADLC1 6h	ADLC2 6h
ADLC1 8h	ADLC2 8h
ADLC1 10h	ADLC2 10h
ADLC1 12h	ADLC2 12h
ADLS1 0h	ADLS2 0h
ADLS1 2h	ADLS2 2h
ADLS1 4h	ADLS2 4h
ADLS1 6h	ADLS2 6h
ADLS1 8h	ADLS2 8h
ADLS1 10h	ADLS2 10h
ADLS1 12h	ADLS2 12h
Total = 14 amostras	Total = 14 amostras

Tabela 3 – Relação dos compostos Humifert produzidos

Posteriormente à fabricação de cada composto, foi retirada uma alíquota representativa da mistura para secagem em estufa, a 60º C por 24 horas. Depois de secos, os compostos foram moídos em moinho de cobalto-tungstênio para, posteriormente, serem utilizados nos ensaios de solubilidade do P em água, citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico.

Após sete dias de fabricação do composto, foi retirada mais uma alíquota representativa, utilizando-se a mesma metodologia de secagem e moagem. As alíquotas foram submetidas a novas análises de solubilidade do P, para avaliar se o período de maturação poderia influenciar na solubilidade e as mesmas também foram utilizadas na caracterização mineralógica, micromorfológica e espectroscópica.

3.2.2 – Caracterização dos compostos

Os compostos obtidos foram caracterizados para identificação das modificações químicas, mineralógicas, texturais e espectroscópicas promovidas pelo processo Humifert nos materiais iniciais.

3.2.2.1 – Análise de pH

A determinação do pH foi realizada com o objetivo de conhecer o pH dos compostos antes e depois de serem submetidas ao processo Humifert.

Foram pesados 2g de cada amostra e, em seguida, foram adicionados 10ml de água milli-Q. A amostra foi misturada à água e a leitura do pH foi realizada após 1 hora. As medidas foram obtidas em pHmetro Analion PM608, com eletrodo combinado de vidro. As análises foram realizadas com 2 repetições, na Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

3.2.2.2 – Fracionamento seqüencial do fósforo

O fracionamento seqüencial do P obtém as diversas frações de P com base nas diferentes solubilidades de cada fração, que são obtidas com diversos reagentes que atuam com intensidade crescente de extração em cada etapa sucessiva (Tiessen *et al.* 1984; Condron *et al.* 1990; Turner *et al.* 2005; Negassa & Leinweber, 2009).

Nos compostos Humifert, o objetivo foi avaliar a potencialidade do método para identificar as diferentes formas de P presentes nos materiais iniciais e nos compostos produzidos, visando à investigação das formas de P presentes nos compostos e também o entendimento das transformações do P que podem ter ocorrido ao longo do processo.

O fracionamento seqüencial do P adotado para as amostras Humifert foi o mesmo utilizado por Huang *et al.* (2008) (Figura 17). Como ainda não existe, na literatura, a aplicação desse procedimento em fertilizantes, adotou-se o fracionamento de Huang *et al.* (2008) devido à composição do composto Humifert , que também contêm biossólidos.

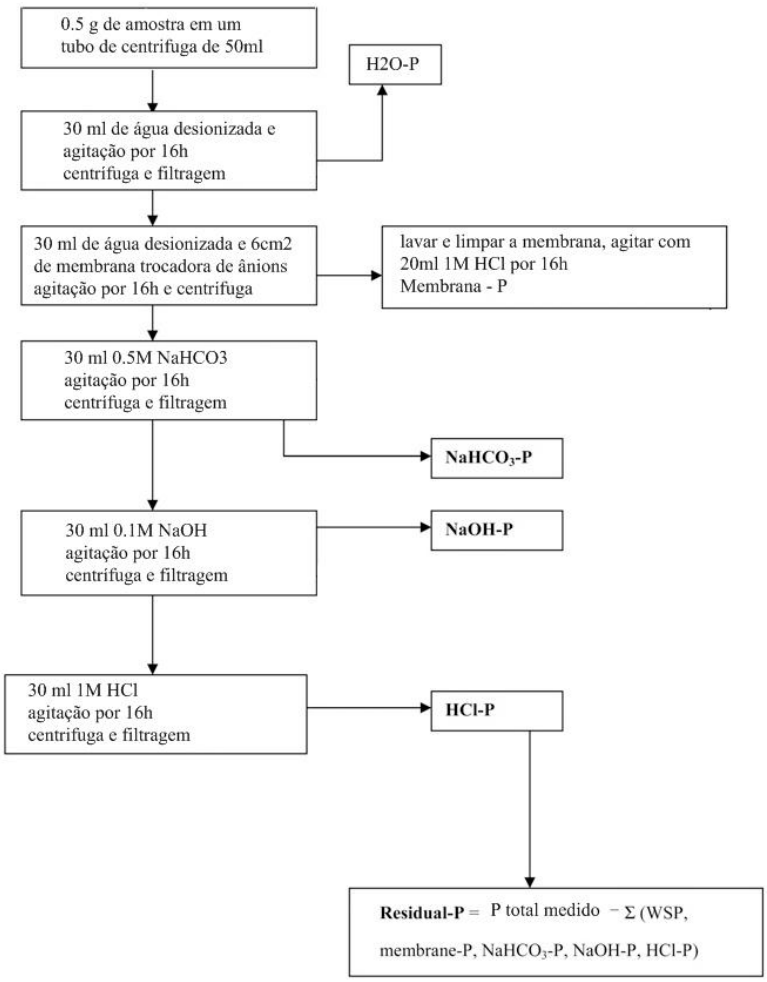


Figura 17 – Esquema do fracionamento seqüencial do P proposto por Huang *et. al* (2008).

O fracionamento dos compostos Humifert foi realizado em 14 amostras da primeira etapa, sendo que foram realizadas duas extrações seguidas (dupla extração) com o mesmo reagente, com o objetivo de extrair ao máximo todo o P presente nas amostras, e consistiu no seguinte conjunto de procedimentos:

(1) 0,5g de cada amostra seca foi pesada e colocada em tubos de centrífuga de 50 ml e seqüencialmente foi adicionado (2) 30ml de água destilada em cada tubo. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador e sofreram agitação por 16h, em temperatura ambiente. Após esse período, os tubos foram encaminhados para a centrífuga por 10 minutos, a uma velocidade de 12000 rpm. O líquido sobrenadante obtido (fração H_2O – P) foi passado por um filtro de 0.45µm, e após a filtragem, foi

armazenado em geladeira e o resíduo sólido que permaneceu no tubo de centrífuga foi submetido à etapa seguinte.

Após a extração com água, foi adicionado (3) 30ml de água destilada + 1 membrana trocadora de ânions de 6 cm^2 em cada tubo. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador e sofreram agitação por 16h, em temperatura ambiente. Após esse período, os tubos foram encaminhados para a centrífuga por 10 minutos, a uma velocidade de 12000 rpm. Em seguida, a membrana é retirada do sobrenadante, lavada com água destilada para retirar o excesso de amostra que ficou aderida a membrana, e a mesma é colocada em outro recipiente com 20 ml de HCl para a remoção dos ânions de P fixados na membrana para a solução, por meio de agitação, em agitador, por mais 16h. Essa solução foi reservada para posterior análise (fração membrana – P) e o resíduo sólido que permaneceu no tubo de centrífuga foi submetido a etapa seguinte, em que foram adicionados, em cada tubo, (4) 30ml de $NaHCO_3$. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador e sofreram agitação por 16h, em temperatura ambiente. Após esse período, os tubos foram encaminhados para a centrífuga por 10 minutos, a uma velocidade de 12000 rpm. O líquido sobrenadante obtido foi passado por um filtro de 0.45µm; o filtrado foi armazenado em geladeira (fração $NaHCO_3$ – P) e o resíduo sólido que permaneceu no tubo de centrífuga foi submetido a etapa seguinte.

Após a etapa 4, foi adicionado, em cada tubo, (5) 30ml de NaOH. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador e sofreram agitação por 16h, em temperatura ambiente. Após esse período, os tubos seguiram para a centrífuga por 10 minutos, a uma velocidade de 12000 rpm. O líquido sobrenadante obtido foi passado por um filtro de 0.45µm, onde o filtrado obtido (fração NaOH –P) foi reservado e resíduo sólido que permaneceu no tubo de centrífuga foi submetido à última etapa, na qual foi adicionado (6) 30ml de HCl em cada tubo. Em seguida, os tubos foram colocados em um agitador e sofreram agitação por 16h, em temperatura ambiente. Após esse período, os tubos seguiram para a centrífuga por 10 minutos, a uma velocidade de 12000 rpm. O líquido sobrenadante obtido foi passado por um filtro de 0.45µm, onde o filtrado obtido (fração HCl – P) foi reservado e o resíduo sólido, descartado.

As frações obtidas no fracionamento seqüencial das amostras Humifert foram: (1) P – H_2O; (2) P – membrana; (3) P – $NaHCO_3$; (4) P – NaOH e (5) P – HCl, sendo dois conjuntos de extratos para cada fração, devido ao fracionamento duplo.

O P total das frações foi obtido através de ICP-OES na fase líquida reservada, que representa o extrato de cada etapa do fracionamento. O P inorgânico de cada fração foi obtido por espectrofotometria UV/VIS, através de colorimetria, usando o método de Murphy & Riley (1962), com absorbância em 880nm. O método de Murphy & Riley (1962) consiste na reação do P com o molibdato de amônio, formando complexo de fosfomolibdato. Em condições redutoras, o complexo torna-se azul, sendo a intensidade do azul proporcional à concentração de P em solução, como pode ser observado na figura 18, sendo a medida feita por colorimetria. O P orgânico (Po) é obtido por diferença entre P total (Pt) e P inorgânico (Pi).

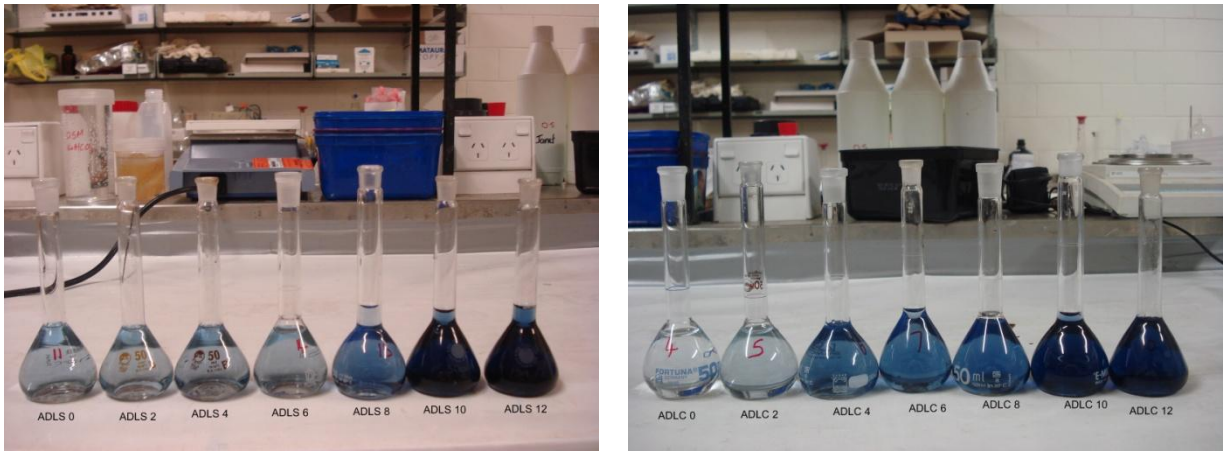


Figura 18 – Compostos Humifert após a realização do procedimento de Murphy e Riley (1962)

As análises de fracionamento seqüencial foram realizadas no período do estágio de Doutorado no exterior (PDEE – CAPES), no *Soil Biology Laboratory, Lincoln University, Canterbury*, Nova Zelândia.

3.2.2.3 – Solubilidade do fósforo

O objetivo de avaliar a solubilidade do P foi estimar o potencial agronômico dos compostos Humifert como fonte de fósforo.

De acordo com van Raij (1983) e com Brasil (2007), a caracterização de fontes de P no Brasil tem sido feita mediante determinações do teor de P_2O_5 total, P_2O_5 solúvel em CNA + H_2O, P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2% e P_2O_5 solúvel em água.

A extração com o citrato neutro de amônio (CNA) avalia o fósforo disponível em médio e longo prazo, contido em formas não solúveis em água, e geralmente identifica o P presente nos minerais primários, como a apatita e fosfatos de Fe e Al. Uma das principais desvantagens desse extrator é justamente superestimar a solubilização de fosfatos de ferro e de alumínio, muito comuns nos solos tropicais brasileiros e também bastante presente nos compostos Humifert. A determinação da solubilidade de P em ácido cítrico a 2% é usada para avaliar o fósforo disponível dos fosfatos pouco solúveis em água, mas que são capazes de se tornarem disponíveis quando atacados por ácidos orgânicos liberados pelas raízes e pela decomposição da matéria orgânica no solo. A extração em água tem como função mostrar a quantidade de P prontamente disponível para as plantas.

As amostras utilizadas na determinação foram moídas em moinho de cobalto-tungstênio. O processo de determinação P total consistiu na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida; o P solúvel em água baseia-se na extração do fósforo da amostra em meio aquoso; o P solúvel em citrato neutro de amônio + água fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C; e o P solúvel em ácido cítrico a 2% consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico. Após a extração em cada extrator, foi realizada a precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado em cadinhos de placa porosa, seco em estufa a 250º C por 30 minutos e pesado após resfriamento dos cadinhos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências (USP) e no Laboratório de Análise de Fertilizantes (Químicos e Orgânicos) do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP.

3.2.2.4 – Análise elementar (CNH)

A determinação da composição elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio é importante para indicar a proporção entre esses constituintes da matéria orgânica, podendo auxiliar no reconhecimento das possíveis substâncias orgânicas presentes, como os ácidos fúlvico, húmico e humina, bem como *humic-like substances*. A análise química para esses três elementos (CNH) foi realizada em duplicata para todos os compostos, em um equipamento Perkin-Elmer modelo CNH 2400, do laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química, USP.

3.2.2.5 – Difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X tiveram como objetivo principal identificar os minerais presentes nas amostras naturais e em seus produtos, além de reconhecer ou dar indicações de possíveis compostos neoformados no processo.

Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 0 a 80 graus e contagem de 2 segundos por passo de 0,02grau/2θ. Para sua interpretação e reconhecimento dos picos foi utilizad o software EVA *for Windows*, que utiliza como referência fichas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, 2001). O difratômetro utilizado foi um Philips PW1830 com monocromador e anticatodo de cobre, do Laboratório de Difração de Raios X do IGc-USP.

3.2.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura com análise química qualitativa (MEV – EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a superfície e o interior dos grãos de apatita em grande aumento, para avaliar a forma e intensidade da dissolução promovida pelo ataque do processo Humifert, pela comparação dos compostos obtidos entre os diferentes tempos de exposição, e a associação dos minerais apatíticos com outros materiais, como a matéria orgânica presente nos produtos e quaisquer outros materiais associados.

Foram utilizadas preferencialmente imagens em elétrons primários (retroespalhados), pois esta técnica ressalta a diferença de composição química entre as fases presentes, o que auxiliou na investigação de detalhe e no reconhecimento de fases quimicamente diferenciadas. O detector por dispersão de

energia (EDS) permitiu a identificação da composição química qualitativa, fundamental para a identificação da presença de P nos materiais transformados pelo processo Humifert, orgânicos ou não.

Para o estudo, foram escolhidas as amostras com tempo de 0h, 4h e 10h, tanto para ADLC quanto para ADLS fabricadas na segunda etapa de produção dos compostos. Essas amostras foram escolhidas por representarem os valores extremos nas análises de solubilidade, significando, portanto, a evolução dos materiais com o tempo de ataque no equipamento. Os materiais foram embutidos em resina para a confecção de seções delgadas, já que o material utilizado para a fabricação dos compostos é desagregado para possibilitar maior contato dos grãos de apatita ao processo Humifert e, portanto, tem características de difícil preparação para este equipamento. As seções delgadas foram recobertas com carbono e submetidas à análise.

As análises ao MEV foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo STEREOSCAN 440, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados e também detector de Ge e sistema INCA integrado, ambos da OXFORD, para microanálises químicas, do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT/EPUSP),

3.2.2.7 – Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de investigar o comportamento térmico dos materiais, especialmente da matéria orgânica, para obter o percentual de perda em peso e avaliar a viabilidade da realização de fracionamento da matéria orgânica, para obtenção dos ácidos húmico, fúlvico e humina.

Cada amostra foi pesada e colocada em um cadinho de alumina, e depois colocadas no interior do equipamento. O procedimento consistiu no (1) aquecimento da amostra de 10º C por minuto, até 105ºC; (2) manutenção da temperatura em 105ºC por 10 minutos; (3) aquecimento da amostra de 10º C por minuto, de 105ºC até 650ºC; (4) manutenção da temperatura em 650ºC por 120 minutos.

As análises foram realizadas em um equipamento TGA Q500 marca TA *Instruments*, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

3.2.2.8 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nos materiais e nos compostos, antes e depois de serem submetidos ao processo Humifert e as possíveis alterações nas ligações químicas que podem ter sido promovidas pelo processo. Os grupos funcionais apresentam bandas de absorções típicas, que podem ser usadas como base para identificar possíveis alterações (relaxamentos e estiramentos nas ligações, por exemplo) promovidas por alterações de qualquer ordem.

Para as análises, foram preparadas pastilhas com 1 mg de amostra (previamente submetida a secagem em dissecador com pentóxido de fósforo por, aproximadamente 12 horas) e 100 mg de KBr, este previamente seco em estufa a 105 ºC. As pastilhas foram prensadas com uma carga equivalente a 5 toneladas, por 1 minuto. Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1}.

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

As medidas foram feitas segundo metodologia estabelecida na literatura (Stevenson, 1994) utilizando o espectrômetro de FTIR PERKIN-ELMER modelo Spectrum 1000, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

3.2.2.9 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A utilização do RPE visou à identificação de íons micronutrientes complexados, tais como, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, VO^{2+} e Mo^{5+} (Senesi, 1990; Martin-Neto *et al*., 1991). Adicionalmente, também se objetivou investigar o grau de humificação dos compostos orgânicos presentes no composto Humifert, pela quantificação de radicais livres do tipo semiquinona, cuja concentração está associada ao grau de humificação (Martin-Neto *et al*., 1998; Pajaczkowska *et al*., 2003).

Devido à natureza das amostras Humifert (alto teor de Fe devido ao minério ser originário de mantos de alteração intempérica tropical em rochas da série sialférrica), foram realizadas análises exploratórias, para investigar a aplicabilidade da técnica, pois é conhecida a dificuldade de interpretação dos espectros na presença de materiais ferruginosos.

As análises de RPE foram feitas com amostras do material *in natura* (composto apenas seco e moído), seguindo o procedimento descrito por Martin-Neto *et al*. (1991). Foram colocadas cerca de 1 cm de amostra em tubos de quartzo de 3,5 mm de diâmetro interno, e os parâmetros empregados nas medidas foram: freqüência de modulação = 100 KHz, H0 = 3400 G, _H = 100 G, v = 9,5 GHz, potência de microondas = 0,2 mW, amplitude de modulação = 1,0 G pico a pico, número de varreduras = 16, ganho = 1 x 104 e temperatura ambiente. As análises por RPE foram realizadas em um espectrômetro BRUKER, EMX, da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP

3.2.2.10 – Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

A técnica de Fluorescência induzida a laser (FIL) baseia-se na presença variável de estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e a seus precursores. Os sinais de fluorescência são emitidos a partir de sistemas rígidos conjugados em estruturas ou moléculas individuais, como anéis aromáticos e quinonas. Uma das vantagens dessa técnica, além de ser um método não destrutivo e sem necessidade de preparação prévia, é que o sinal de fluorescência não se modifica, mesmo quando o material muda de estado (sólido, líquido, vapor) ou é dissolvido (Milori *et al.* 2006).

Os sinais obtidos de fluorescência podem quantificar o grau de humificação de um material a partir do cálculo da área total do espectro de emissão de fluorescência, que seria proporcional ao grau de humificação da amostra, resultando em um índice de humificação (Milori *et al.* 2002).

A FIL foi utilizada com o objetivo de avaliar a potencialidade da técnica em caracterizar possíveis mudanças estruturais na matéria orgânica presente nos compostos Humifert.

As pastilhas foram preparadas em pastilhador próprio, onde foi colocada a amostra de cada composto. Em seguida, a mesma foi prensada com uma carga equivalente a 10 toneladas, por 1 minuto, ficando com cerca de 1 cm de diâmetro, 2 mm de espessura e 0,5g de peso.

Os espectros foram obtidos a partir da excitação da amostra (pastilha) por um laser de Argônio, com radiação na faixa do azul (465,8 nm), com uma saída força de 400 mW. As medidas foram realizadas segundo metodologia de Milori *et al.* (2006), em duplicata para cada amostra, e a resolução espectral foi ajustada para 4nm. As medidas foram feitas em um equipamento *Coherent Innova* 96-6, Santa Clara, CA, pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de caracterização dos materiais primários utilizados para a fabricação dos compostos (rocha fosfática de Angico dos Dias e dois tipos de lodo de esgoto provenientes da estação de tratamento de Jundiaí), e dos compostos obtidos pelo processo Humifert no reator micropiloto, antes e depois de algumas modificações.

Para a caracterização dos diferentes materiais e compostos desta pesquisa, foram utilizadas várias técnicas analíticas, como (1) Análise de pH, (2) Análise Elementar, (3) Fracionamento Seqüencial do P, (4) Avaliação da Solubilidade do P, (5) Difração de Raios X, (6) Microscopia Eletrônica de Varredura com analisador EDS, (7) Termogravimetria, (8) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, (9) Ressonância Paramagnética Eletrônica e (10) Fluorescência Induzida a Laser. As observações foram realizadas com o objetivo de compreender a natureza dos materiais iniciais, as transformações que os compostos sofreram após serem submetidas ao processo Humifert e a interação entre os materiais orgânicos e rocha fosfática após o processo Humifert.

4.1 – Caracterização dos materiais

4.1.1 – Rocha fosfática

A rocha fosfática de Angico dos Dias foi caracterizada através da avaliação do pH e das técnicas de Fracionamento seqüencial do P e Análise elementar.

Os resultados obtidos na análise elementar (Tabela 4) mostraram que o minério fosfático de Angico dos Dias apresentou valores muito baixos para os elementos analisados por essa técnica.

	AD
pH	6,30
C %	0,24
H %	0,45
N %	0,00

Tabela 4 – Características químicas do minério fosfático de Angico dos Dias, BA.

No fracionamento seqüencial do P, a maior quantidade de P inorgânico, cerca de 88,55%, estava presente na fração HCl – P (Tabela 5), que representa o P presente no mineral apatita. A segunda maior fração, NaOH – P, com cerca de 7,21%, representa o P ligado a oxihidróxidos de Fe e Al. Apesar dos resultados mostrarem que grande parte do P está associado a fase mineral, é possível observar que existe uma pequena quantidade de P presente em formas um pouco mais solúveis, como em $NaHCO_3$ – Pi, membrana – Pi e água – Pi, mas não o suficiente para a utilização do minério de Angico dos Dias para aplicação direta no solo.

Frações de P inorgânico	µg P g^{-1}/ %
HCl	23442,80 (88,55%)
NaOH	1909,78 (7,21%)
$NaHCO_3$	446,41 (1,69%)
Membrana	540,64 (2,04%)
Água	133,99 (0,50%)

Tabela 5 – Porcentagem de P inorgânico presente no minério fosfático de Angico dos Dias, BA.

4.1.2 – Material orgânico

Os materiais orgânicos utilizados na fabricação dos compostos (lodo simples e lodo compostado) foram caracterizados através da avaliação do pH e das técnicas de Fracionamento Seqüencial do P, Análise Elementar e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Os resultados de análise elementar obtidos para os lodos utilizados na fabricação dos compostos (Tabela 6) mostraram que houve uma pequena diminuição do carbono e do hidrogênio e um pequeno aumento do nitrogênio quando são comparados os valores para lodos simples e para o lodo compostado. Apesar da pequena diferença elementar entre os lodos, esse comportamento é devido ao próprio processo de compostagem, onde ocorre a transformação de estruturas orgânicas mais simples (cadeias orgânicas curtas) para estruturas mais complexas (cadeias orgânicas mais longas), além da formação de compostos voláteis, como CO_2 e CH_4 (Reveille *et al.* (2003)

	Lodo simples	**Lodo compostado**
pH	5,8	4,74
C %	27,86	26,47
H %	4,39	4,21
N %	2,30	2,35

Tabela 6 – Características químicas dos lodos simples e compostado utilizados no processo Humifert

No fracionamento seqüencial do P, as amostras de lodo de esgoto mostraram-se bem distintas com relação às frações de P, como pode ser observado na tabela 7 e na Figura 19.

Frações do P inorgânico	**LS (µg P g^{-1}/ %)**	**LC (µg P g^{-1}/ %)**
HCl	6963,22 (67,3%)	1493,75 (26,32%)
NaOH	1720,56 (16,63%)	2463,41 (43,41%)
$NaHCO_3$	691,32 (6,68%)	825,52 (14,55%)
Membrana	865,31 (8,36%)	835,59 (14,72%)
Água	106,14 (1,02%)	55,99 (1%)

Tabela 7 – Porcentagem de P inorgânico dos lodos simples e compostado utilizado nos compostos Humifert.

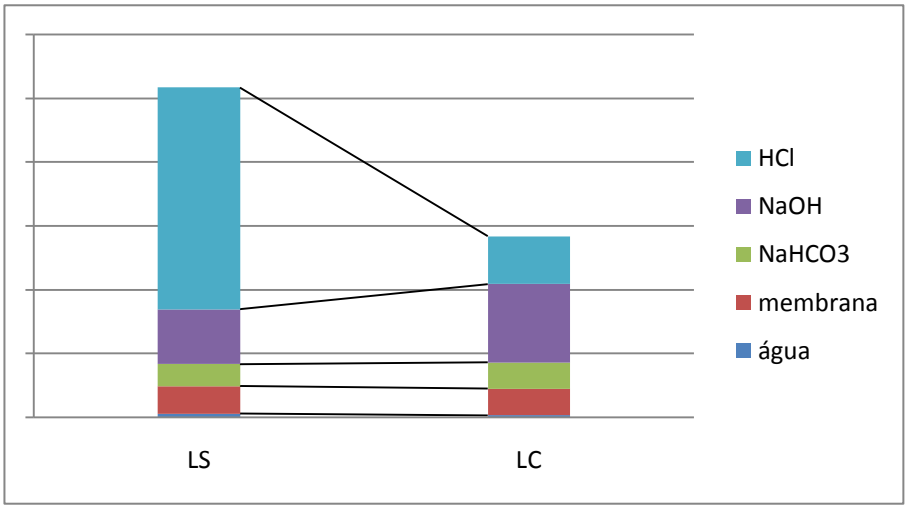


Figura 19 – Frações de P inorgânico presentes nos lodos simples (LS) e compostado (LC) utilizados na fabricação dos compostos Humifert.

Com relação ao P inorgânico, o lodo simples apresentou interessantes resultados para a fração H_2O – P, que representa a fração mais solúvel. A diferença nos valores, em que o lodo simples exibiu o dobro quando comparado ao lodo compostado, deve-se à própria compostagem sofrida por este lodo. No processo de compostagem, durante a decomposição da matéria orgânica, ocorre a produção de ácidos orgânicos, que podem aumentar os processos de quelação na matéria orgânica, podendo promover o efeito contrário, ou seja, um efeito protetor, que impediria, a curto prazo, que o P que se tornou mais lábil fique disponível imediatamente após se tornar mais lábil. Além disso, devido à variação diária da composição do esgoto doméstico, o lodo torna-se um material extremamente heterogêneo, podendo apresentar, no período da realização da coleta, mais ou menos P, e assim, o lodo simples pode ter sido beneficiado do ponto de vista da quantidade deste tipo de P.

Ainda, o processo de compostagem realizou um importante papel na transformação do P inorgânico presente nas frações menos solúveis para as frações mais solúveis, já que o lodo compostado apresentou um valor muito mais baixo na fração HCl – Pi quando comparado com o lodo simples. Esse resultado pode ser atribuído ao material não degradado no lodo simples, que retém mais P nas formas menos solúveis. O mesmo comportamento de transformação do P presente nas frações menos solúveis para frações mais solúveis foi observado por Huang *et al.* (2008), quando comparou biossólido simples com biossólido compostado.

Para o P orgânico (Tabela 8 e Figura 20), os resultados obtidos indicaram que o lodo simples apresentou maior quantidade de P orgânico na fração H_2O – P (82,11%) quando comparado com o lodo compostado (56,18%).

Frações do P orgânico	LS (µg P g^{-1}/ %)	LC (µg P g^{-1}/ %)
NaOH	433,49 (12,51%)	767,47 (29,51%)
$NaHCO_3$	185,92 (5,37%)	371,92 (14,3%)
Água	2844,17 (82,11%)	1460,75 (56,18%)

Tabela 8 – Porcentagem de P orgânico dos lodos simples e compostado utilizado nos compostos Humifert.

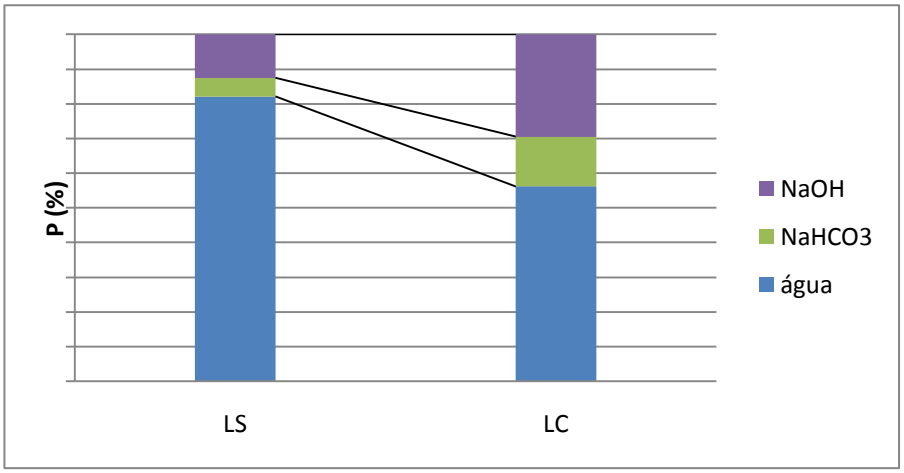


Figura 20 – Frações de P orgânico presentes nos lodos simples (LS) e compostado (LC) utilizados na fabricação dos compostos Humifert

A menor quantidade de P na fração H_2O – P para o lodo compostado pode ser devido ao efeito protetor ocasionado pelos ácidos orgânicos, onde o P liberado pela degradação da matéria orgânica promovida pela compostagem pode ter impedido que o P se transferisse para as frações mais solúveis. Ainda, o próprio processo de compostagem estabiliza a matéria orgânica, podendo transformar as fases orgânicas mais solúveis em fases orgânicas menos solúveis. Essa hipótese pode ser confirmada pelos resultados obtidos para as frações $NaHCO_3$ e NaOH, nas quais o lodo compostado apresentou valores maiores que o lodo simples.

Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tanto o lodo simples (Figura 21) quanto o lodo compostado (Figura 22) apresentaram bandas características de biossólidos (Dias *et al.* 2009). A região entre 3700 – 3400

cm^{-1} é característica de estiramento e deformações de ligações O – H, provenientes de hidroxilas livres de moléculas de água, grupos álcool e fenol, e aminas primárias de grupos alifáticos (Wilson, 1994; Silverstein e Webster, 1998; Stuart, 2004). Também aparece uma banda característica de grupos metil e metileno (CH_2 e CH_3) que ocorre no comprimento de onda entre 2940 – 2840 cm^{-1}. Os espectros também apresentaram uma banda de absorção na região de 1630 – 1660 cm^{-1}, característico de estiramento C=O de grupos amina, alifático, quinona, e/ou de bandas conjugadas de C=O de cetonas (Wilson, 1994). A região entre 1200 – 1000 cm^{-1} pode ser característica de polissacarídeos e também de ligações Si – O, que pode ocorrer nos argilominerais, como a caulinita, bem como quartzo e feldspato (Wilson, 1994), também detectadas nos difratogramas de raios X. Já a banda de absorção entre 600 – 400 cm^{-1} também é característica do quartzo e argilominerais (Stuart, 2004), além de hidróxidos de Fe (Wilson, 1994).

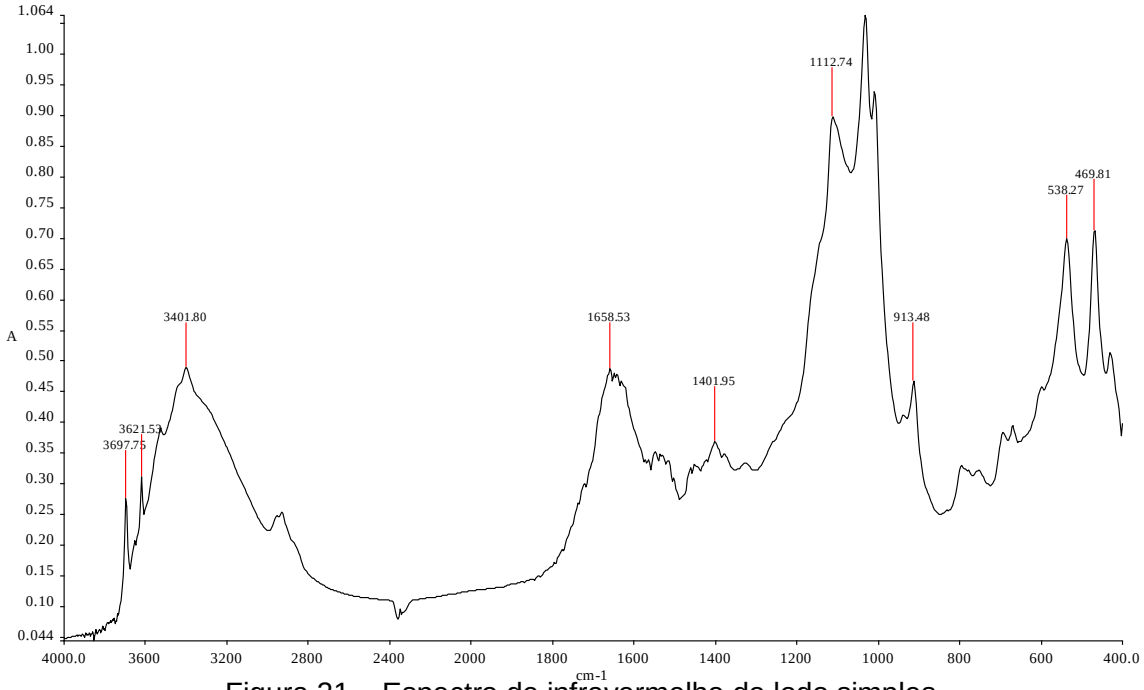


Figura 21 – Espectro de infravermelho do lodo simples.

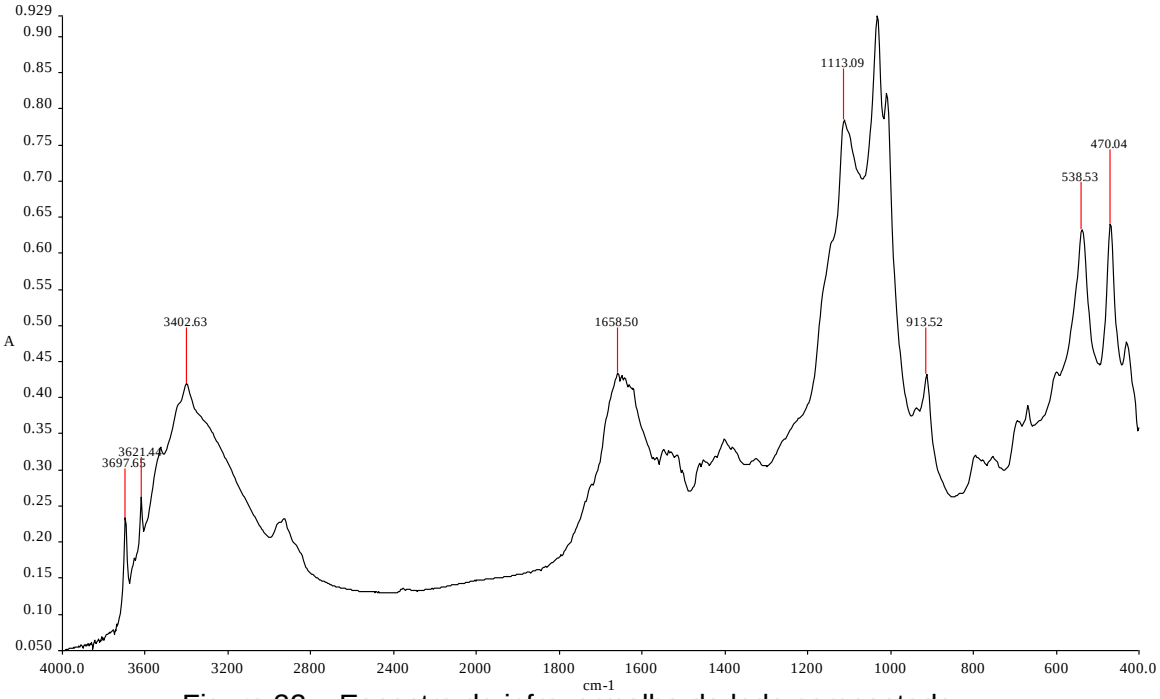


Figura 22 – Espectro de infravermelho do lodo compostado.

4.2 – Caracterização dos compostos Humifert

Os compostos foram fabricados em duas etapas, sendo a primeira antes das modificações no reator e a segunda etapa após as modificações. Assim, gerou-se um conjunto de resultados em que uma parte pode ser comparada, pois foram efetuadas para todas as amostras, com o objetivo de avaliar se as intervenções realizadas no equipamento provocaram mudanças nos compostos; e a outra parte dos resultados foi obtida para um ou outro conjunto, e foi discutida no âmbito de melhor compreender as transformações promovidas pelo processo Humifert apresentadas pelos outros resultados.

Foram produzidos, portanto, dois conjuntos de compostos Humifert, com os dois tipos de material orgânico (lodo simples – LS – e lodo compostado – LC) e o minério fosfático (AD), obtendo-se, portanto, duas misturas e totalizando 28 amostras:

- ✓ Primeiro conjunto: compostos produzidos na primeira etapa, ADLS1 e ADLC1, que foram fabricados em períodos de tempo crescente (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h).

- ✓ Segundo conjunto: compostos produzidos na primeira etapa, ADLS2 e ADLC2, que foram fabricados em períodos de tempo crescente (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h).

Técnicas	Primeira etapa	Segunda etapa
pH	X	X
Fracionamento seqüencial do P	X	
Solubilidade	X	X
Análise elementar	X	X
DRX	X	X
MEV		Compostos selecionados
TG		Compostos selecionados
FTIR	X	X
RPE		Compostos selecionados
FIL	X	X

Tabela 9 – Relação das técnicas analíticas empregadas e os conjuntos de compostos analisados (primeira etapa e segunda etapa). Os compostos selecionados referem-se a aqueles que foram escolhidos por serem mais representativos, de acordo com os resultados obtidos por outras técnicas

4.2.1 – pH

A avaliação do pH foi realizado em todas as amostras da primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2).

Para os compostos do primeiro conjunto (Figura 23), o pH da amostra ADLC1 inicial apresentou-se com cerca de 4,6 em comparação ao pH inicial do composto ADLS1, de aproximadamente 5. O menor pH de ADLC1 pode ser atribuído à natureza do material, que foi anteriormente submetido a um processo de compostagem. À medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumentou, os compostos ADLC1 tornaram-se mais ácidos, chegando ao valor de 3,24 para o composto de 12h.

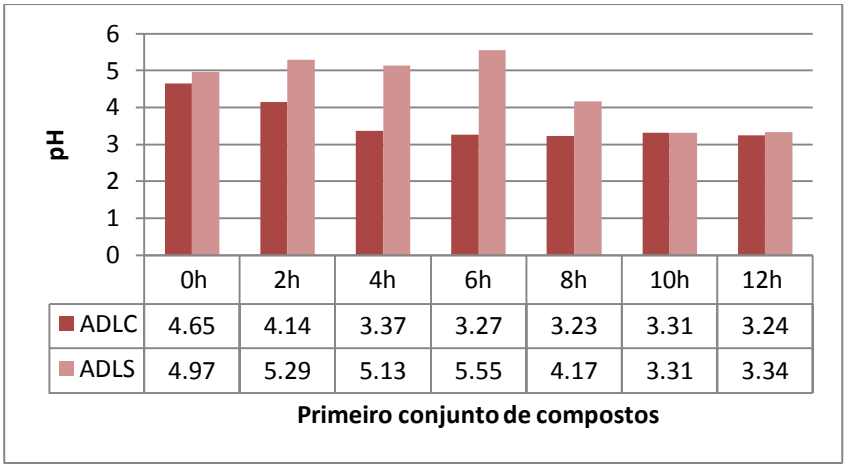


Figura 23 – Evolução do pH *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert para os compostos produzidos na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1).

Fang & Wong (1999) observaram um comportamento semelhante na diminuição do pH em amostras de biossólido que sofreram compostagem. À medida que o tempo de compostagem aumentava (intervalos de 0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 dias) o pH diminuía, ou seja, tornava-se mais ácido. Segundo Fang & Wong (1999) esse fenômeno pode ser devido à formação de ácidos orgânicos durante a decomposição da matéria orgânica no processo de compostagem. No entanto, apesar do processo Humifert não ser semelhante a um processo de compostagem convencional, Rouquet (1989) mencionou em seu trabalho que a oxidação da matéria orgânica realizada pelo processo Humifert conduz à ruptura das cadeias carbônicas e a formação de cadeias mais curtas, processo similar aos processos de compostagem convencional, que têm como base a ação microbiana (bioquímica, portanto), diferente do Humifert, que tem uma base de ação química.

Já os compostos ADLS1 apresentaram um comportamento diferenciado do que foi observado para ADLC1. Os compostos ADLS1 2h, 4h e 6h apresentaram um sutil aumento dos valores de pH quando comparados com o composto inicial de 0h. A partir de 8h, os valores diminuem novamente, atingindo 3,34 no composto de 12h.

Nesses compostos ADLS, os valores obtidos para o pH dos compostos 0h e os outros com menor tempo de exposição ao processo Humifert (até 6h) pode ser devido à liberação dos íons cálcio presentes na matéria orgânica, que acabaram promovendo um pequeno efeito “tampão”, ou seja, o Ca livre pode ter reagido com os ácidos organicos e com o próprio fosfato, aumentando o pH em um primeiro momento. No entanto, com o decorrer da reação, a quantidade de íons cálcio

presentes no composto pode ter diminuído, e assim permitido que o pH dos compostos a partir de 8h se tornassem mais ácidos.

Já para os compostos do segundo conjunto (ADLC2) (Figura 24) o mesmo padrão foi observado, ou seja, o composto inicial apresentou pH de cerca de 4,6 e, com o aumento do tempo de exposição, o pH tornou-se mais ácido. Entretanto, o comportamento dos compostos foi diferente para ADLS2, quando comparamos os resultados apresentados para o primeiro conjunto. O composto 0h apresenta um pH aproximado de 4,35 e com o aumento do tempo de exposição ao processo Humifert, o pH torna-se gradativamente mais ácido.

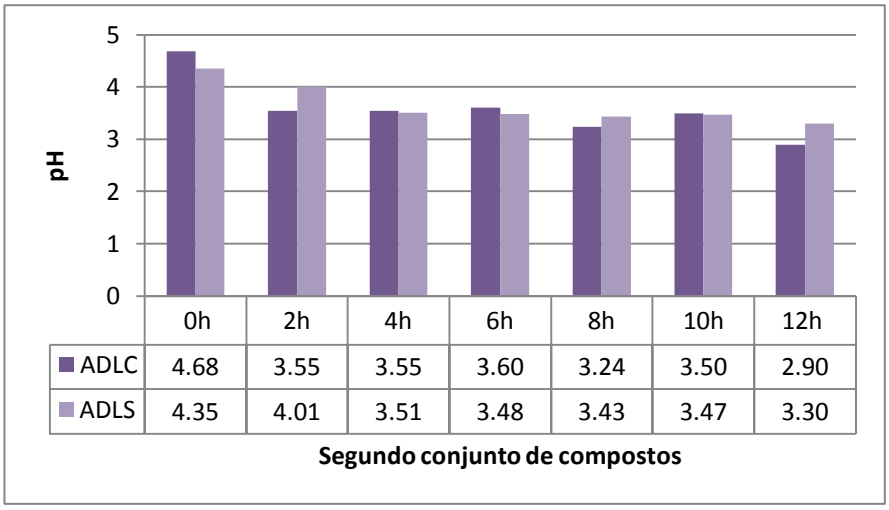


Figura 24 – Evolução do pH *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert para os compostos produzidos na segunda etapa (ADLS2 e ADLC 2).

Apesar do composto ADLS 0h do segundo conjunto apresentar um pH mais ácido que o composto ADLC 0h, no decorrer do processo o pH dos compostos ADLC foram mais ácidos ou próximos aos valores encontrados para ADLS. A mudança do comportamento pode ser atribuída à heterogeneidade das amostras, tanto de lodo de esgoto quanto do minério fosfático, não promovendo, portanto, o mesmo padrão inicial. Além disso, o padrão mais linear dos resultados pode ter sido causado pelas modificações promovidas no reator Humifert, que tornou a produção dos óxidos mais estáveis e assim pode promover uma reação mais uniforme.

Souza (1998) realizou experimentos no equipamento Humifert francês utilizando misturas como bagaço puro, bagaço mais $CaCO_3$ e bagaço mais hidroxiapatita e ensaios com duração mais curta, entre 30 a 100 minutos de exposição ao ataque ácido. O objetivo desses ensaios foi avaliar a evolução do pH

durante o processo e ainda o efeito tampão tanto do $CaCO_3$ quanto da hidroxiapatita, além dos efeitos da acidez na matéria orgânica. Os resultados obtidos também indicaram a acidificação dos produtos após o ataque: o bagaço puro apresentou pH inicial de 4,8 e pH final de 1,6; a mistura bagaço mais $CaCO_3$ apresentou um pH inicial de 7,7 e pH final de 6,3; e a mistura bagaço mais hidroxiapatita mostrou pH inicial de 7,1 e pH final de 3,7. Segundo Souza (1998), a importância da monitoração do pH pode ser usado como indicativo do tipo de degradação que o processo pode realizar, pois uma degradação muito intensa da matéria orgânica poderia formar substâncias orgânicas que poderiam prejudicar a solubilidade do P e a formação de fosfatos mais solúveis, como monetita e brushita.

4.2.2 – Análise Elementar (CNH)

A Análise Elementar foi realizada em todas as amostras da primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2). As comparações foram baseadas em resultados obtidos para diversos tipos de material orgânico submetidos a compostagem.

Os resultados obtidos para os compostos Humifert obtidos na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) indicaram composição similar em carbono, nitrogênio e hidrogênio (C, N e H) quando comparados aos materiais orgânicos submetidos ao processo de compostagem tradicional (Reveille *et al.* 2003; Fakharedine *et al.* 2006 e Tang *et al*. 2006), como mostram as tabelas 10 e 11:

	C %	**H%**	**N%**
ADLS 0h	15,33	2,81	1,06
ADLS 2h	13,83	2,43	1,18
ADLS 4h	15,18	2,60	1,46
ADLS 6h	14,57	2,58	1,47
ADLS 8h	14,63	2,64	1,63
ADLS 10h	13,23	2,43	1,83
ADLS 12h	13,39	2,52	2,01

Tabela 10 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLS produzidos na primeira etapa.

	C %	H%	N%
ADLC 0h	12,73	2,29	1,08
ADLC 2h	13,58	2,39	1,45
ADLC 4h	12,95	2,38	1,61
ADLC 6h	11,78	2,14	1,49
ADLC 8h	11,97	2,24	1,50
ADLC 10h	12,12	2,41	1,93
ADLC 12h	11,86	2,09	1,81

Tabela 11 - Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLC produzidos na primeira etapa.

Com o aumento do tempo de exposição ao processo Humifert, ocorre a diminuição do carbono e do hidrogênio, e o aumento do nitrogênio, o que também foi observado por diversos autores em materiais orgânicos submetidos a compostagem (Reveille *et al.* 2003; Fakharedine *et al.* 2006 e Tang *et al*. 2006). Essas mudanças podem ser atribuídas a formação de *humic like substances*, além da associação das *humic-like substances* com o grupo PO_4^{3-}, formando os complexos humato – fosfato que possibilitou a precipitação de *brushite-like*.

Além disso, as mudanças nos níveis de hidrogênio podem ser atribuídas ao aumento das estruturas aromáticas ou a diminuição das estruturas alifáticas (Reveille *et al.* 2003; Fakharedine *et al.* 2006; Tang *et al*. 2006 e Amir *et al.* 2010); ainda, o decréscimo de H e o acréscimo de N podem estar relacionados a incorporação dos ácidos nítrico (HNO_3), nitroso (HNO_2), e da água, que são formados durante o processo. Ainda, durante o processo Humifert, a matéria orgânica foi intensamente degradada pelo ácido nítrico, formando compostos mais condensados, ricos em componentes aromáticos, que podem se ligar ao P e assim formar compostos que liberariam mais facilmente o P, podendo ser também responsável pelo aumento da fração H_2O – Po.

Os resultados de Análise Elementar para os compostos obtidos após as modificações do reator (ADLS2 e ADLC2) foram diferentes dos observados para os compostos da primeira etapa, como pode ser observado na tabela 12 e 13.

Os compostos fabricados com lodo de esgoto simples (ADLS2) mostraram um aumento da quantidade de C, H e N quando comparados com a mistura 0h

(Tabela 12). Entretanto, o aumento do carbono (C) só foi observado nos compostos ADLS2, e essa tendência não se assemelha aos resultados obtidos pela análise elementar em materiais orgânicos que foram submetidos a compostagem, que mostraram diminuição da quantidade de carbono a medida que o tempo de compostagem aumenta (Fakharedine *et al.* 2006; Tang *et al*. 2006 e Amir *et al.* 2010). O incremento na quantidade de C pode ser atribuído a um possível enriquecimento relativo em C, em decorrência da perda de outros elementos pela formação de compostos eliminados do sistema.

No caso do H e do N, o aumento pode ser devido à incorporação dos ácidos nítrico (HNO_3), nitroso (HNO_2), e da água, que são formados durante o processo, além da formação de compostos mais complexos.

Primeira etapa	C %	H%	N%
ADLS 0h	12,76	2,39	1,16
ADLS 2h	14,26	2,74	1,67
ADLS 4h	14,22	2,78	1,69
ADLS 6h	14,31	2,72	1,90
ADLS 8h	13,46	2,79	2,01
ADLS 10h	14,24	2,81	2,03
ADLS 12h	13,54	2,69	2,07

Tabela 12 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa.

Para os compostos ADLC2 (Tabela 13), que foram fabricados com lodo de esgoto compostado, os resultados obtidos foram diferentes dos observados para os compostos com lodo simples (ADLS2). Entretanto, os resultados apresentaram um comportamento similar aos obtidos para os compostos ADLC1, que foram fabricados antes das modificações do reator.

Segunda etapa	C %	H%	N%
ADLC 0h	12,34	1,89	1,10
ADLC 2h	12,64	2,38	1,72
ADLC 4h	11,90	2,30	1,88
ADLC 6h	11,68	2,65	2,04
ADLC 8h	11,07	2,24	1,98
ADLC 10h	10,75	2,32	2,06
ADLC 12h	11,05	2,50	2,24

Tabela 13 – Resultados de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa.

Com o aumento do tempo de exposição às reações no equipamento Humifert, ocorreu a diminuição do carbono e do hidrogênio, e o aumento do nitrogênio, o que também foi observado por diversos autores em materiais orgânicos submetidos a compostagem. As explicações para esses resultados são as mesmas observadas para os compostos ADLC1. Entretanto, durante a compostagem tradicional, que é um processo microbiano, a redução do carbono alifático ocorre com a progressiva transformação dos polissacarídeos por outros grupos oxigenados, particularmente grupos carboxílicos e ésteres. Esses grupos possuem bandas características nos espectros de infravermelho (item 4.2.8), e sempre aparecem quando materiais orgânicos submetidos a compostagem são analisados com essa técnica (Fialho *et al.* 2010) o que não ocorre com os espectros obtidos para os compostos Humifert.

Podemos afirmar então que, apesar do processo promover a degradação da matéria orgânica, com a possível formação de *humic-like substances,* o processo Humifert não se assemelha à compostagem tradicional. A suposição de que as *humic-like substances* formadas se “ancoram” nos grupos PO_4^{3-}, originando complexos humato – fosfato podem gerar resultados diferentes dos observados nos materiais que sofreram compostagem, já que nem todo material compostado apresenta algum elemento onde as *humic-like substances* geradas possam se “ancorar”, formando complexos.

4.2.3 – Fracionamento seqüencial do P

O fracionamento seqüencial do P foi realizado para o primeiro conjunto de compostos Humifert (ADLS1 e ADLC1).

Após o procedimento de fracionamento foram obtidas as seguintes frações, nessa ordem: (1) H_2O – P; (2) Mem-P; (3) $NaHCO_3$ – P; (4) NaOH – P; e (5) HCl – P.

4.2.3.1 – P inorgânico

Os resultados obtidos mostraram que a fração H_2O – Pi correspondeu a cerca de 2% do total extraído pelo fracionamento nos compostos Humifert, tanto para as amostras ADLC1 quanto para ADLS1 (Figuras 25 e 26).

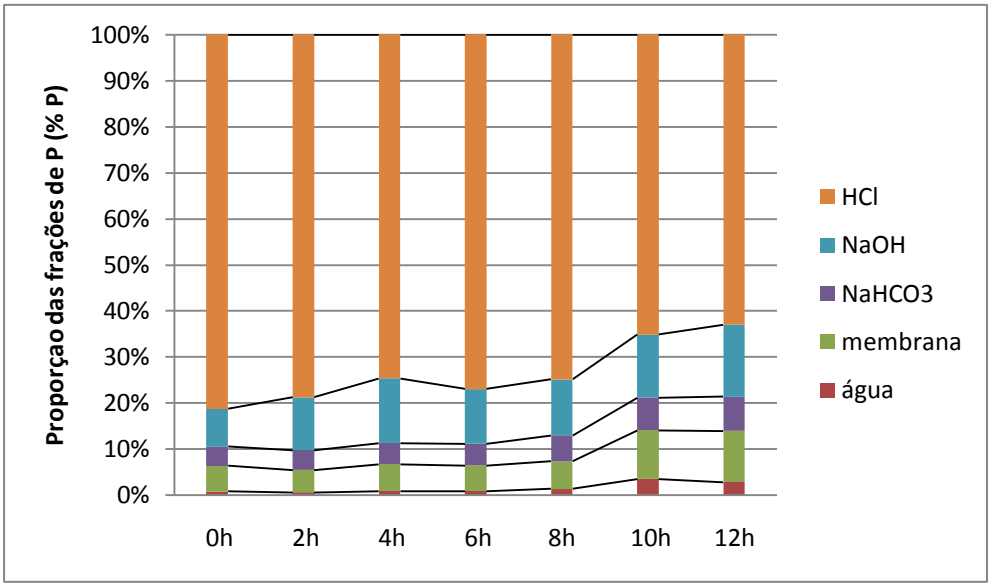


Figura 25 – Proporção das frações de P inorgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLS1.

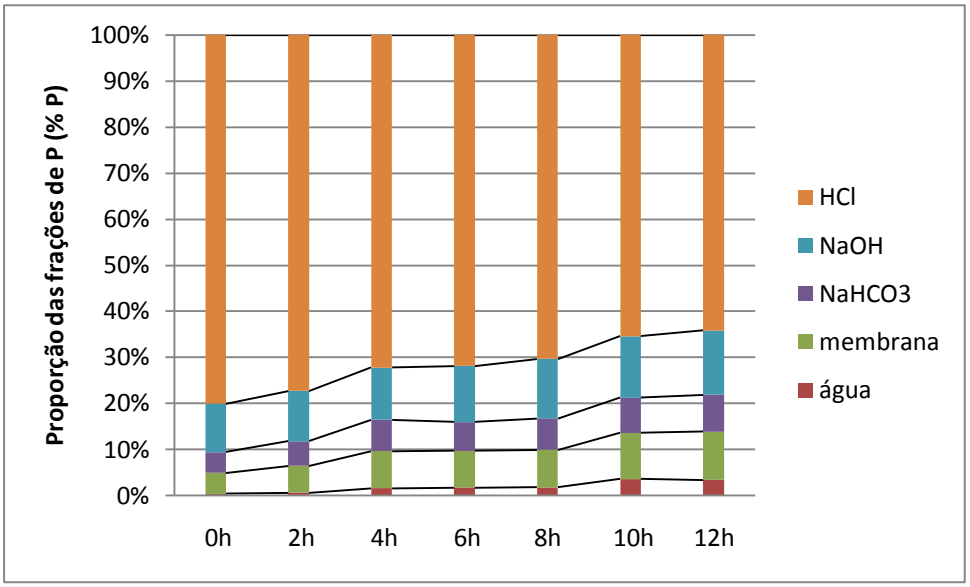


Figura 26 – Proporção das frações de P inorgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLC1.

Os compostos Humifert apresentaram um aumento progressivo da quantidade de H_2O – Pi, ou seja, a tendência de crescimento nos valores da fração H_2O – Pi acompanhou o aumento do tempo de exposição ao processo Humifert (Figuras 27). As amostras com lodo compostado (ADLC1) apresentaram maior quantidade de P na fração H_2O – Pi quando comparadas com os resultados obtidos com o lodo sem compostagem (ADLS1). Além disso, os compostos de 10h, tanto para o lodo compostado quanto para o lodo simples, apresentaram mais P em H_2O – Pi do que o composto de 12h, mostrando que o ataque pode não ter evoluído uniformemente com o tempo de reação. Esses resultados podem indicar que, se a quantidade de P presente na fração H_2O – Pi aumenta com o tempo de ataque, o P que estava presente em outras frações consideradas menos solúveis foi transformado em formas mais solúveis e assim contribuíu para o crescimento da fração H_2O – Pi.

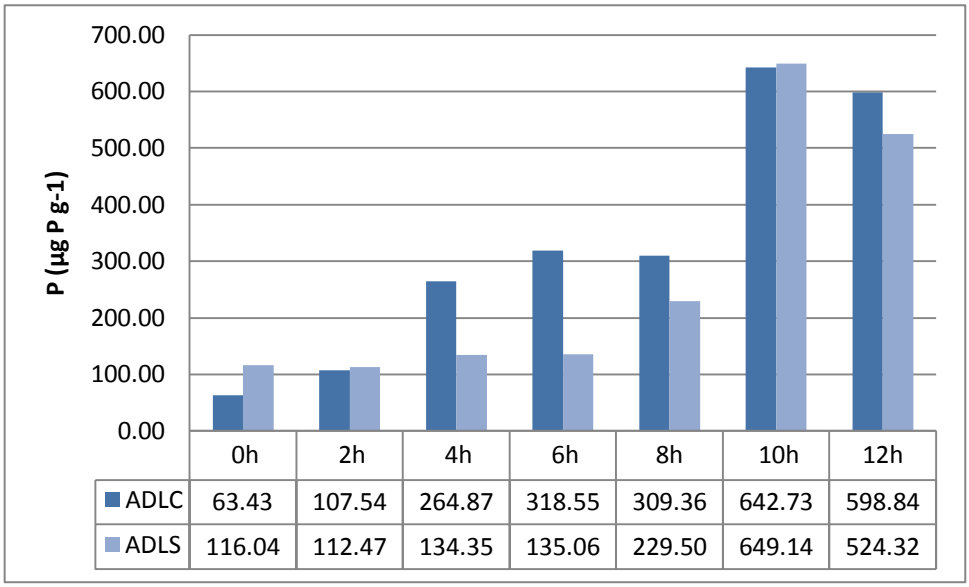


Figura 27 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos de exposição do P inorgânico presente na fração H_2O – P.

A fração membrana – Pi representou entre 5 a 12% do P inorgânico total para os compostos com lodo compostado (ADLC1) e de 5 a 10% do P inorgânico total para as amostras com lodo simples (ADLS1) (Figuras 25 e 26). No geral, os compostos Humifert apresentaram um padrão semelhante ao observado para a fração H_2O – Pi. O aumento observado na quantidade de P está relacionado ao tempo de exposição ao processo, ou seja, à medida que o tempo de exposição aumenta, mais P foi transformado de formas menos solúveis para formas mais solúveis.

Os compostos ADLC1 apresentaram maior quantidade de P solubilizado quando comparados com os compostos ADLS1 para os tempos de 2h, 4h, 6h e 8h (Figura 28). Entretanto, nos tempos de 10h e 12h os compostos produzidos com lodo de esgoto simples apresentaram maior quantidade de P transformado em formas mais solúveis que os compostos com lodo simples.

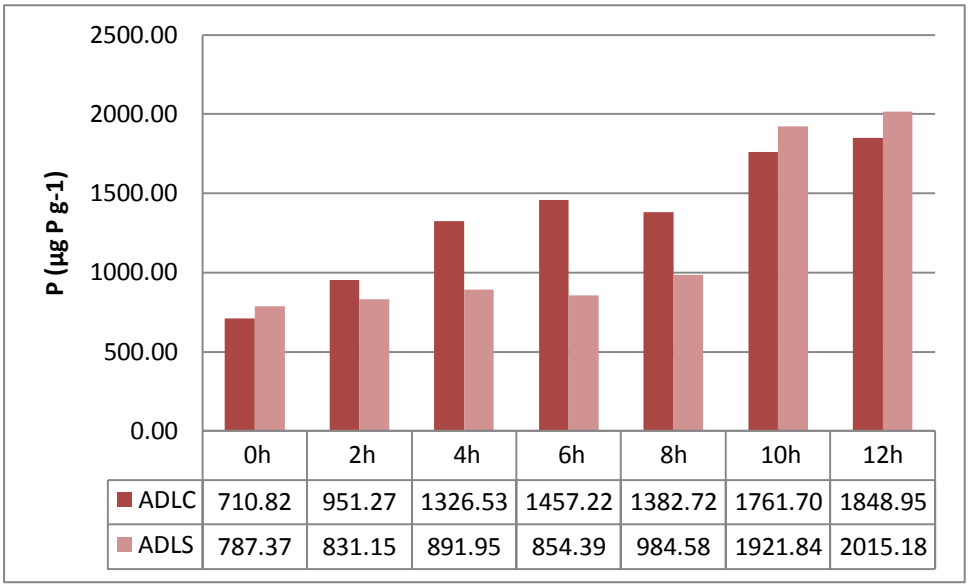


Figura 28 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração membrana – P.

A fração $NaHCO_3$ – Pi representou cerca de 3 a 8% do P inorgânico para os compostos ADLC1 e de 3 a 7% pra os compostos ADLS1 (Figuras 25 e 26).

O mesmo padrão observado na fração H_2O – Pi aplicou-se na fração $NaHCO_3$, ou seja, o aumento dos valores de P está relacionado ao aumento do tempo de exposição ao processo Humifert (Figura 29).

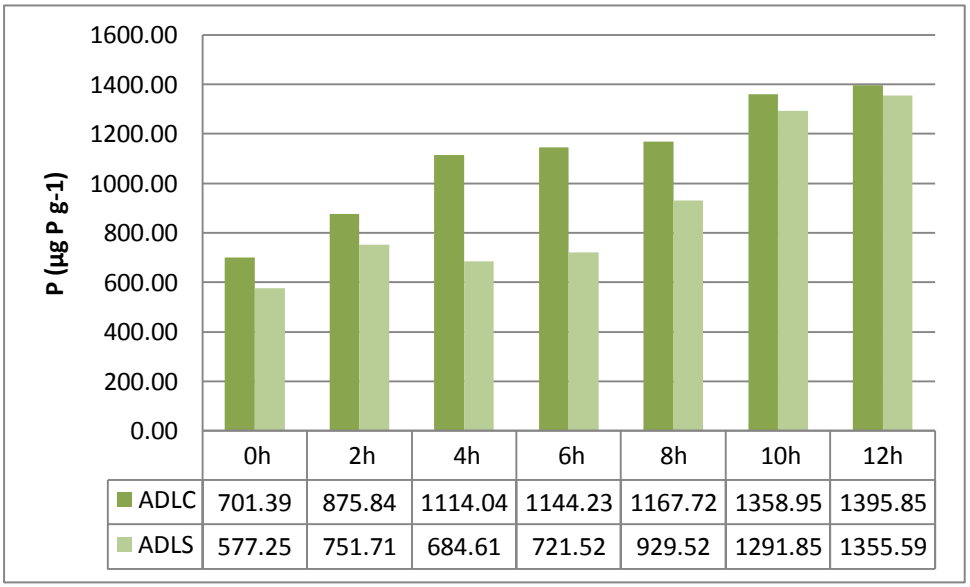


Figura 29 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração $NaHCO_3$ – P.

Os compostos ADLC1 apresentaram valores superiores aos encontrados para os compostos ADLS1 em todos os tempos de exposição, diferente do que foi

observado para as frações H_2O – Pi e membrana – Pi, onde ocorreram algumas diferenciações.

A fração NaOH – Pi representou cerca de 10 a 15% tanto para os compostos ADLC1 quanto para os compostos ADLS1 (Figuras 25 e 26).

Os resultados obtidos para essa fração mostraram uma variação entre os compostos durante o aumento do tempo de exposição ao processo. Os compostos ADLC1 apresentaram maior quantidade de P solubilizado somente para os tempos de 6h e 8h (Figura 30), quando comparados com os compostos ADLS1. Entretanto, nos tempos de 2h, 4h, 10h e 12h os compostos produzidos com lodo de esgoto simples apresentaram maior quantidade de P transformado que os compostos com lodo simples.

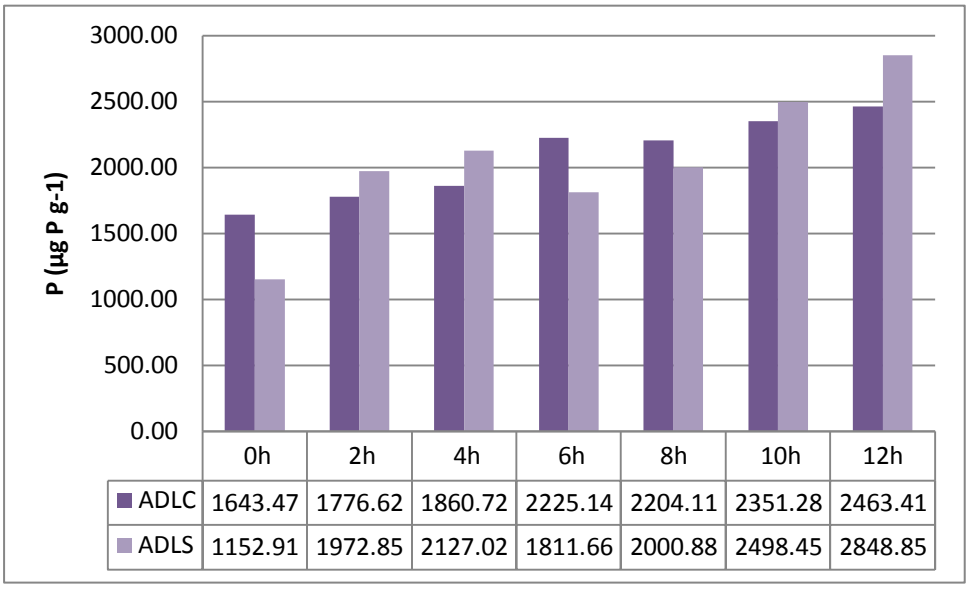


Figura 30 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração NaOH – P.

A fração HCl – Pi representou entre 40 a 80% do P inorgânico presente tanto nos compostos ADLC1 quanto nos compostos ADLS1 (Figuras 25 e 26). Apesar da alta porcentagem de P inorgânico presente nessa fração, considerada a menos solúvel, os valores obtidos apresentaram uma tendência diferente da que foi observada para todas as outras frações, pois houve uma diminuição à medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumenta (Figura 31). A redução nos valores da fração HCl – Pi mostrou que o processo Humifert promoveu

transformações no P presente nas fases mais insolúveis, e que o P liberado passou a compor as outras fases mais solúveis, como $NaHCO_3$ – Pi e H_2O – Pi.

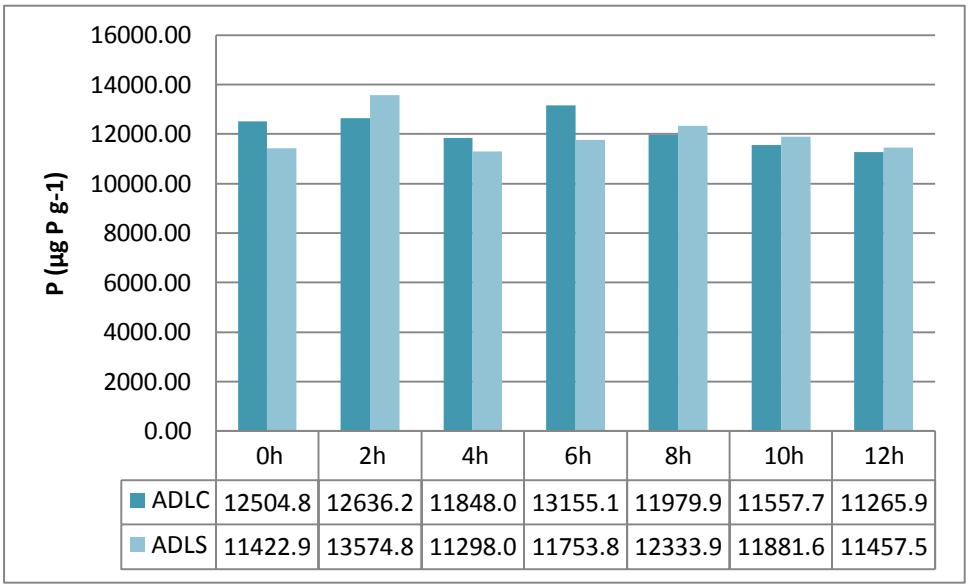


Figura 31 – Comparativo entre os compostos ADLS1 e ADLC1 *versus* tempo de exposição ao ataque Humifert, em termos do P inorgânico presente na fração HCl – P.

Considerando todos os dados obtidos, os resultados para P inorgânico indicaram que houve modificações importantes no ataque promovido pelo processo Humifert, capazes de transformar parte do P presente na apatita, representado pela fração HCl – Pi, em formas mais solúveis, como $NaHCO_3$ – Pi, membrana – Pi e H_2O – Pi. De acordo com Sui *et al.* (1999), ambientes com baixo pH favorecem a conversão/transferência das frações de P presentes nas formas mais insolúveis para as formas mais solúveis, sendo facilmente translocadas de uma fração para a outra.

Apesar de ser considerada pouco solúvel, o aumento na fração NaOH – Pi, com o decorrer do tempo de exposição é um indicativo importante das transformações promovidas pelo processo Humifert não somente na apatita, mas principalmente na matéria orgânica. Durante o ataque ácido, pode ocorrer a produção de ácidos orgânicos devido à degradação da matéria orgânica promovida pelas reações. Esses ácidos orgânicos podem aumentar o processo de quelação na matéria orgânica, com a formação de complexos organo-metálicos, que podem se ligar ao P e torná-lo menos disponível, mas não necessariamente indisponível. Essa situação pode se refletir nos resultados da fração NaOH – Pi e NaOH – Po , como

sugerido por Makarov *et al.* (1997) e Pavinato *et al.* (2008), o que pode justificar o aumento da fração NaOH – Pi com o decorrer do tempo de exposição ao ataque Humifert.

Outro dado que chamou a atenção foi referente aos valores obtidos para os compostos de 10h e 12h; o composto de 10h apresentou, na maioria dos casos, valores de P superiores aos observados para 12h, tanto para ADLS1 quanto para ADLC1. Esse comportamento pode ser explicado pela dinâmica das reações, nas quais ocorrem momentos de maior e menor produção de óxidos de nitrogênio havendo, conseqüentemente, maior e menor quantidade de ácido nítrico sendo formado, promovendo ataques diferenciados. Além disso, também deve ser considerada a natureza da matéria orgânica, que também pode ter influenciado nas reações entre composto e ácido nítrico.

A pequena redução observada na fração HCl – Pi, que representa o P associado ao Ca no mineral apatita, foi devida não somente ao ataque irregular promovido pelo processo Humifert, que não foi capaz de solubilizar toda a apatita presente no composto, já que foram encontrados grãos que não foram totalmente dissolvidos pelo ataque ácido, mas também devida à formação de material precipitado, como será discutido mais detalhadamente no item 4.2.6 deste capítulo. O P removido da fração HCl- Pi, bem como o P que já estava disponível, devido às reações que ocorreram durante o ataque Humifert, como formação de ácidos orgânicos, processos de quelação, entre outros, podem ter transformado esse P "livre" em fases associadas com Ca, mas mais "disponíveis", por terem uma natureza amorfa, já que não foram identificadas na Difração de raios X (item 4.2.5 deste capítulo), do que os materiais com as ligações P – Ca da apatita. Apesar dessa possível maior disponibilidade, esses materiais podem ter contribuído em manter estáveis os valores da fração HCl – Pi, superestimando os valores obtidos.

4.2.3.2 – P orgânico

Após o procedimento de fracionamento, para determinação das 5 frações, o P orgânico foi calculado por diferença entre P inorgânico e P total, para as frações H_2O – P, $NaHCO_3$ – P e NaOH – P, de acordo com a metodologia proposta por Huang *et al.* (2008).A composição do P orgânico de lodo de esgoto consiste em

grupos como inositol fosfato, fosfolipídeos, fosfoproteínas, ácidos nucléicos e vários outros grupos não identificados (Huang *et al*. 2008). Como acontece nas fases minerais, na fase orgânica os compostos também possuem vários graus de solubilidade, que lhes conferem um grau maior ou menor de resistência aos processos de mineralização.

Os resultados obtidos mostraram para ADLC1 e para ADLS1 que a fração mais representativa de P orgânico foi encontrada na fração H_2O – P, que atinge cerca de 70 a 95% do total de P orgânico presente tanto nos compostos ADLC1 quanto para ADLS1 (Figuras 32 e 33). Entretanto, a quantidade de P orgânico na fração água é um pouco maior nos compostos fabricados com lodo de esgoto compostado, quando comparados com a quantidade apresentada pelos compostos com lodo simples.

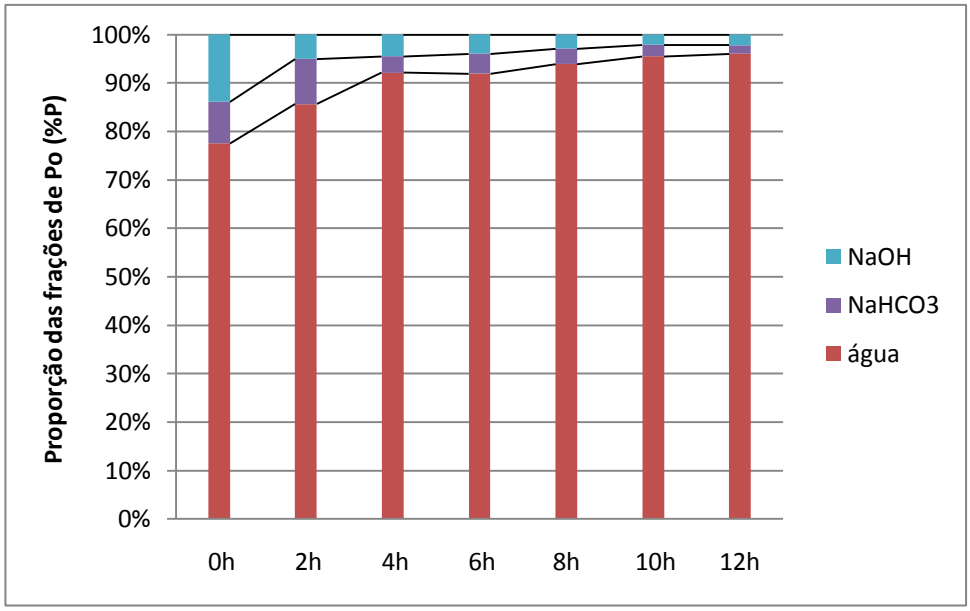


Figura 32 – Proporção das frações de P orgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLC1.

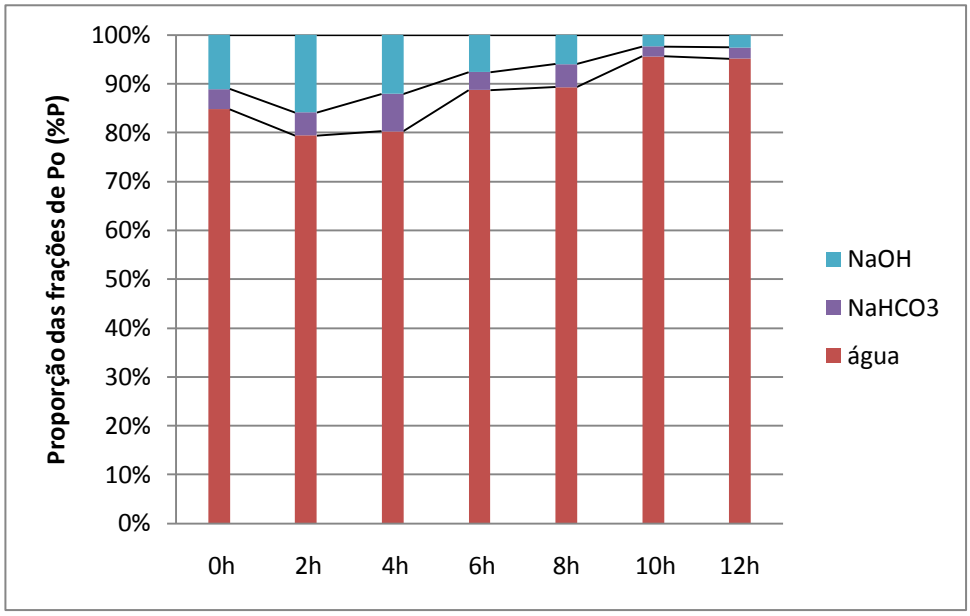


Figura 33 – Proporção das frações de P orgânico extraídas pelo fracionamento seqüencial para os compostos ADLS1.

A maior quantidade de P orgânico presente em H_2O – P pode ser explicada pela incorporação de parte do P inorgânico liberado pelo ataque Humifert nas fases orgânicas. A presença de P nas fases orgânicas também foi detectada pelas análises microlocalizadas realizadas ao MEV/EDS (item 4.2.6 deste capítulo), bem como em uma banda de absorção de IV (item 4.2.8 deste capítulo), também característica de P associado à fase orgânica. Além disso, como o lodo compostado foi submetido a um processo prévio de compostagem, ele sofreu, portanto, um pré-tratamento antes do ataque ácido, o que provocou a degradação da matéria orgânica, facilitando, posteriormente, a própria degradação promovida pelo processo Humifert na matéria orgânica, solubilizando o P presente nas fases menos solúveis e, assim, aumentando a quantidade de P orgânico nas fases mais solúveis (Figura 34).

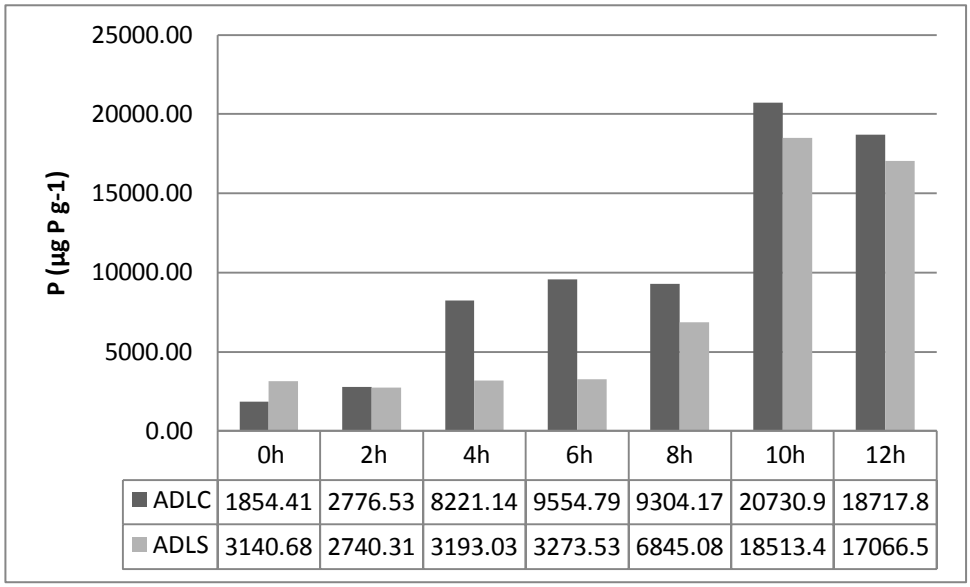


Figura 34 – P orgânico presente na fração H_2O – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1).

Na fração $NaHCO_3$ – P, onde encontram-se as formas orgânicas de P de solubilidade intermediária, os compostos ADLC1 também apresentaram valores superiores aos encontrados para ADLS1 (Figura 35), com exceção dos compostos 4h, 8h e 12h, onde ADLS1 apresentou valores maiores do que os observados para ADLC1.

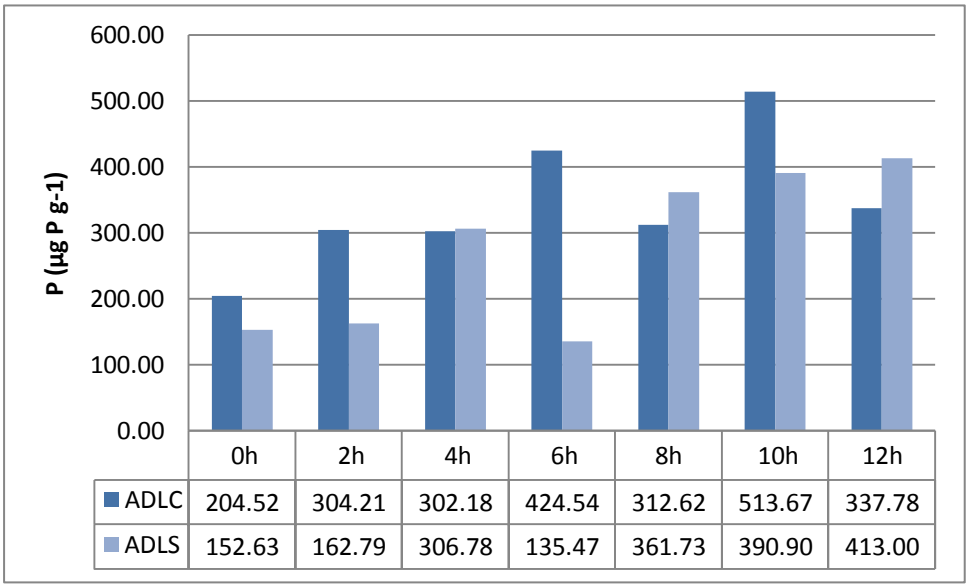
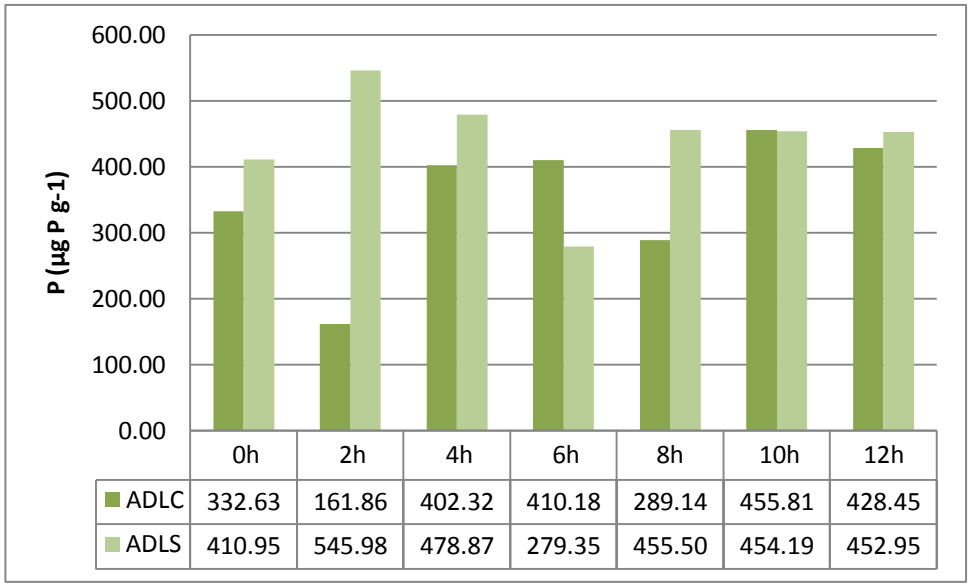


Figura 35 - P orgânico presente na fração $NaHCO_3$ – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1).

A fração NaOH – Po, que representa as frações menos solúveis de P orgânico, apresentou valores bem próximos dos valores obtidos na fração $NaHCO_3$ – Po (Figura 36).



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
ADLC	332.63	161.86	402.32	410.18	289.14	455.81	428.45
ADLS	410.95	545.98	478.87	279.35	455.50	454.19	452.95

Figura 36 – P orgânico presente na fração NaOH – P nos compostos com lodo compostado (ADLC1) e lodo simples (ADLS1).

Os compostos com lodo simples apresentaram valores maiores quando comparados com os compostos produzidos com lodo compostado, com exceção do composto de 6h. A maior quantidade de P presente na fração NaOH – Po para ADLS1 pode ser devida à natureza da matéria orgânica, pois, por não ter sofrido compostagem, não houve uma degradação prévia da matéria orgânica e, consequentemente, não houve a transferência de P de fases menos solúveis para fases mais solúveis.

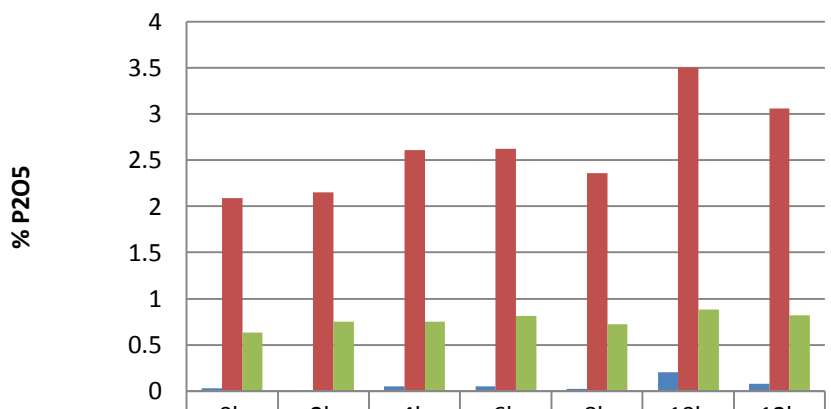
4.2.4 – Solubilidade do P

As análises de solubilidade do P em água, citrato neutro de amônio (CNA) e ácido cítrico 2% foram realizadas em todas as amostras da primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2).

A análise da solubilidade do P objetivou avaliar a eficácia do processo Humifert em aumentar a solubilidade do P, ou seja, transformar o P presente em formas menos solúveis para formas mais disponíveis as plantas e também observar

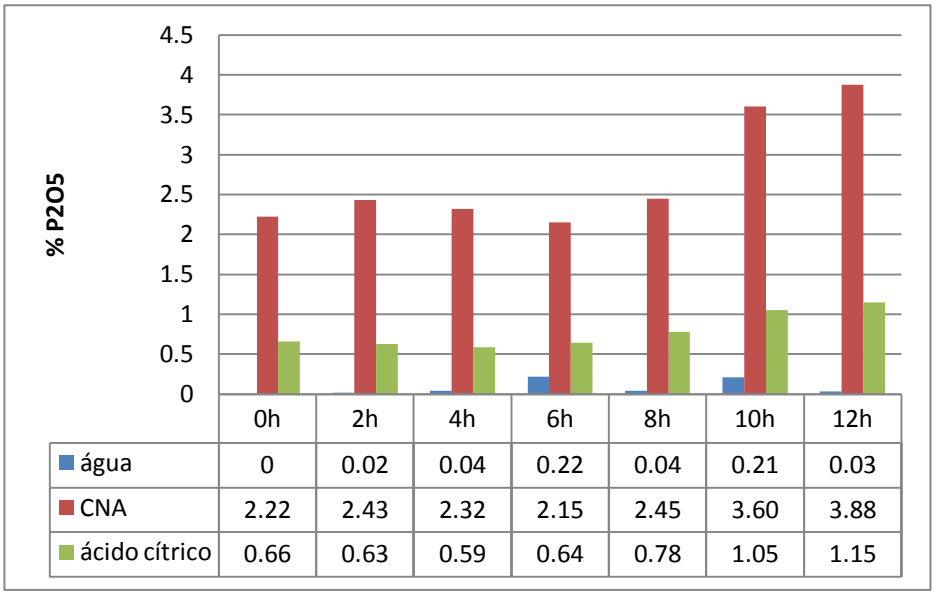
se as modificações realizadas no reator promoveram efeitos no aumento da solubilidade. Além disso, também foi avaliado, para o segundo conjunto de compostos, se o tempo de maturação de sete dias sugerido por Rouquet (1989) e Bidegain (1995) influenciaria no aumento de solubilidade. Segundo esses autores, as reações entre o ácido nítrico e o composto continuariam a acontecer por cerca de até sete dias após o ataque; depois desse período as reações entrariam em equilíbrio, não ocorrendo mais solubilização.

Para o primeiro conjunto de compostos, fabricados antes das modificações do reator, os resultados obtidos mostraram que os compostos com lodo simples (ADLS1) (Figura 37) e com lodo compostado (ADLC1) (Figura 38) apresentaram valores semelhantes com relação à solubilidade, com exceção dos resultados obtidos para CNA, que mostram que a maior parte do P foi solubilizada, tanto para ADLS1 quanto para ADLC1. Entretanto, o lodo compostado apresentou valores um pouco superiores quando comparados com o lodo simples. Essa diferença observada pode ser atribuída à natureza do material orgânico, já que ADLC foi fabricado com um material compostado, que é mais rico em ácidos orgânicos que podem ter potencializado o ataque ácido, liberando mais P.



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
Água	0.03	0.01	0.05	0.05	0.02	0.20	0.08
CNA	2.09	2.15	2.61	2.62	2.36	3.50	3.06
Ácido cítrico	0.63	0.75	0.75	0.81	0.72	0.88	0.82

Figura 37 – Comparativo geral dos compostos ADLS1, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico.



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
água	0	0.02	0.04	0.22	0.04	0.21	0.03
CNA	2.22	2.43	2.32	2.15	2.45	3.60	3.88
ácido cítrico	0.66	0.63	0.59	0.64	0.78	1.05	1.15

Figura 38 – Comparativo geral dos compostos ADLC1, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico.

Outro destaque foi a evolução da solubilidade de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert. Nos compostos ADLS1, eles obedeceram o seguinte comportamento para água e ácido cítrico 2% : aumento da solubilidade de 0h a 6h, queda na solubilidade no tempo de 8h, novamente aumento de solubilidade em 10h e nova queda em 12h. Para CNA, a diferença é que ocorre aumento de 0h a 4h, queda em 6h e 8h, novo aumento de solubilidade em 10h e nova redução em 12h.

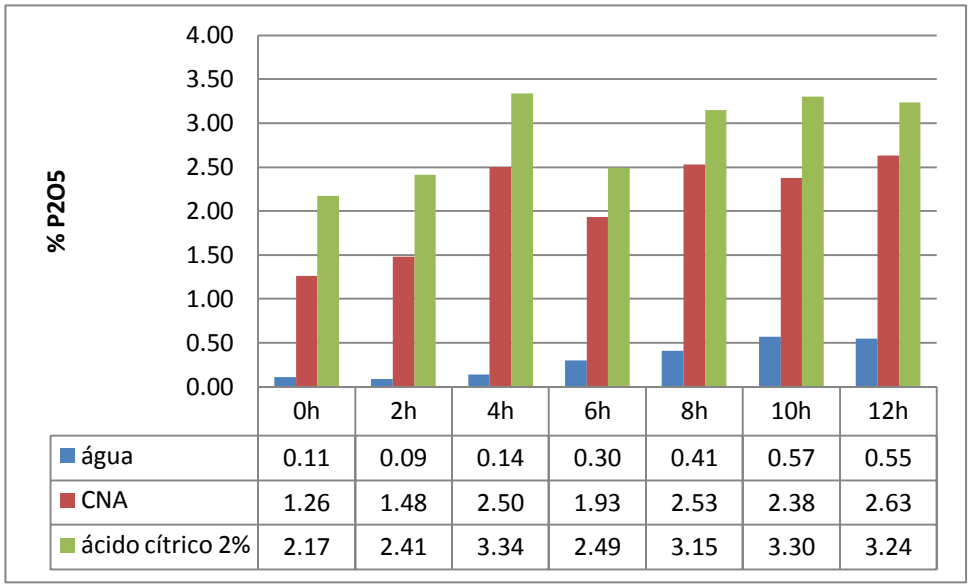
Para os compostos ADLC1, podemos traçar o seguinte comportamento para CNA e ácido cítrico: aumento da solubilidade de 0h para 2h, queda na solubilidade no tempo de 4h e 6h, e novamente aumento de solubilidade a partir de 8h. Para água, a diferença foi que ocorreu aumento de 0h a 6h, queda em 8h, novo aumento em 10h e nova queda em 12h.

Os comportamentos observados evidenciam que um dos fatores mais importantes e que deve ser considerado para justificar a heterogeneidade dos resultados é a natureza dos materiais utilizados, tanto o minério fosfático quanto o lodo de esgoto. Tratam-se de materiais extremamente diversificados em composição, e mesmo com todo o critério utilizado para coleta, quarteamento e preparo dos compostos e posteriormente, depois dos compostos prontos, a retirada das alíquotas para análise, dificilmente apresentarão resultados lineares. Além

disso, na primeira etapa de produção dos compostos, devido à instabilidade do equipamento, o mesmo em vários momentos pode ter produzido mais ou menos óxidos de nitrogênio, gerando ataques diferenciados, o que também pode ter refletido na não linearidade dos resultados.

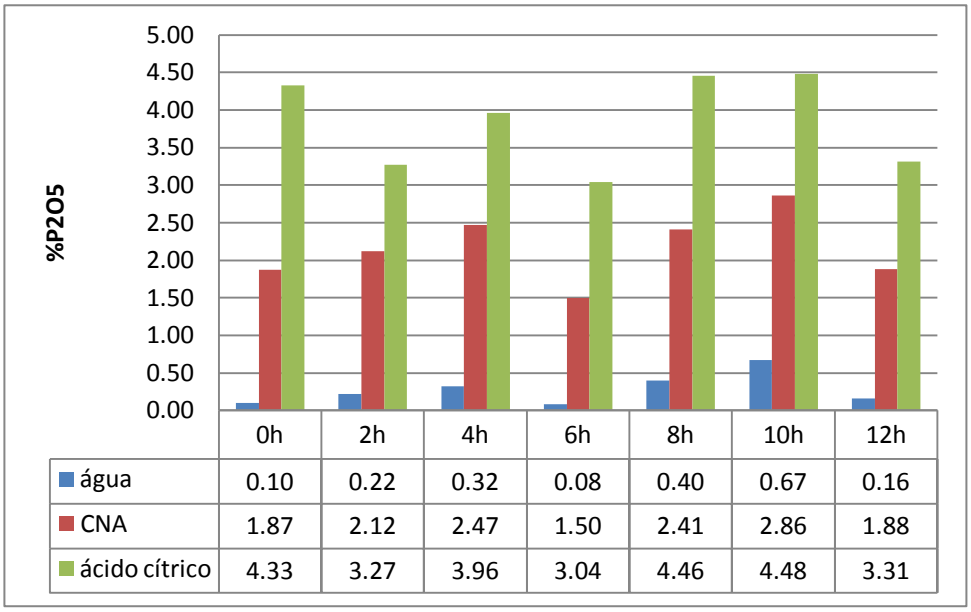
Já os resultados obtidos para os compostos produzidos na segunda etapa, ou seja, após as modificações no reator, apresentaram mudanças e avanços importantes com relação à disponibilidade do P.

No geral, os compostos produzidos com o lodo de esgoto compostado (Figura 39) apresentaram resultados um pouco superiores do que os compostos com lodo simples (Figura 40). Além disso, os melhores resultados com relação à solubilidade foram obtidos no extrator ácido cítrico 2%, ao contrário do que ocorreu com os compostos produzidos na primeira etapa, para os quais os resultados mais expressivos foram obtidos com o extrator CNA. Para o processo Humifert, esses resultados indicam um importante avanço, já que o P extraído no extrator ácido cítrico 2% é mais disponível às plantas que o P extraído em CNA. Ainda, podemos destacar que houve um significativo aumento do P extraído em água, ou seja, ~~o~~ P prontamente disponível às plantas, quando comparados com os resultados do primeiro conjunto (antes das modificações no reator).



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
água	0.11	0.09	0.14	0.30	0.41	0.57	0.55
CNA	1.26	1.48	2.50	1.93	2.53	2.38	2.63
ácido cítrico 2%	2.17	2.41	3.34	2.49	3.15	3.30	3.24

Figura 39 – Comparativo geral dos compostos ADLS2, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico.



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
água	0.10	0.22	0.32	0.08	0.40	0.67	0.16
CNA	1.87	2.12	2.47	1.50	2.41	2.86	1.88
ácido cítrico	4.33	3.27	3.96	3.04	4.46	4.48	3.31

Figura 40 – Comparativo geral dos compostos ADLC2, para os valores de solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico.

A evolução nos valores da solubilidade, no entanto, foi bem distinta quando comparada com a primeira etapa de produção, para ambos os compostos (com lodo simples e com lodo compostado), traçando um novo padrão do aumento de solubilidade dos compostos Humifert.

Para o extrator água, os compostos produzidos na segunda etapa obtiveram valores bem maiores que os apresentados pelos compostos produzidos na primeira etapa, antes das modificações sofridas pelo reator, tanto para os compostos com lodo de esgoto simples, como mostra a tabela 14, quanto para os fabricados com o lodo compostado, como mostra a tabela 15.

Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento
ADLS 0h	0.03	0.11	266.67
ADLS 2h	0.01	0.09	800.00
ADLS 4h	0.05	0.14	180.00
ADLS 6h	0.05	0.30	500.00
ADLS 8h	0.02	0.41	1950.00
ADLS 10h	0.20	0.57	185.00
ADLS 12h	0.08	0.55	587.50

Tabela 14 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator água dos compostos ADLS.

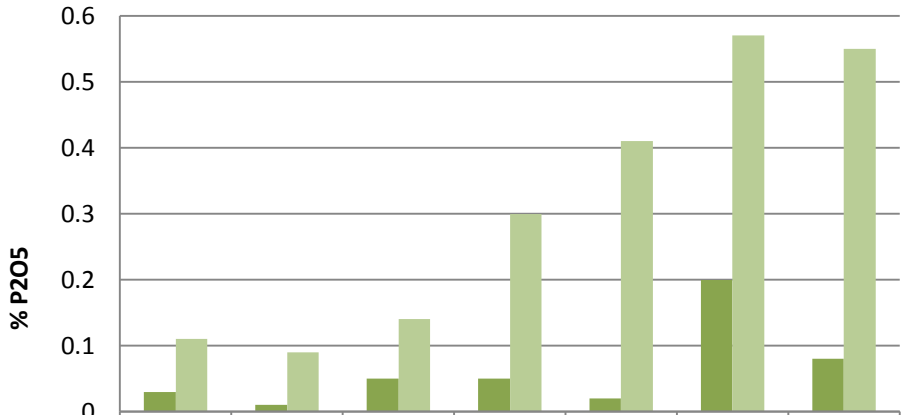
Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento
ADLC 0h	0	0.10	100
ADLC 2h	0.02	0.22	1000.00
ADLC 4h	0.04	0.32	700.00
ADLC 6h	0.22	0.08	-63.64
ADLC 8h	0.04	0.40	900.00
ADLC 10h	0.21	0.67	219.05
ADLC 12h	0.03	0.16	433.33

Tabela 15 – Porcentagem de aumento da solubilidade de P para o extrator água dos compostos ADLC

Apesar do aumento da solubilidade de P em água apresentado por ambos os compostos, o comportamento da evolução da solubilidade com o decorrer do tempo de exposição foi diferenciado.

Os compostos fabricados com lodo simples (Figura 41) apresentaram um crescimento quase linear quando associado ao aumento do tempo de exposição ao ataque Humifert. Quando os resultados são comparados aos obtidos na primeira etapa de fabricação, os compostos apresentaram um comportamento não linear. As mudanças ocorridas no comportamento de uma etapa para outra podem ser atribuídas tanto às modificações realizadas no reator, que conferiram uma maior estabilidade na quantidade de ar e, por conseguinte, na produção dos óxidos de

nitrogênio, como também à própria natureza do material orgânico, já que sua composição é variável. Outro dado interessante foi que o composto de 12h, tanto da primeira quanto da segunda etapa, sofreu uma pequena diminuição quando comparado ao composto de 10h. Esse comportamento evidencia que as reações podem não ser lineares, e que podem apresentar momentos de maior ou menor produção de óxidos de nitrogênio e/ou óxidos de nitrogênio mais ou menos reativos, características essas que podem ser independentes da estabilidade do reator, e, assim, promovem um maior ou menor ataque ao composto.



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
ADLS1	0.03	0.01	0.05	0.05	0.02	0.20	0.08
ADLS2	0.11	0.09	0.14	0.30	0.41	0.57	0.55

Figura 41 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator água, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas.

Os compostos fabricados com o lodo compostado (Figura 42) evidenciaram ainda mais a tendência de não linearidade das reações. Esse comportamento pode ter sido promovido não somente pela complexidade das reações envolvendo os óxidos de nitrogênio, mas também pela própria natureza da matéria orgânica, de caráter um pouco mais ácido quando comparada com o lodo simples, influenciando na dinâmica das reações.

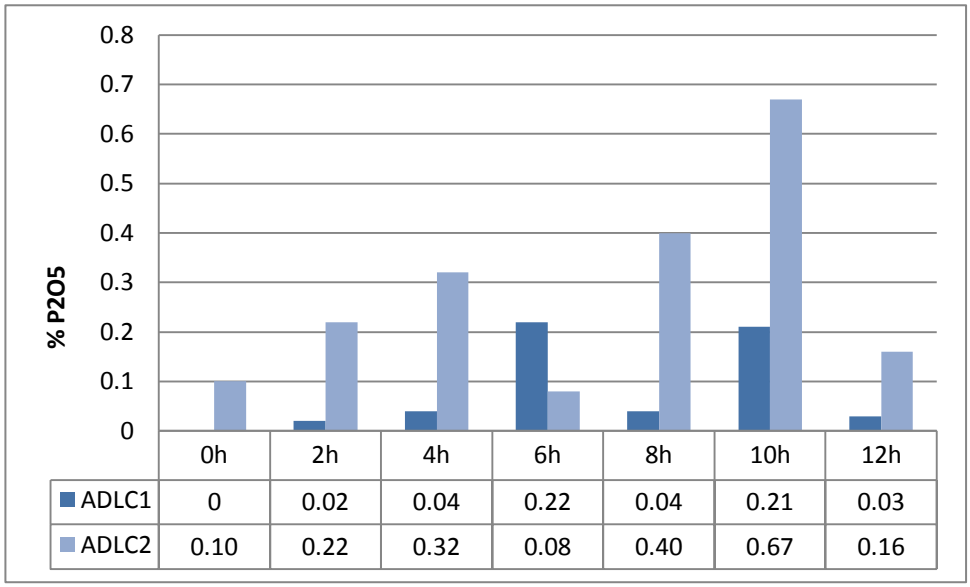


Figura 42 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator água, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas.

Os resultados obtidos para o extrator ácido cítrico 2% indicaram um importante aumento na solubilidade do P quando foram comparados os compostos da primeira etapa com os produzidos na segunda etapa (Tabelas 16 e 17), tanto para os produzidos com o lodo simples quanto para os fabricados com lodo compostado. O aumento do P extraído pelo ácido cítrico 2% é muito interessante do ponto de vista agronômico, já que representaria P de solubilidade intermediária, podendo ser aproveitado pela planta a curto e médio prazo.

Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento
ADLS 0h	0.63	2.17	244.44
ADLS 2h	0.75	2.41	221.33
ADLS 4h	0.75	3.34	345.33
ADLS 6h	0.81	2.49	207.41
ADLS 8h	0.72	3.15	337.50
ADLS 10h	0.88	3.30	275.00
ADLS 12h	0.82	3.24	295.12

Tabela 16 – Porcentagem de aumento da solubilidade de P para o extrator ácido cítrico 2% dos compostos ADLS.

Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento
ADLC 0h	0.66	4.33	556.06
ADLC 2h	0.63	3.27	419.05
ADLC 4h	0.59	3.96	571.19
ADLC 6h	0.64	3.04	375.00
ADLC 8h	0.78	4.46	471.79
ADLC 10h	1.05	4.48	326.67
ADLC 12h	1.15	3.31	187.83

Tabela 17 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator ácido cítrico 2% dos compostos ADLC.

O padrão de aumento da solubilidade associado ao crescimento do tempo de exposição ao processo Humifert foi similar aos resultados apresentados pelo extrator água, pois também mostrou um aumento não linear com o aumento do tempo de reação quando comparamos os compostos produzidos na primeira etapa com os compostos da segunda etapa, como pode ser observado na Figura 43.

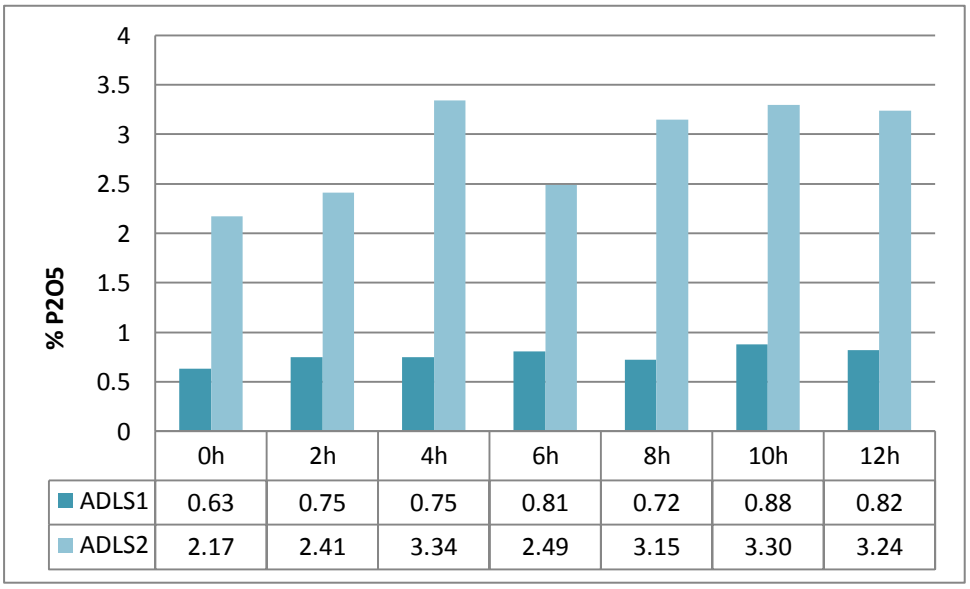
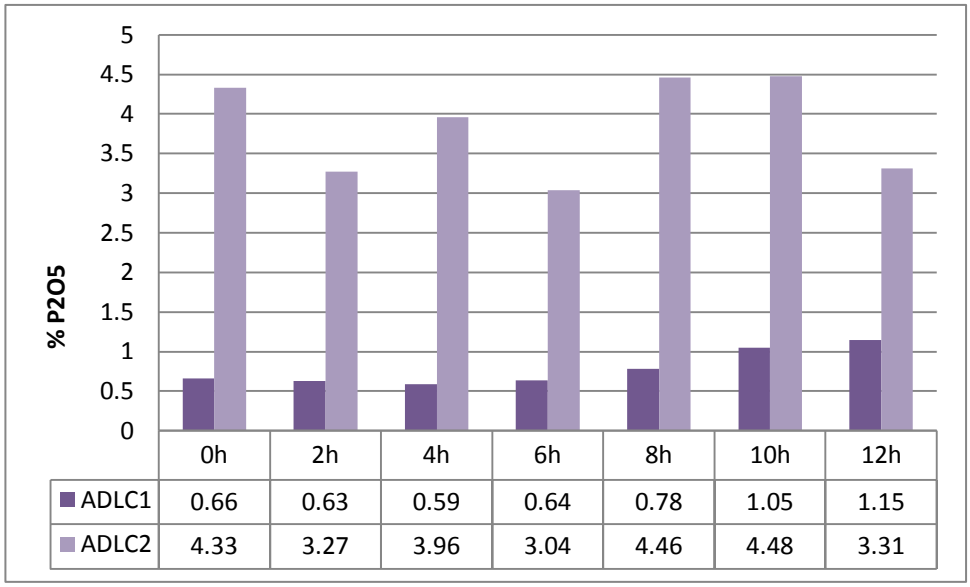


Figura 43 - Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas.

Com relação aos compostos ADLC, o comportamento do crescimento da solubilidade *versus* aumento no tempo de exposição foi similar ao observado nos compostos envolvendo lodo simples (Figura 44).



	0h	2h	4h	6h	8h	10h	12h
ADLC1	0.66	0.63	0.59	0.64	0.78	1.05	1.15
ADLC2	4.33	3.27	3.96	3.04	4.46	4.48	3.31

Figura 44 - Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas.

O composto de 0h foi a única exceção quando comparamos os compostos ADLS2 e ADLC2, pois apresentou um valor de solubilidade em P no extrator ácido cítrico 2% mais elevado que o composto de 2h. Isso pode ter ocorrido devido à heterogeneidade do lodo de esgoto, que também pode contribuir com alguma parcela de P solúvel em ácido cítrico 2%, bem como nos outros extratores. Além disso, o lodo em questão, por ter sofrido um processo anterior de compostagem, pode ter solubilizado várias formas de P orgânico e inorgânico, refletindo nos resultados de solubilidade.

No extrator CNA, os resultados apresentaram uma tendência contrária à observada nos extratores água e ácido cítrico 2%, já que os valores obtidos na segunda etapa foram menores que os obtidos nos compostos na primeira etapa, como mostram a tabela 18 para o lodo simples, e a tabela 19, para o lodo compostado.

Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento ou redução
ADLS 0h	2.09	1.26	-39.71
ADLS 2h	2.15	1.48	-31.16
ADLS 4h	2.61	2.50	-4.21
ADLS 6h	2.62	1.93	-26.34
ADLS 8h	2.36	2.53	7.20
ADLS 10h	3.50	2.38	-32.00
ADLS 12h	3.06	2.63	-14.05

Tabela 18 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator CNA dos compostos ADLS.

Compostos	Primeira etapa (%)	Segunda etapa (%)	% aumento/redução
ADLC 0h	2.22	1.87	-15.77
ADLC 2h	2.43	2.12	-12.76
ADLC 4h	2.32	2.47	6.47
ADLC 6h	2.15	1.50	-30.23
ADLC 8h	2.45	2.41	-1.63
ADLC 10h	3.60	2.86	-20.56
ADLC 12h	3.88	1.88	-51.55

Tabela 19 – Porcentagem de aumento da solubilidade para o extrator CNA dos compostos ADLC.

A redução apresentada tanto para ADLS (Figura 45) quanto para ADLC (Figura 46) pode ser devido a um ataque mais efetivo promovido pelo reator Humifert na segunda etapa, pois apesar da diminuição da solubilidade no extrator CNA, houve um aumento significativo nos extratores água e ácido cítrico 2%. Assim, podemos considerar que na primeira etapa de produção houve um ataque menos efetivo, que refletiu em valores mais significativos para o extrator CNA, que extrai

formas mais fortemente retidas, como as ligações Ca – P e ligações com oxihidróxidos de Fe e Al. Já os resultados obtidos para os compostos produzidos na segunda etapa mostraram que o processo Humifert realizou um ataque mais agressivo, solubilizando mais P e, por conseguinte, refletiu no aumento dos resultados de água e ácido cítrico.

Com relação ao aumento de solubilidade em função do tempo de exposição, os resultados obtidos apresentaram um comportamento parecido com o apresentado no extrator água, no caso dos compostos ADLS1. Mas para os compostos ADLS2, o padrão de aumento de solubilidade foi diferenciado, apresentando o mesmo comportamento de não linearidade das reações envolvendo os óxidos de nitrogênio no reator Humifert.

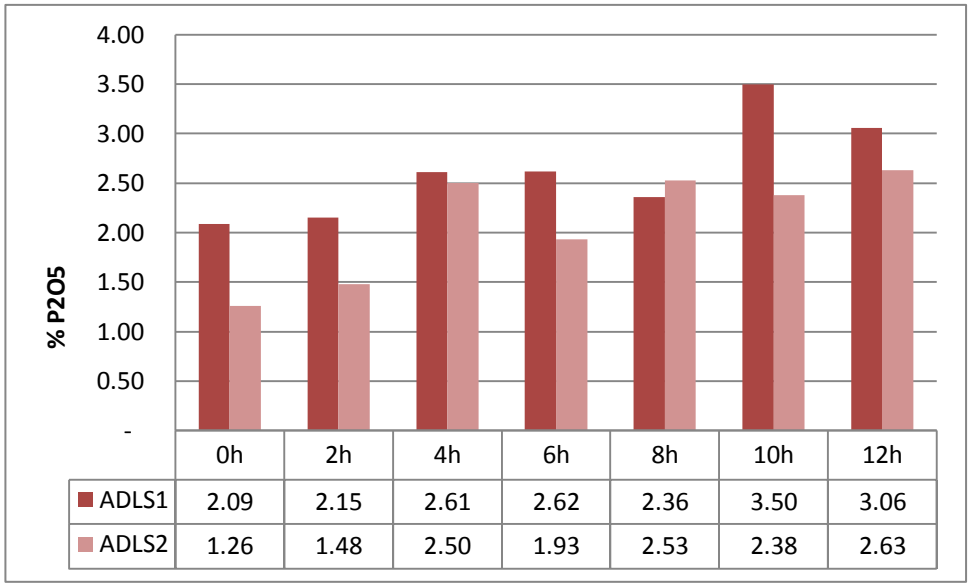


Figura 45 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator CNA, para os compostos ADLS produzidos na primeira e segunda etapas.

Os compostos ADLC1 apresentaram um pequeno aumento de solubilidade entre 2h e 6h quando comparados ao composto 0h, sendo pouco significativos (Figura 46). Entretanto, entre 8h e 12h observou-se um comportamento crescente no aumento da solubilidade.

Para os compostos ADLC2, no entanto, o mesmo comportamento observado em ADLC1 não se repetiu (Figura 46), indicando novamente a não linearidade das

reações para os compostos produzidos na segunda etapa, ou seja, após as modificações no reator Humifert.

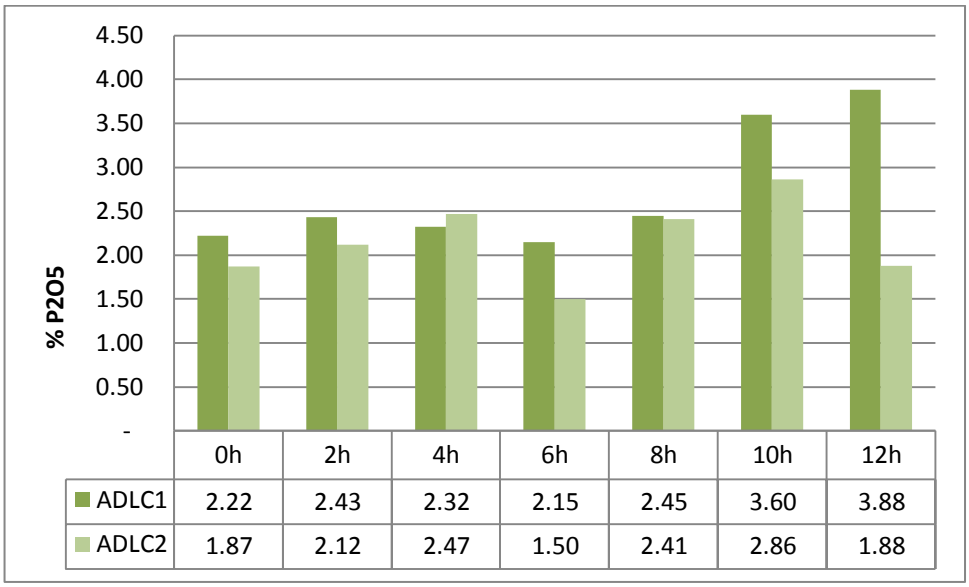


Figura 46 – Gráfico comparativo dos dados de solubilidade de P obtidos no extrator CNA, para os compostos ADLC produzidos na primeira e segunda etapas.

Para o segundo conjunto de compostos também foi avaliado se o tempo de maturação de sete dias sugerido por Rouquet (1989), Bidegain (1995) e Oba (2000) influenciaria no aumento de solubilidade. Segundo esses autores, as reações entre o ácido nítrico formado no reator e o composto continuariam a acontecer por até sete dias após o ataque, solubilizando o P que não foi solubilizado durante o processo Humifert. Após esse período, as reações entre o ácido nítrico e a mistura entrariam em equilíbrio, não ocorrendo mais aumento de solubilidade.

Os resultados obtidos para os compostos com lodo simples (ADLS2) mostraram que para o P extraído em água (Figura 47), o aumento mais significativo, com o tempo de maturação, foi apresentado pelo composto de 10h, seguido do composto de 6h. Os compostos de 2h e 4h também apresentaram um pequeno aumento.

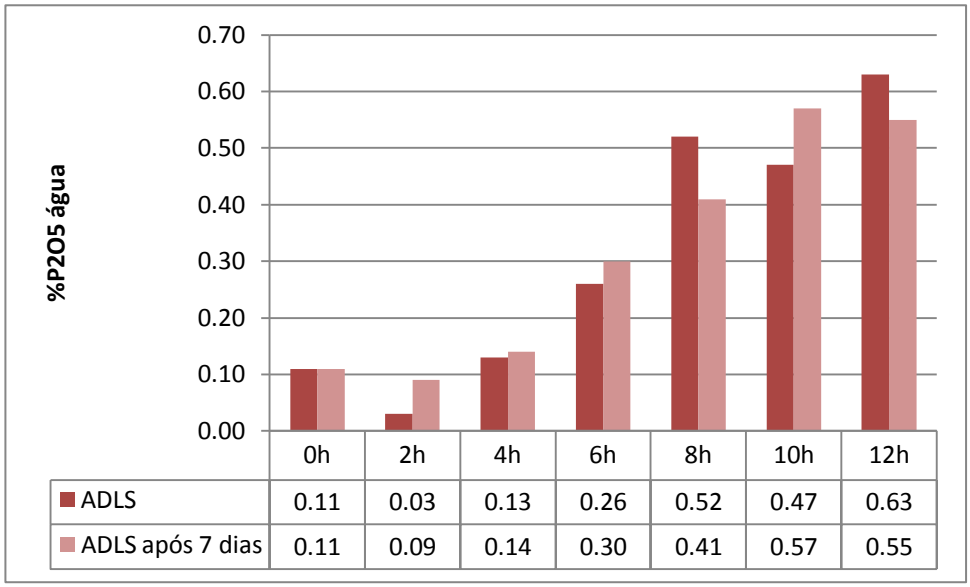


Figura 47 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator água para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa.

Para o extrator ácido cítrico 2% (Figura 48), os resultados para ADLS2 mostraram que somente os compostos de 4h e de 12h apresentaram aumento da solubilidade.

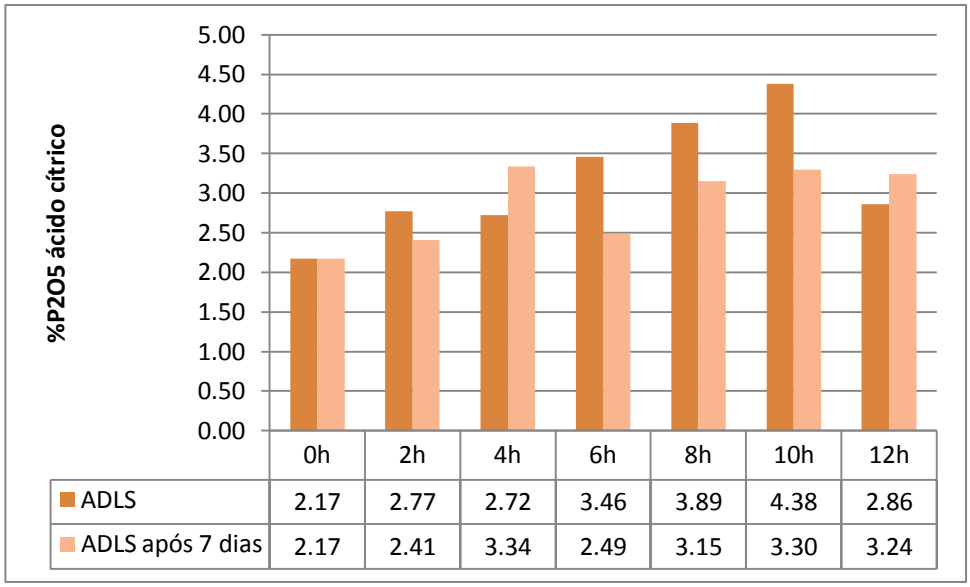


Figura 48 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator ácido cítrico 2% para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa.

Para o extrator CNA, após o período de maturação de 7 dias, os compostos ADLS2 que apresentaram aumento na solubilidade de P foram o de 4h, 8h e 12h, como pode ser observado na Figura 49.

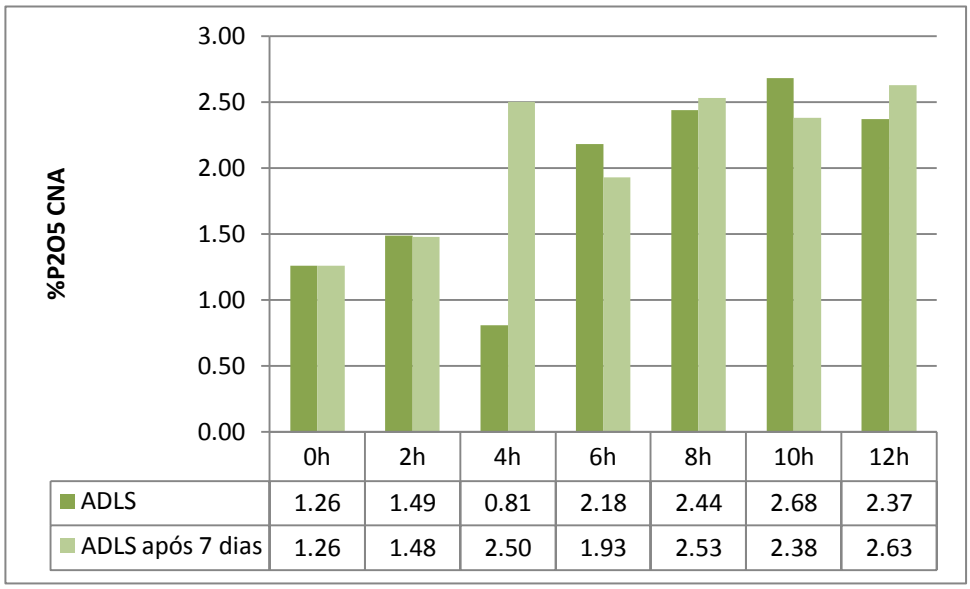


Figura 49 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator CNA para os compostos ADLS produzidos na segunda etapa.

Para os compostos fabricados com o lodo compostado (ADLC2), o comportamento da solubilidade após o período de maturação foi similar ao observado para os compostos ADLS2 no extrator água. Os compostos ADLC2 que apresentaram aumento da solubilidade em água foram os de 4h e de 10h (Figura 50).

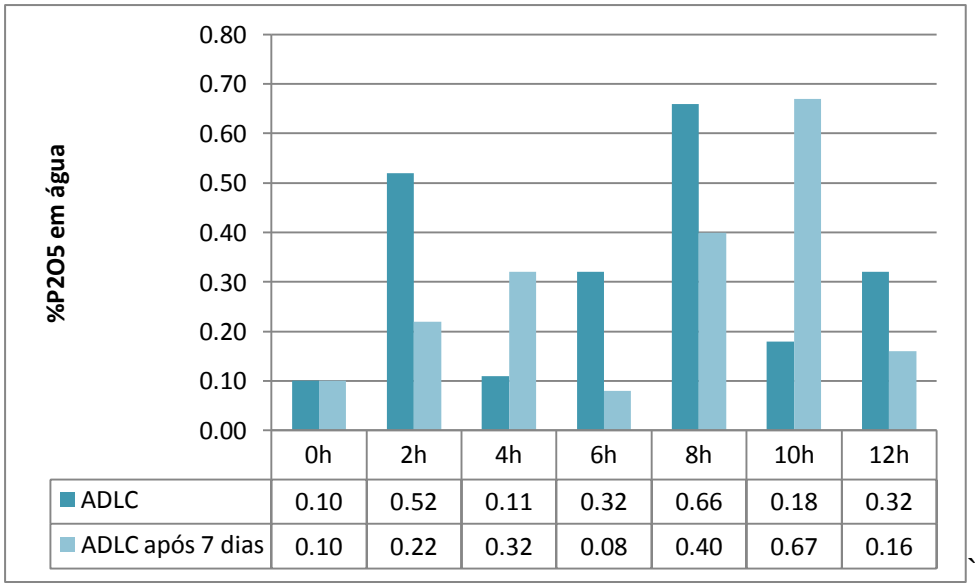


Figura 50 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator água, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa.

Para o extrator ácido cítrico 2%, os resultados obtidos indicaram que os compostos de 6h e de 10h apresentaram um discreto aumento na solubilidade após serem submetidos ao tempo de maturação (Figura 51).

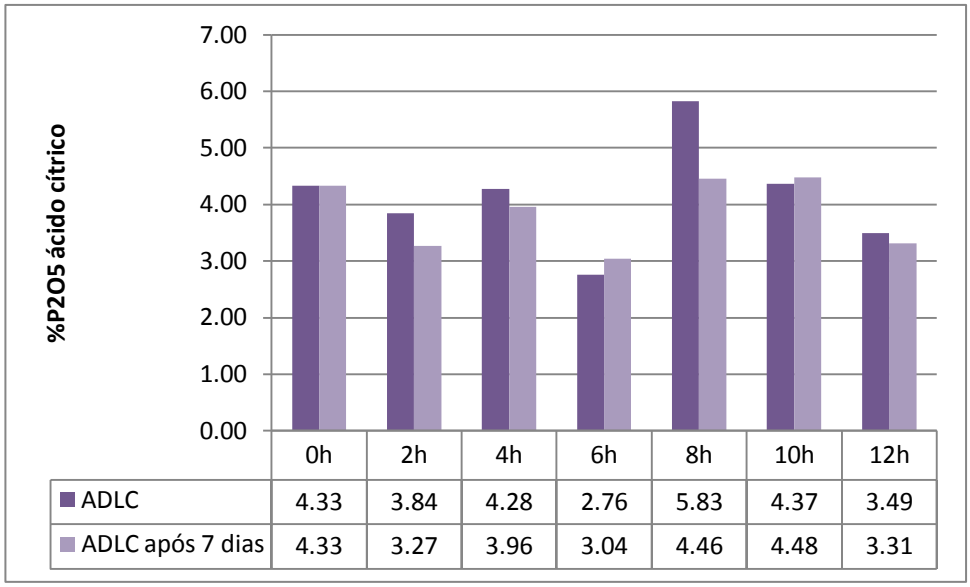


Figura 51 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator ácido cítrico 2%, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa.

Os resultados obtidos no extrator CNA mostraram que somente os compostos ADLC2 6h e 10h apresentam aumento de solubilidade após o período de maturação (Figura 52).

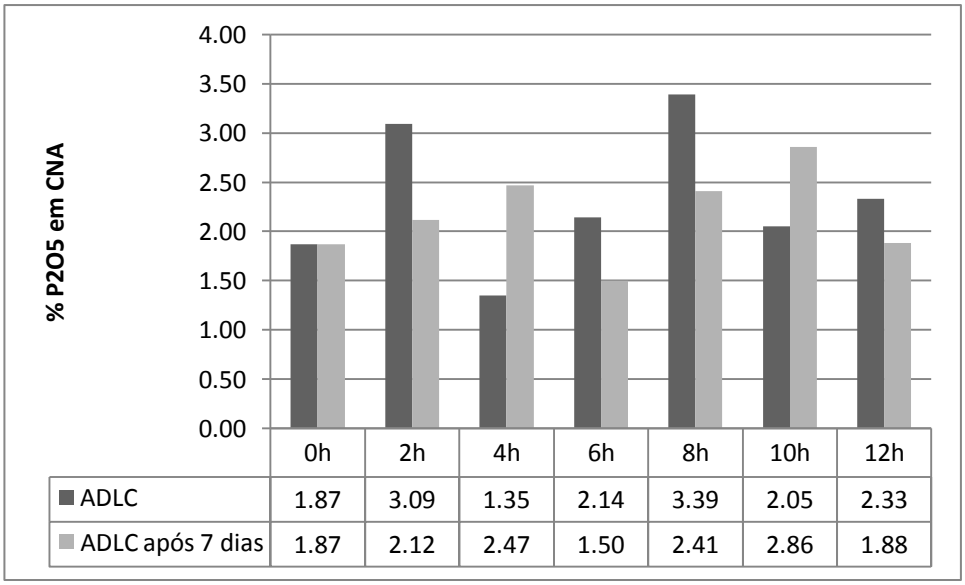


Figura 52 – Gráfico comparativo relacionando o tempo de maturação com a solubilidade de P no extrator CNA, para os compostos ADLC produzidos na segunda etapa.

A comparação entre os resultados de solubilidade dos compostos obtidos logo após o ataque Humifert e após o período de maturação indicou que ocorrem diversos tipos de reações tanto durante o processo, no reator, como também depois do ataque no reator, no período de maturação. Essas reações podem ter ocorrido não somente pela heterogeneidade das reações dos óxidos de nitrogênio, mas também pela natureza da matéria orgânica e a própria associação da matéria orgânica com a rocha fosfática. Além disso, o conhecimento do comportamento dos compostos logo após a fabricação e após o período de maturação sugerido por Rouquet (1989), Bidegain (1995) e Oba (2000) pode ser de grande interesse agronômico, pois a partir das informações obtidas pode-se produzir compostos com diferentes características de solubilidade, podendo ser aplicado de acordo com o tipo de cultura, clima e solo.

4.2.5 – Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas em todas as amostras da primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2).

Os resultados obtidos para os compostos ADLS1 (Figura 53) indicaram a caulinita, o quartzo e a apatita como os principais minerais componentes dos compostos. A intensidade dos picos do mineral apatita diminui com o aumento do tempo de exposição ao ataque ácido promovido pelo processo Humifert, sugerindo que houve consumo dos grãos de apatita, liberação do P para as fases orgânicas e inorgânicas presentes nos compostos.

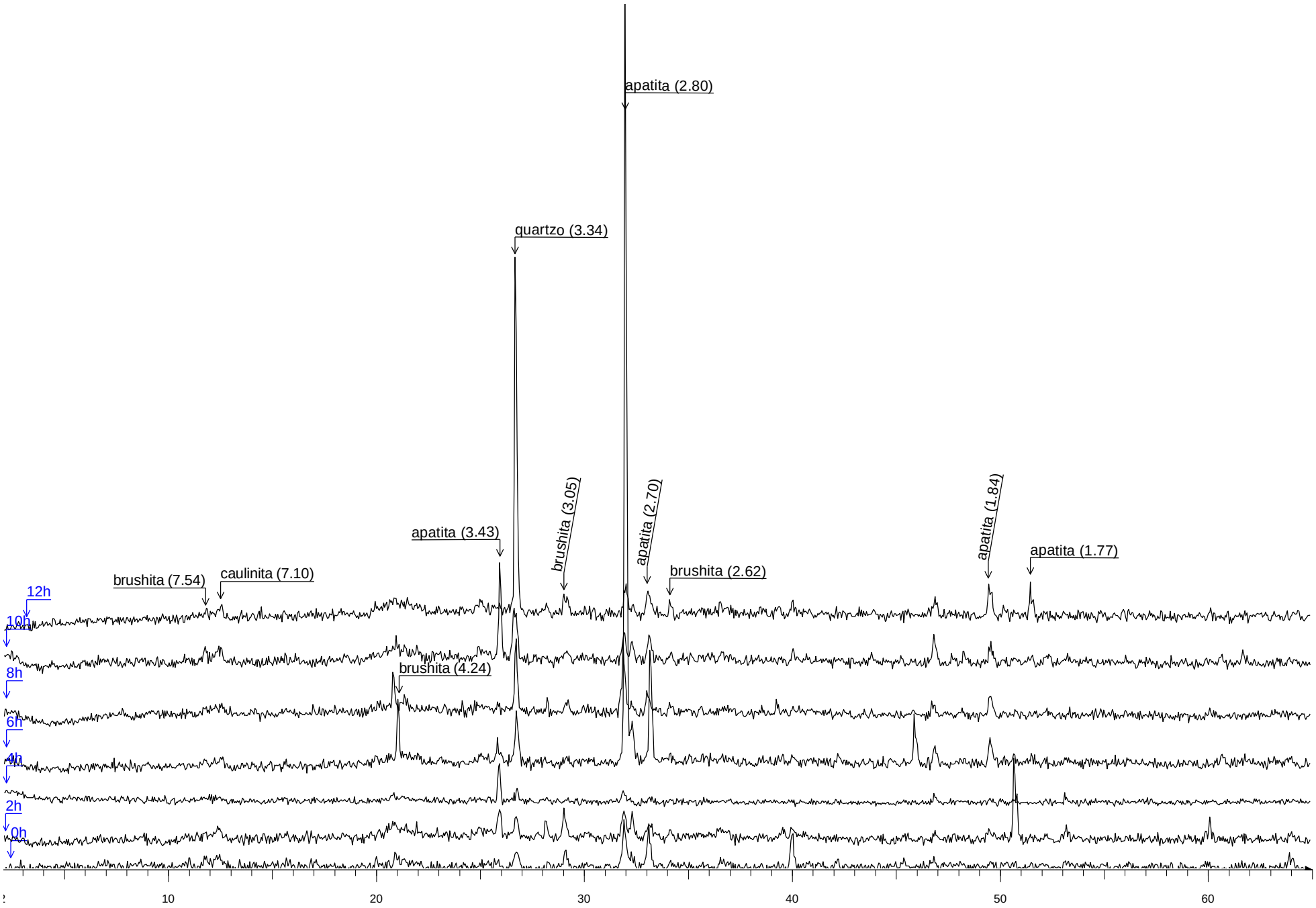


Figura 53 – Difratogramas dos compostos ADLS 1

A partir do tempo de ataque de 2h aparece, nos compostos, um conjunto de picos que podem ser atribuídos à brushita($CaHPO_4.2H_2O$) (aproximadamente em 7.57, 4.24, 3.05, 2.93 e 2.6 Å) (Huang & Shenker, 2004). Uma fase com composição compatível com a brushita, neoformada após o ataque Humifert, também foi observada ao MEV (item 4.2.6 deste capítulo). Entretanto, o conjunto de picos sugerido por Huang & Shenker (2004) não aparecem completos em alguns difratogramas de alguns compostos, podendo ser uma conseqüência do ataque não uniforme promovido pelo reator, onde há maior ou menor produção de óxidos nítricos e, por conseguinte, ataques diferenciados, liberando diferentes quantidades de elementos que resultaram em diferentes estruturas cristaloquímicas.

Ainda, a complexidade das reações entre o P e a matéria orgânica pode contribuir para o comportamento diferenciado no decorrer da reação, favorecendo ou desfavorecendo a precipitação dessa fase mineral neoformada.

Além disso, Suvorova & Buffat (2001) alertam sobre a dificuldade da DRX em detectar a brushita, pois muitas vezes o pico desse mineral coincide com o pico da apatita. No entanto, Suvorova & Buffat (2001) afirmam é possível indicar a presença de brushita mesmo nessas condições, desde que haja a presença dos dois principais picos (aproximadamente em 7.57 e 4.24 Å) correspondentes à brushita.

Os compostos ADLC1 (Figura 54) também apresentaram como mineralogia predominante caulinita, quartzo e apatita. Os picos do mineral apatita diminuem de intensidade à medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumenta, sugerindo que os grãos desse mineral foram consumidos durante a reação, liberando parte do P tanto para a matéria orgânica quanto para outras fases inorgânicas.

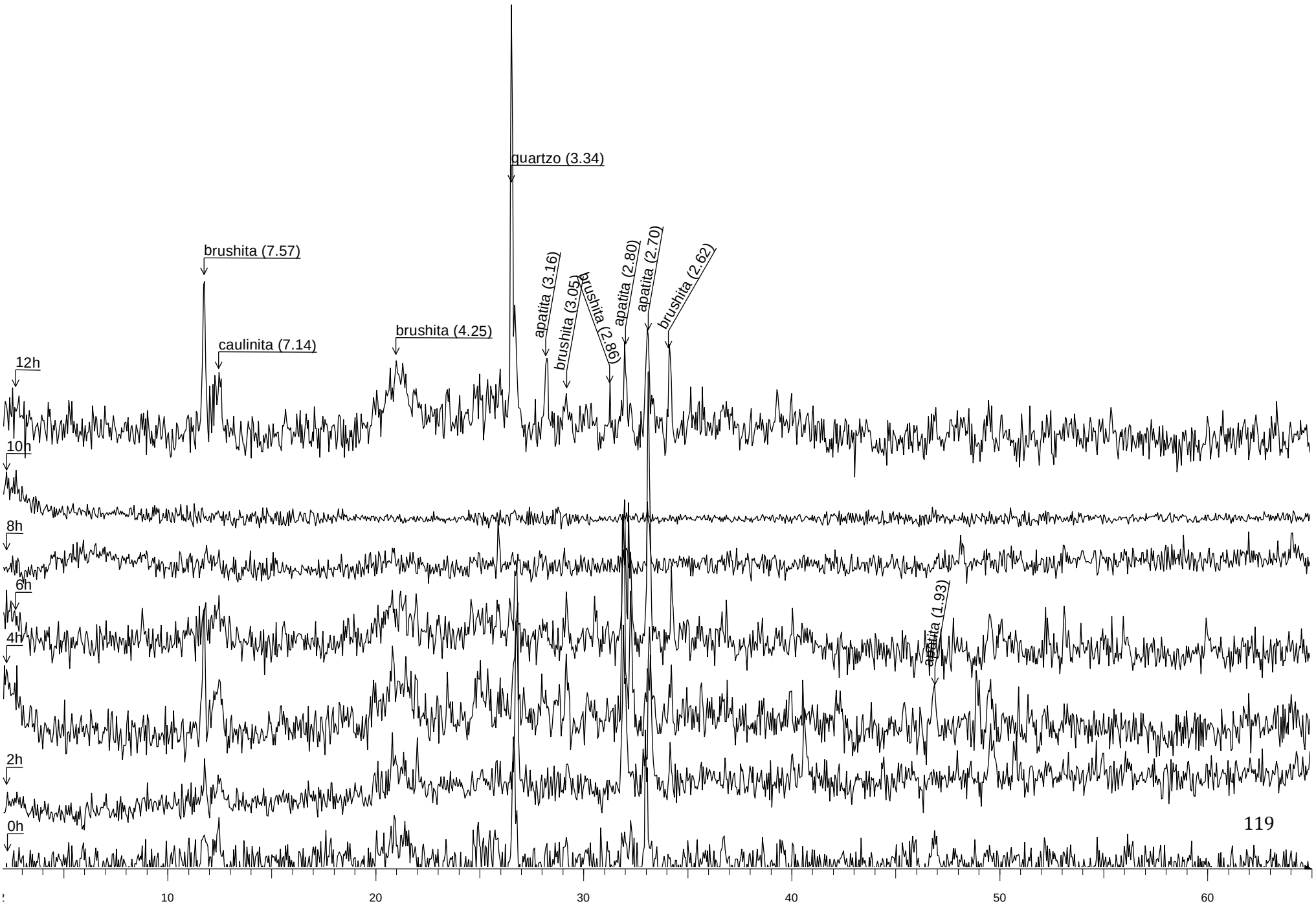


Figura 54 – Difratogramas dos compostos ADLC1

A partir do tempo de ataque de 2h aparece, nos compostos, o conjunto de picos em aproximadamente 7.57, 4.24, 3.05, 2.93 e 2.6 Å (Huang & Shenker, 2004), que são característicos da brushita, com variações no aparecimento desse conjunto de um composto para outro. No entanto, podem existir dúvidas com relação ao pico de 4.24 Å, que é muito próximo de um dos picos do quartzo. Contudo, como o pico de 4.24Å não aparece bem definido no composto de 0h, podemos atribuir o mesmo à brushita, de acordo com as interpretações sugeridas por Kumar & Wang (2001), Suvorova & Buffat (2001), Huang & Shenker (2004) e Mandel & Tas (2010) para essa fase mineral.

Nos compostos com lodo compostado (ADLC1), a brushita aparece com mais freqüência e com picos mais definidos quando comparados com os compostos produzidos com lodo simples (ADLS1). Além disso, não foi observada a associação entre o aumento na intensidade dos picos de brushita com o aumento do tempo de exposição ao processo Humifert.

Para os compostos produzidos na segunda etapa, o conjunto ADLS2 apresentou mineralogia básica similar à observada para ADLS1, com a presença de caulinita, quartzo e apatita (Figura 55).

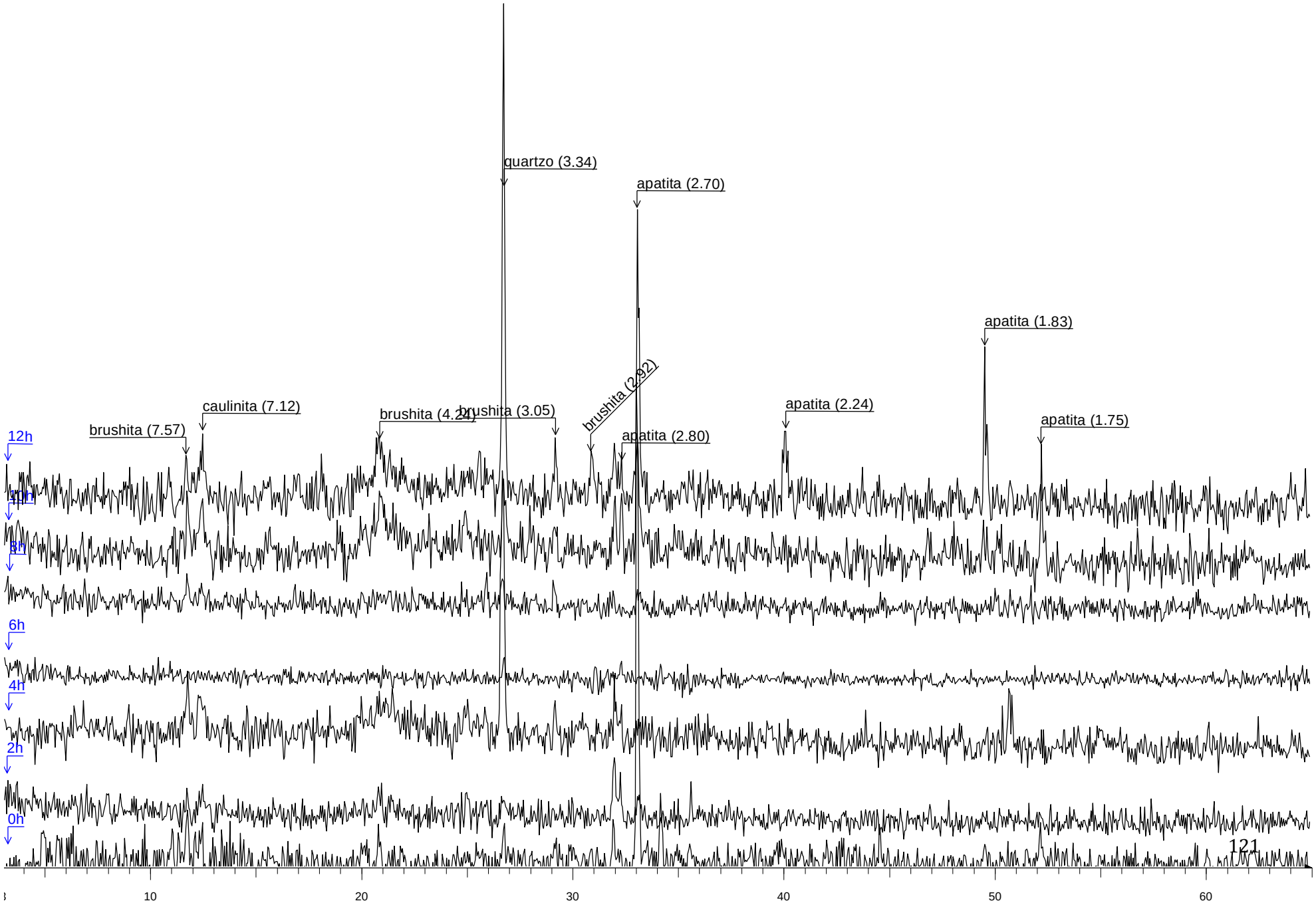


Figura 55 – Difratogramas dos compostos ADLS2

°2θ

Os picos do mineral apatita mostraram uma diminuição gradativa na intensidade, a medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumentou, mostrando que após as modificações realizadas no reator as reações continuaram a promover os mesmos resultados observados nos compostos produzidos antes das modificações (ADLS1 e ADLC1).

A partir do tempo de ataque de 2h surge novamente, nos compostos, o conjunto de picos que podem ser atribuídos à brushita (aproximadamente em 7.57, 4.24, 3.05, 2.93 e 2.6 Å) (Huang & Shenker, 2004). O conjunto de picos, completo ou incompleto, foi observado em todos os compostos ADLS2, desde 2h até 12h, com intensidades variadas, independente do tempo de exposição ao processo Humifert.

Para os compostos ADLC2, os resultados obtidos apresentaram a mesma composição mineralógica já observada para todos os compostos, com a presença de caulinita, quartzo e apatita (Figura 56). A intensidade dos picos do mineral apatita também diminui à medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumenta, ou seja, o ataque ácido promovido pelo processo foi capaz de solubilizar uma parte dos grãos de apatita presentes nos compostos, liberando o P para se associar a novas fases orgânicas e inorgânicas.

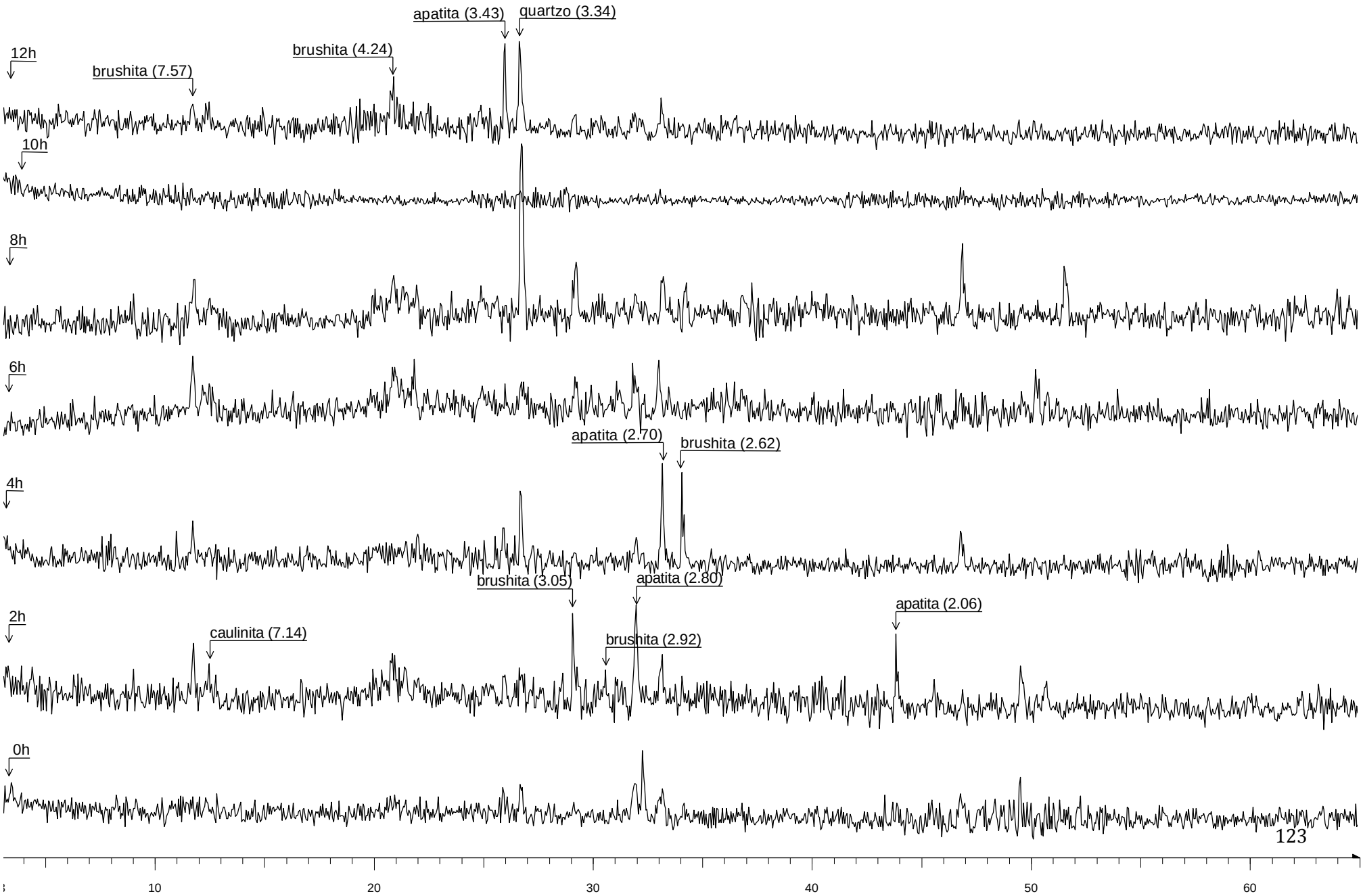


Figura 56 – Difratogramas dos compostos ADLC2

Nos compostos ADLC2 também foi observado a presença do conjunto de picos em aproximadamente em 7.57, 4.24, 3.05, 2.93 e 2.6 Å (Huang & Shenker, 2004), que podem ser atribuídos ao mineral brushita (Kumar & Wang, 2001; Suvorova & Buffat, 2001; Huang & Shenker, 2004; Mandel & Tas, 2010). Além disso, o conjunto de picos característicos da brushita aparece desde o composto 2h até o de 12h de exposição ao processo Humifert. Essa observação confirma que as mudanças realizadas no reator foram positivas, já que possivelmente promoveram uma maior estabilidade na produção dos óxidos nítricos e nitrosos, e conseqüentemente, uma maior uniformidade no ataque do composto no reator Humifert, já que foi possível observar o aparecimento de brushita em todos os compostos, com exceção da mistura inicial (0h). Apesar de a brushita estar presente nos compostos a partir de 2h, a intensidade dos picos não está relacionada ao aumento de exposição ao processo Humifert, ou seja, a precipitação dessa fase mineral é independente do tempo de exposição ao processo no reator.

A possibilidade de aparecimento de uma nova fase organo-mineral como produto das reações que ocorrem entre a rocha fosfática e a matéria orgânica durante o processo Humifert não só foi simulada em laboratório por Amoros (1987) e Rouquet (1989), como também foi observada por Rouquet (1989), por meio de análises de DRX e Espectroscopia de Infravermelho (EIV) em compostos obtidos pelo processo Humifert.

De acordo com Rouquet (1989), Bidegain (1995) e Bidegain *et al.* (2000), durante o ataque ácido ocorre a degradação da matéria orgânica e a formação de *humic-like substances*. Dependendo da quantidade e da natureza das *humic-like susbtances* formadas durante o ataque, elas podem afetar desde a formação da nova fase mineral (*brushite-like*), bem como a quantidade de cálcio e fosfato que são liberados e posteriormente associados às novas fases organo-minerais (Alvarez *et al.* 2004). Entretanto, a questão do aparecimento ou precipitação da *brushite-like* é muito complexa e dependente de uma série de condições, desde certa regularidade das reações dentro do reator, bem como da natureza dos materiais utilizados nos compostos, especialmente a matéria orgânica, que é a chave de todo o processo. Dependendo da quantidade de ácido nítrico formado durante a reação, o ataque ao composto pode ser mais ou menos forte, alterando as reações entre ácido nítrico e matéria orgânica e os produtos dessas reações, promovendo a maior

produção de *humic-like susbtances* similares aos ácidos fúlvicos. Esses ácidos fúlvicos possuem um forte poder de quelação: os grupos carboxílicos presentes nos ácidos fúlvicos realizam uma quelação dos íons Ca^{2+} liberados da apatita e da matéria orgânica, impedindo que o Ca^{2+} disponibilizado se associe com o fosfato também liberado da apatita, formando a fase neoformada (Rouquet, 1989).

O mecanismo de formação e renovação da fase organo-mineral neoformada (*brushite-like*) é um fenômeno comum e permanente durante o processo (Rouquet, 1989). A afirmação de Rouquet (1989) pode ser sustentada pelos resultados obtidos por Kumar & Wang (2001), em experimentos de precipitação de brushita em laboratório a partir de reagentes como $(NH_4)_2HPO_4$ e $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. Examinando a composição dos reagentes utilizados por Kumar & Wang (2001), acrescido das observações de Bidegain *et al.* (2000), que notaram durante o processo Humifert a formação de nitrato de cálcio, podemos notar que os mesmos elementos também estão disponíveis durante as reações do processo Humifert com a matéria orgânica e a rocha fosfática, sendo então possível a formação e precipitação de brushita após as reações no reator. Além disso, podemos imaginar que, dependendo do tempo de exposição ao processo e do comportamento do reator, tanto a associação cálcio – fosfato – *humic-like substances* (ou complexos humato – fosfato) quanto sua dissociação podem ocorrer durante todo o tempo do ataque no reator. Após o ataque, as associações cálcio – fosfato – *humic-like substances* mais estáveis podem precipitar como brushita ou *brushite-like*.

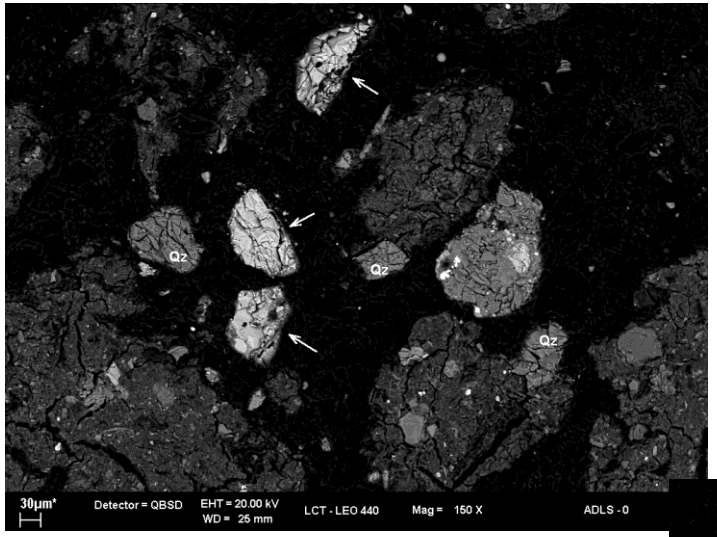
4.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo ao MEV foi realizado para os compostos produzidos na segunda etapa (ADLS2 e ADLC2) com os tempos de 0h, 4h e 10h. Esses compostos foram escolhidos devido aos mesmos terem apresentado os resultados mais significativos nas análises de solubilidade do P.

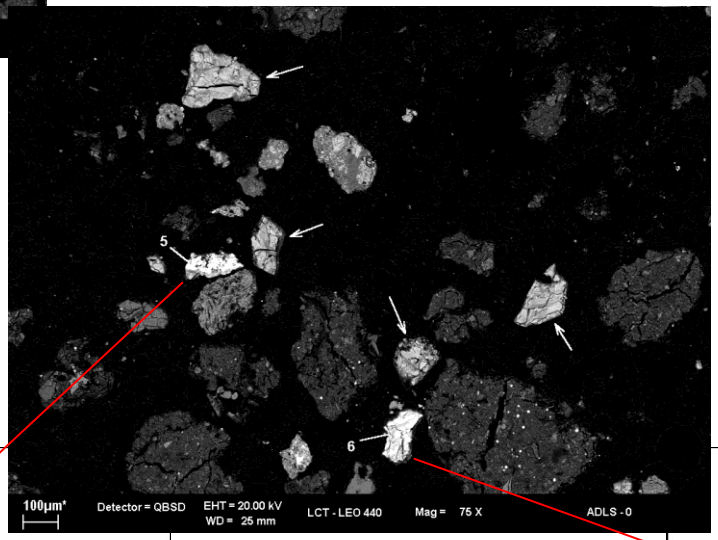
No composto ADLS 0h foi observada a presença de quartzo e apatita entre os aglomerados orgânicos, e, pelas análises microlocalizadas de EDS, a presença de elementos terras raras e fases ferromagnesianas, além de Ti (Figura 57)

Os grãos de apatita presentes na mistura ALDS 0h apresentaram feições características de quebra mecânica (Figura 58). Nos aglomerados de matéria orgânica foram encontrados elementos como C, Fe, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ba e S, além de

fragmentos de material orgânico ainda com seu aspecto *in natura* (Figura 58). A heterogeneidade de elementos e materiais presentes no lodo de esgoto evidencia que os mesmos podem tanto ser de origem inorgânica, já que há vários minerais que compõem o lodo, como da própria fase orgânica, onde esses elementos podem estar presentes.

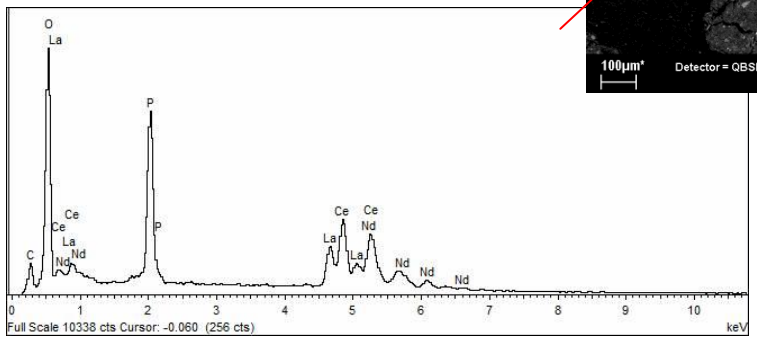


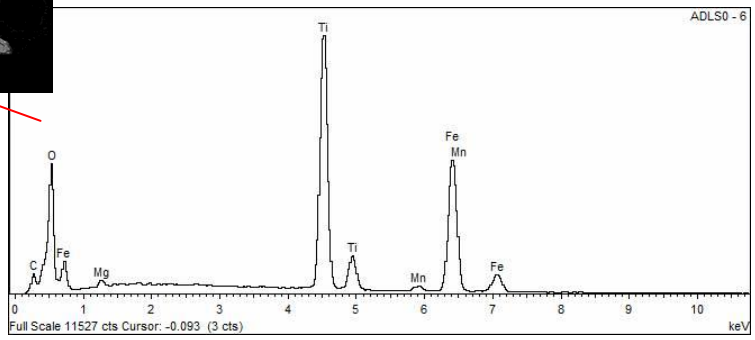
1



2

Figura 57 – (1) Visão geral do composto ADLS 0h, mostrando grãos de quartzo e apatita, indicadas pelas setas, em meio ao material orgânico e (2) imagem mostrando os minerais ferromagnesianos e terras raras em meio ao material orgânico.





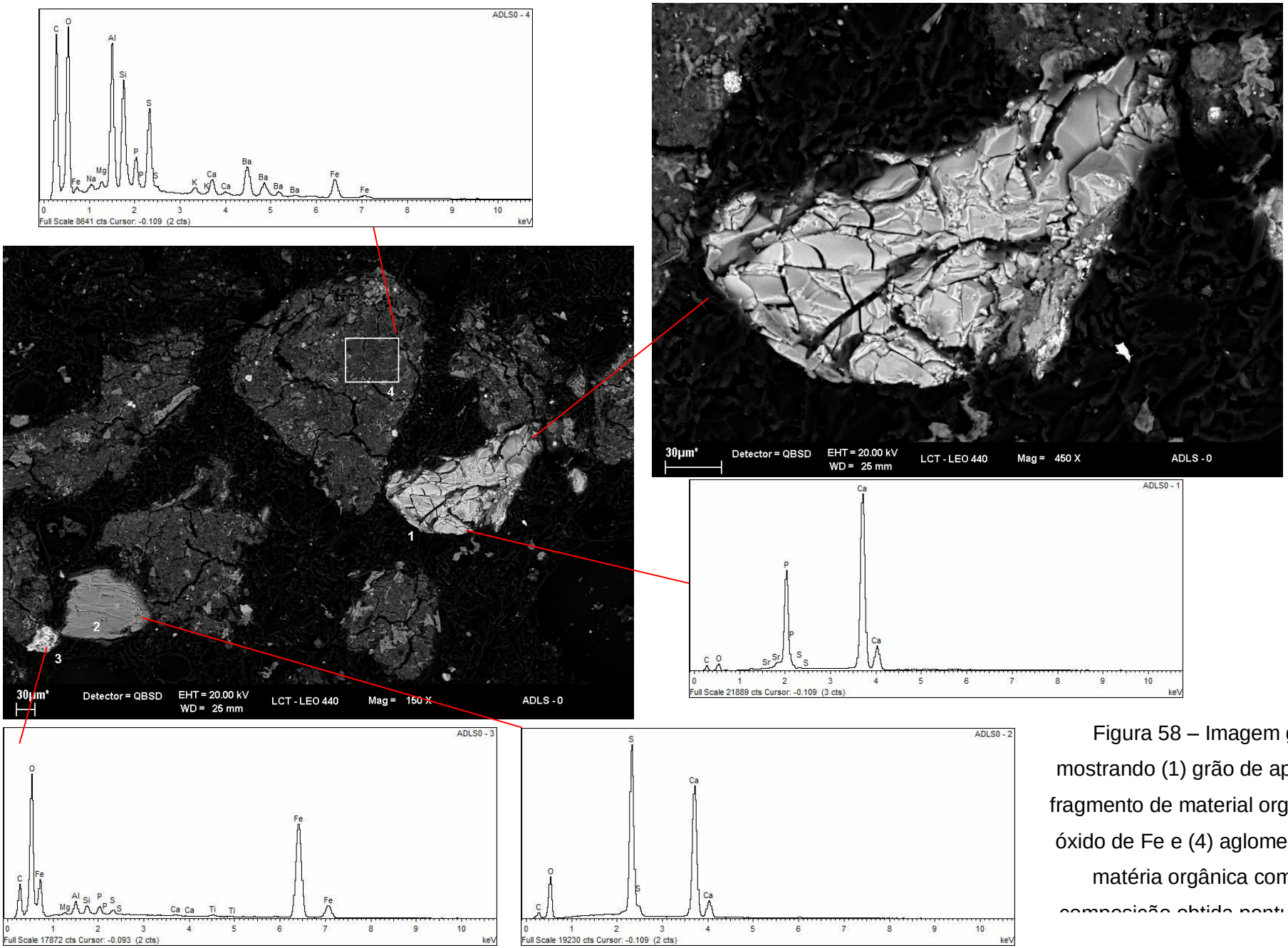


Figura 58 – Imagem geral mostrando (1) grão de apatita; (2) fragmento de material orgânico; (3) óxido de Fe e (4) aglomerados de matéria orgânica com sua composição obtida pontualmente

O composto ADLC 0h não apresentou muitas diferenças quando comparado com o composto ADLS 0h. Foram observados grãos de apatita e fases ferromagnesianas e o lodo compostado também apresentou grande diversidade em composição química, com a presença de elementos como C, O, Fe, Zn, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn e Fe, que podem ser provenientes tanto das fases inorgânicas quanto das fases orgânicas desses elementos presentes no material orgânico, como pode ser observado nas figuras 59 e 60. Além disso, esses elementos também recobrem alguns grãos minerais, como apatita e minerais ferromagnesianos (Figura 59). Como o composto não sofreu tratamento Humifert, estes materiais foram interpretados como plasma secundário mal cristalizado já existente no minério de Angico dos Dias (AD), em cuja composição encontram-se os elementos químicos disponíveis no manto de alteração, provenientes da alteração progressiva dos minerais primários das rochas de AD.

Nos grãos de apatita, foram observadas feições que podem ser associadas à alteração promovida pela intemperismo ao qual o minério apatítico de Angico dos Dias, BA, foi submetido, como aos procedimentos durante o preparo dos compostos, como a fragmentação do minério (Figuras 59 e 60).

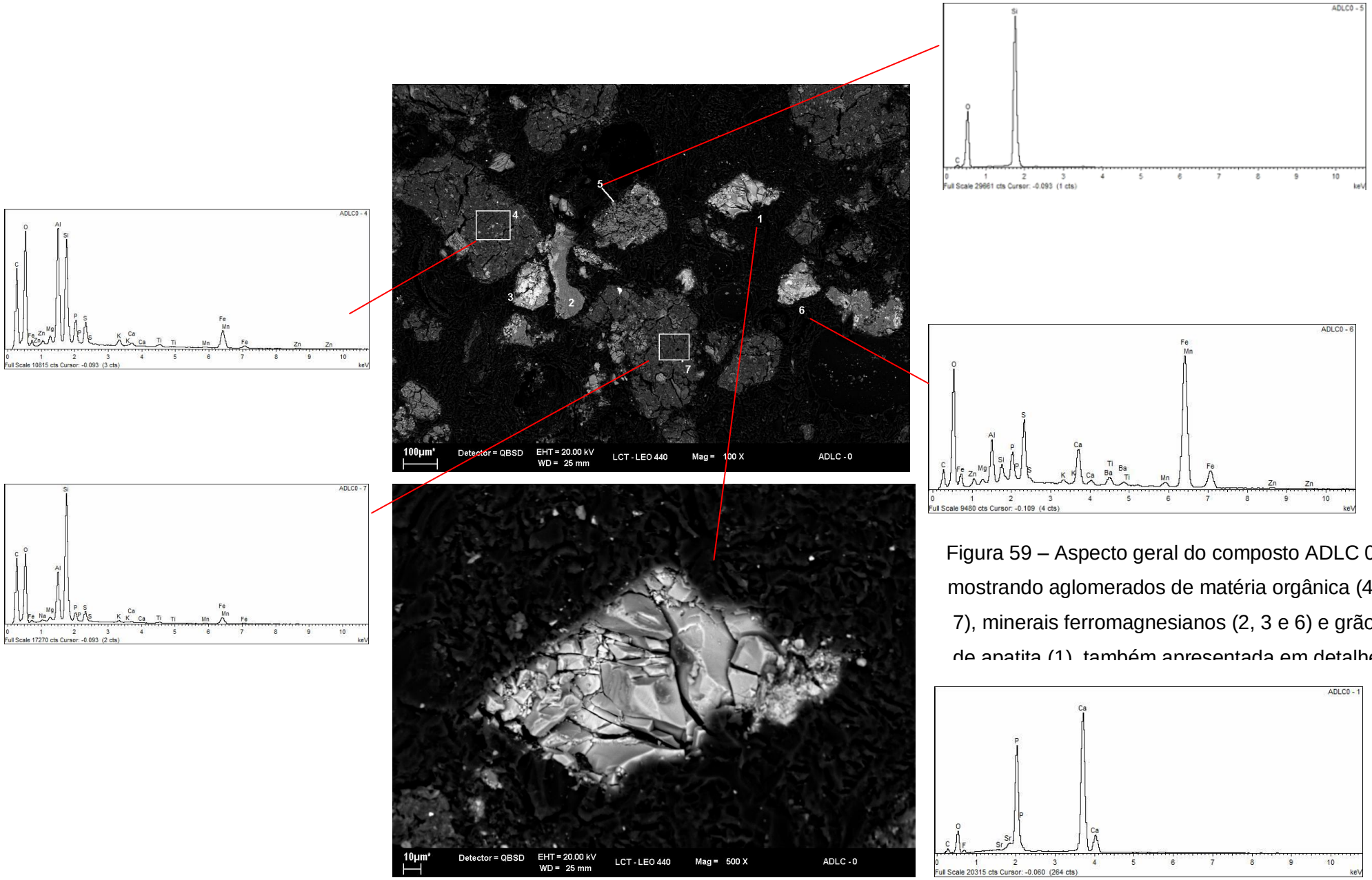


Figura 59 – Aspecto geral do composto ADLC 0h, mostrando aglomerados de matéria orgânica (4 e 7), minerais ferromagnesianos (2, 3 e 6) e grãos de apatita (1), também apresentada em detalhe

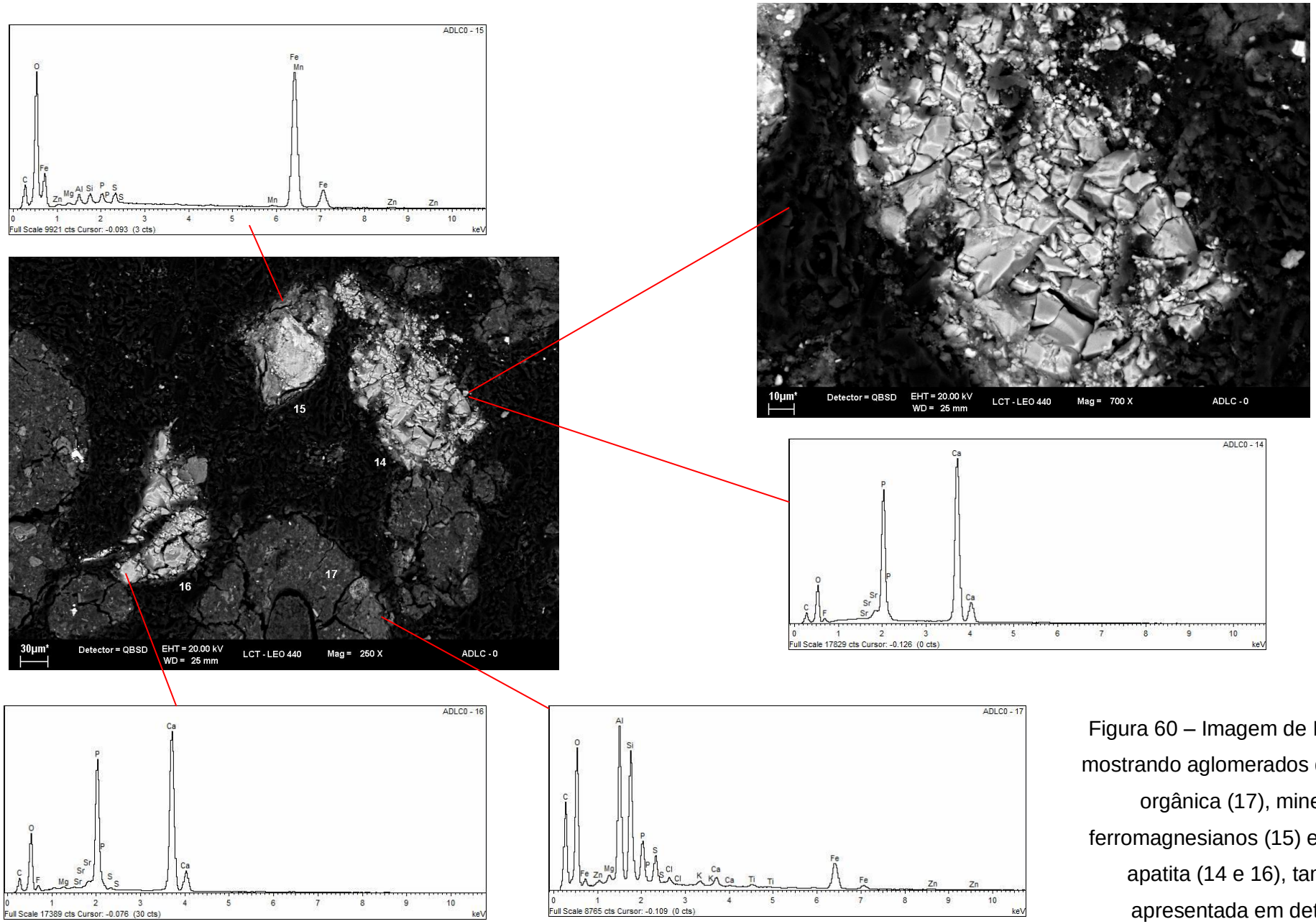


Figura 60 – Imagem de MEV/EDS mostrando aglomerados de matéria orgânica (17), minerais ferromagnesianos (15) e grãos de apatita (14 e 16), também apresentada em detalhe,

Nos compostos ADLS 4h, os grãos de apatita não apresentaram feições de dissolução promovidas pelo ataque Humifert, como foi descrito por Silverol (2004), e sim morfologia similar à observada no composto ADLS 0h (Figura 61): ou seja, feições que podem ter sido promovidas por ação do intemperismo e/ou durante o preparo dos compostos Humifert. Os aglomerados de matéria orgânica apresentaram composição química bem variada, como também foi observado no composto inicial (Figura 61).

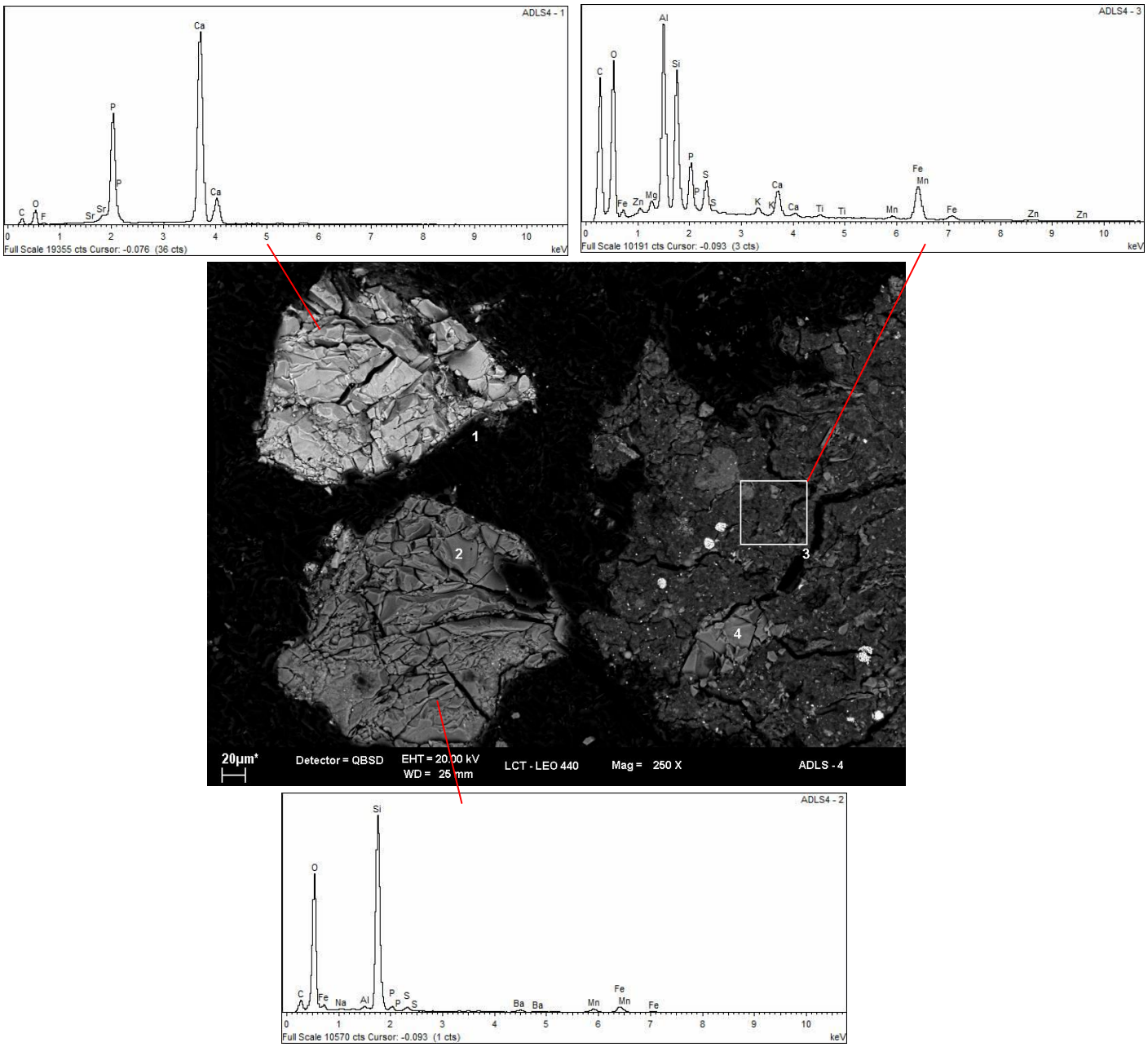


Figura 61 – Imagem mostrando (1) grão de apatita; (2) quartzo; e (3) aglomerado de matéria orgânica, analisado por EDS, mostrando sua diversidade composicional.

No composto ADLS 4 foi notada pela primeira vez a presença de material precipitado, em pequena quantidade, mas que não foi observada no composto ADLS 0h, como pode ser visto na figura 62. Além disso, a figura 62 ainda mostra a imagem de um fragmento de material orgânico, provavelmente bagaço de cana, pois este é utilizado para estabilizar o lodo de esgoto antes do mesmo ser submetido a compostagem. O mapeamento realizado no aglomerado de matéria orgânica mostrou a mesma tendência de composição química observada para ADLS 0h(Figura 62).

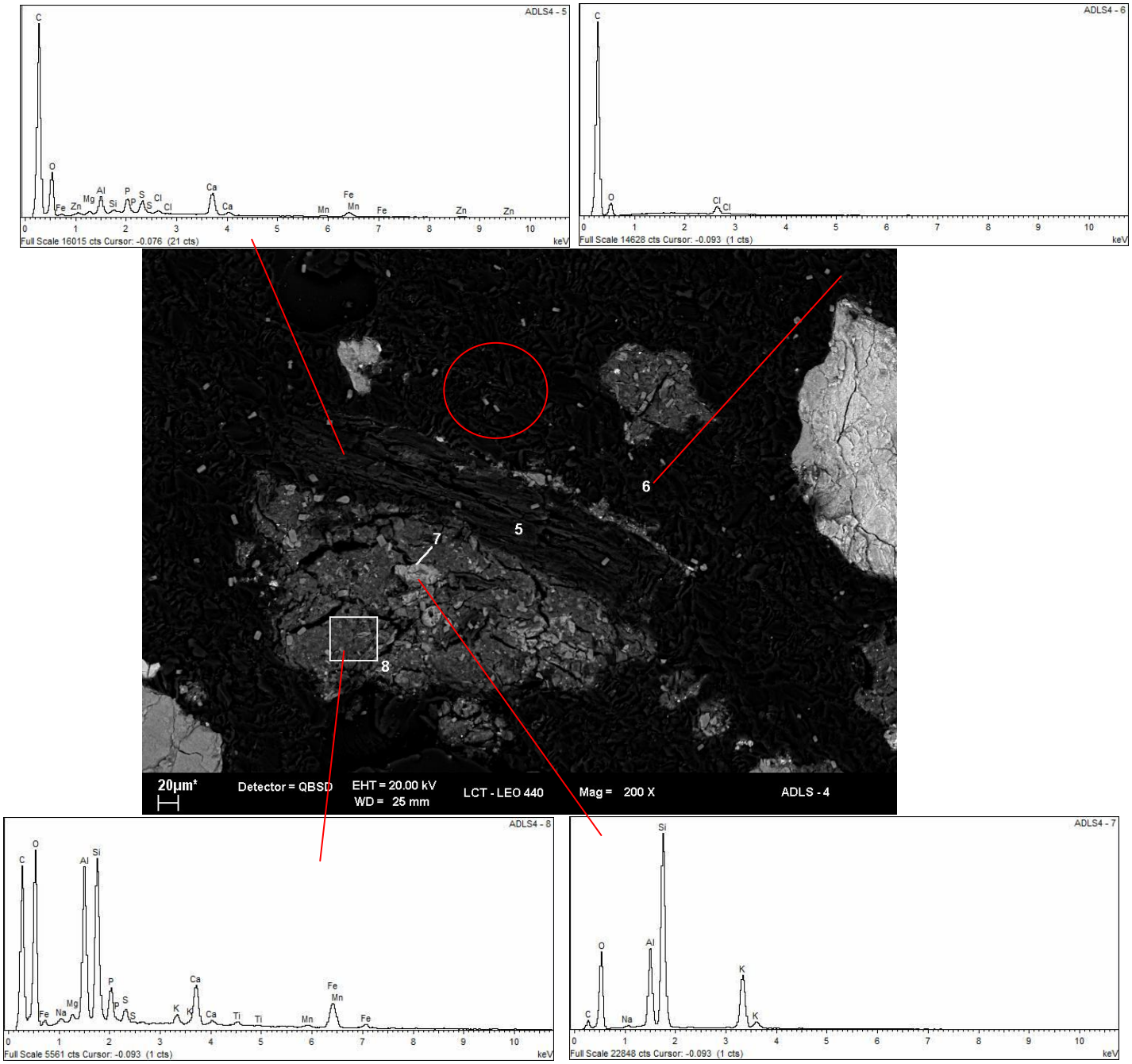


Figura 62 – Imagem de MEV mostrando aglomerado de matéria orgânica.

O estudo ao MEV do composto ADLC 4h apresentou grãos de apatita com morfologia que podem ser interpretadas como uma alteração já existente, promovida pelo intemperismo, como pode ser observado na figura 63.

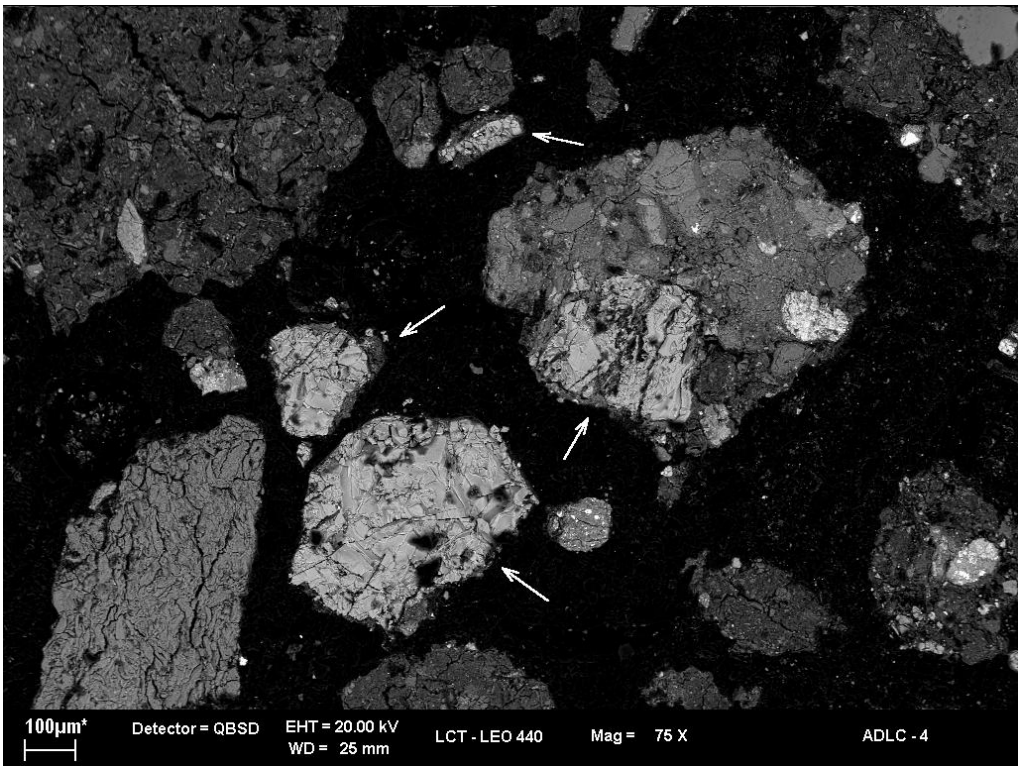


Figura 63 – Imagem geral mostrando os grãos de apatita, sinalizados com setas, envolvidos por matéria orgânica, e aglomerados de matéria orgânica.

Entretanto, também foram encontradas algumas evidências de que podem existir grãos de apatita com feições de dissolução, possivelmente promovidas pelo ataque ácido do processo Humifert, como a observada na figura 64. As análises microlocalizadas feitas por EDS nas áreas onde o grão está mais alterado podem sugerir que houve uma alteração que modificou a composição química original do grão, pois a relação entre picos dos diferentes elementos muda, embora esta relação não possa ser tomada, normalmente, como relação quantitativa entre os elementos considerados. Além disso, pode ser observada a presença de material orgânico tanto nessas regiões onde o grão está modificado quanto no entorno do próprio grão, podendo ser a matéria orgânica, juntamente com o ataque ácido Humifert, responsável pela alteração.

Os aglomerados de matéria orgânica presentes no composto ADLC 4h também apresentaram composição química bem diversificada, como já foi descrito em ADLC 0h, (Figuras 64 e 65). No composto ADLC 4h também foi notada a presença de material precipitado (Figura 65), similar ao encontrado no composto ADLS 4h além de minerais ferromagnesianos.

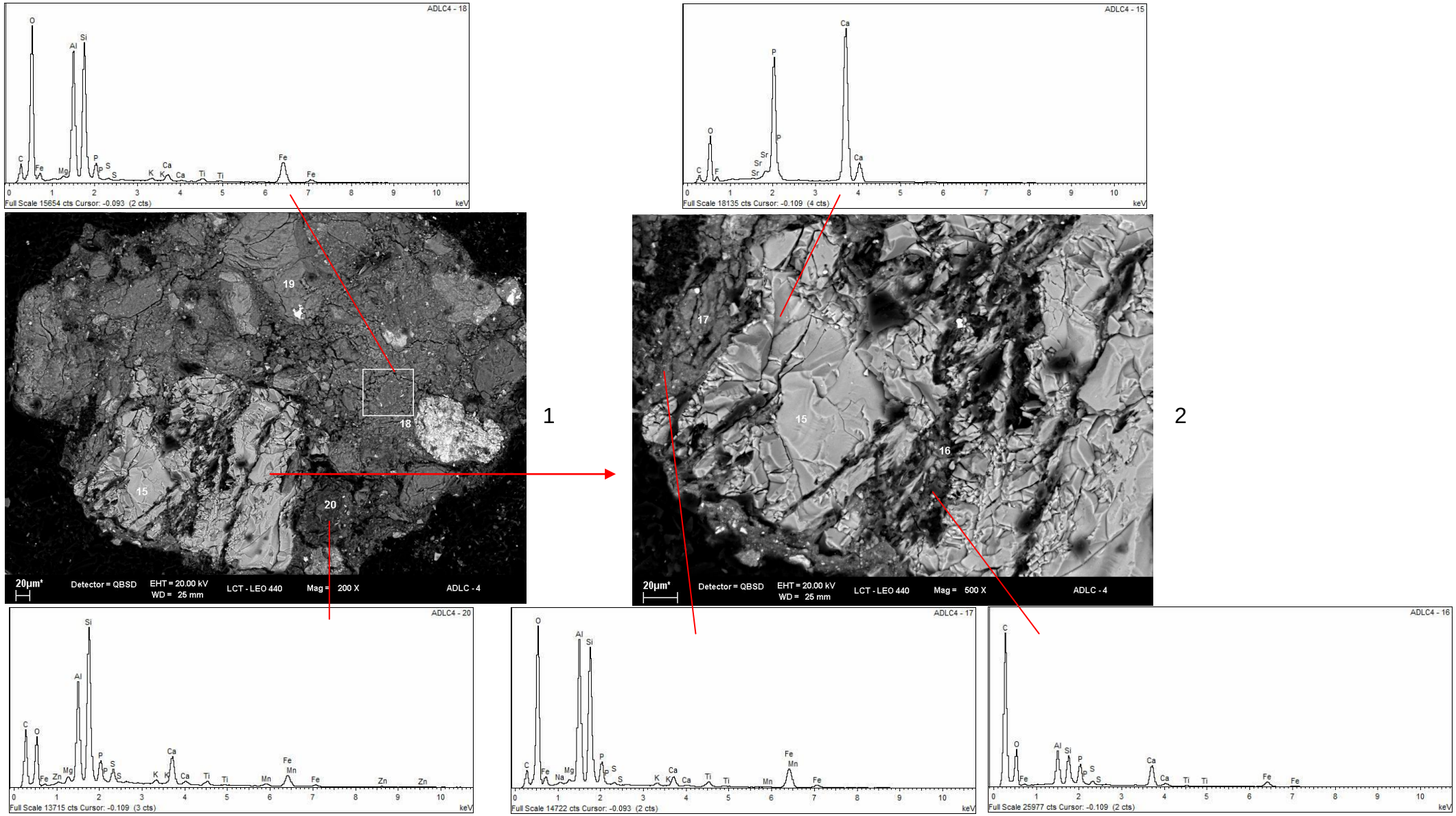


Figura 64 – Imagem (1) mostrando aglomerado de matéria orgânica envolvendo um grão de apatita e (2) grão de apatita em detalhe, mostrando possíveis feições de dissolução promovidas pelo processo Humifert.

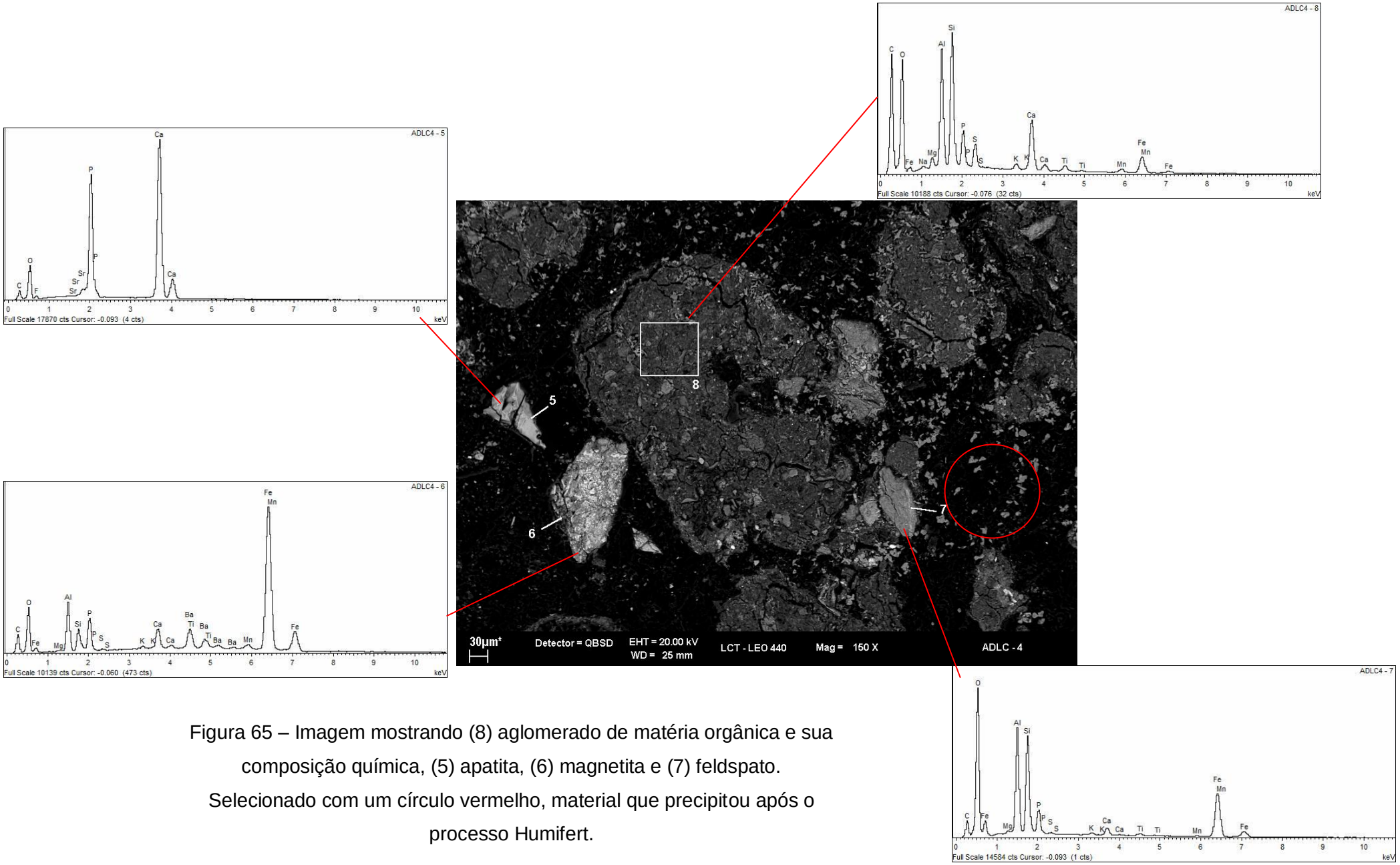


Figura 65 – Imagem mostrando (8) aglomerado de matéria orgânica e sua composição química, (5) apatita, (6) magnetita e (7) feldspato. Selecionado com um círculo vermelho, material que precipitou após o processo Humifert.

O composto ADLS 10h apresentou grãos de apatita com grandes evidências de dissolução promovida pelo ataque Humifert, como também foi observado por Silverol (2004). A dissolução pode caracterizar-se principalmente pela formação de golfos nas bordas e nas fraturas dos grãos (Figura 66). Além disso, podem ser observados aglomerados de matéria orgânica e grande quantidade de material precipitado.

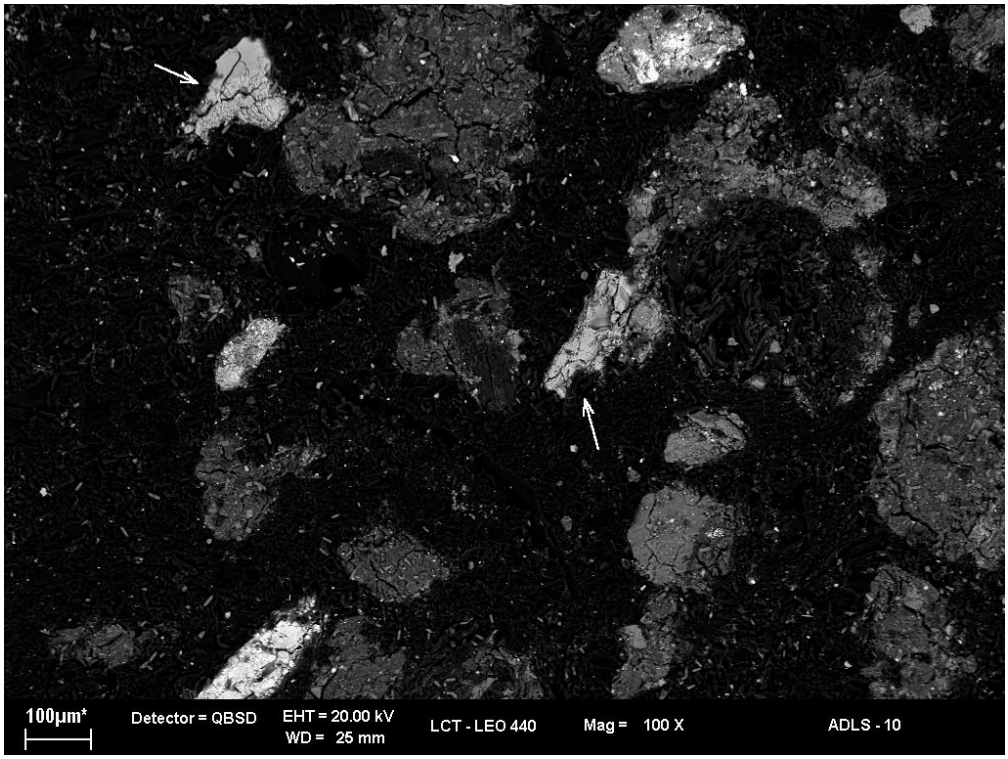
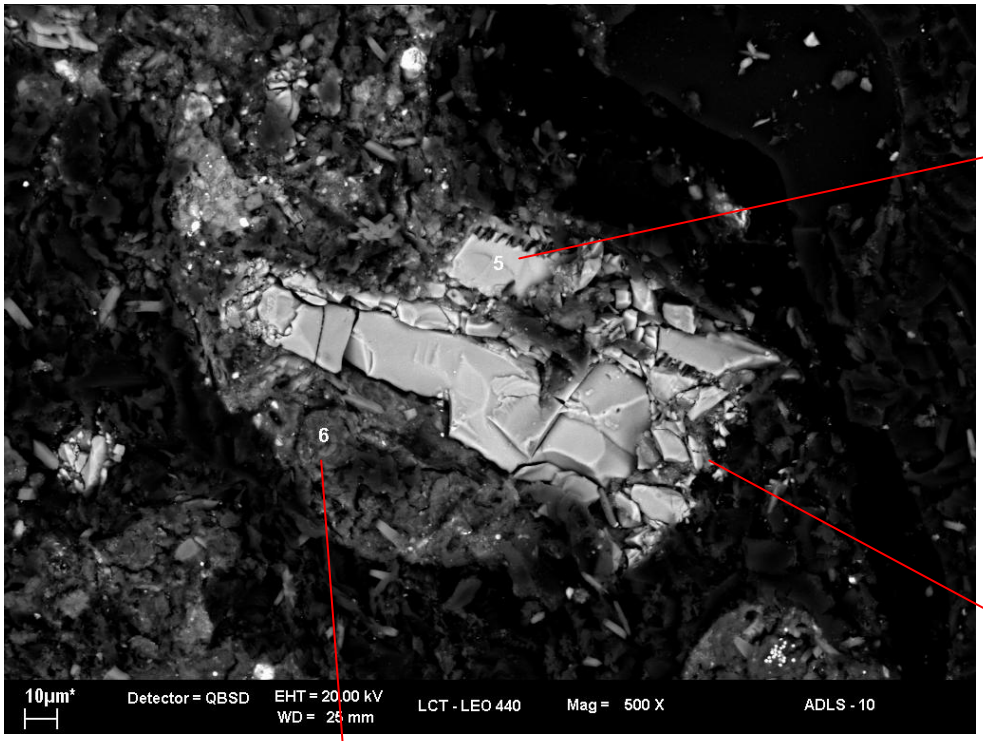
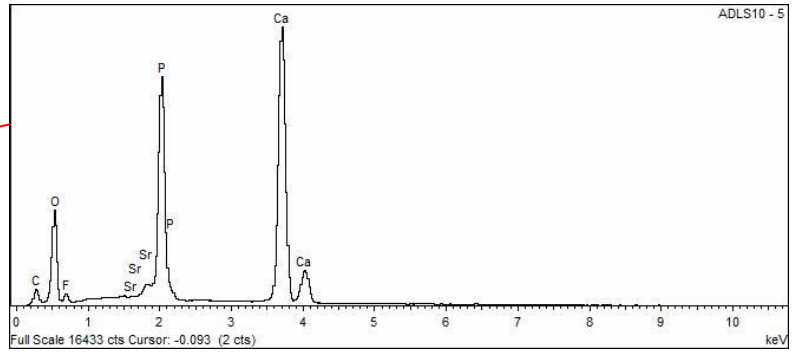


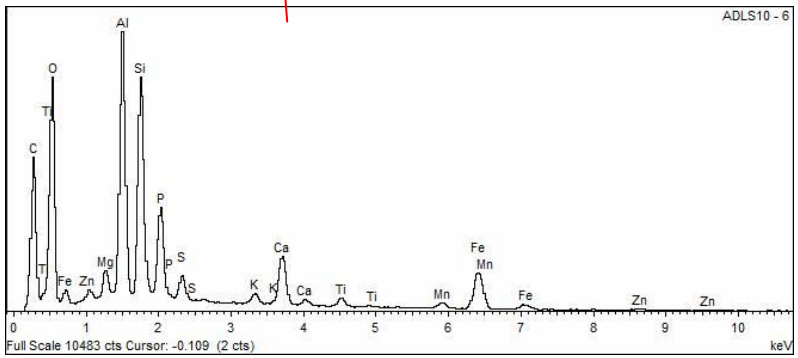
Figura 66 – Imagem ao MEV mostrando visão geral do composto ADLS 10h, com aglomerados de matéria orgânica, grãos de apatita (apontados pelas setas) e material precipitado (pontos brancos).

Nas figuras 67 e 68 podem ser claramente observadas nos grãos de apatita morfologias características de dissolução promovida pelo ataque ácido Humifert, como a formação de cavidades na da borda e nas fraturas dos grãos. Além disso, podemos observar que o material orgânico que envolve o grão de apatita apresenta composição similar à composição química já observada nos compostos ADLS 0h e 4h; entretanto, a presença de P nos espectros obtidos por EDS mostra-se um pouco mais significativa que nos compostos anteriores, quando é considerada a altura relativa do pico correspondente no espectro EDS, que não é rigorosamente associada à quantidade, mas pode ser indicativa comparativamente, em materiais

semelhantes. O material precipitado aparece associado à matéria orgânica que está envolvendo o grão (Figura 67)







1

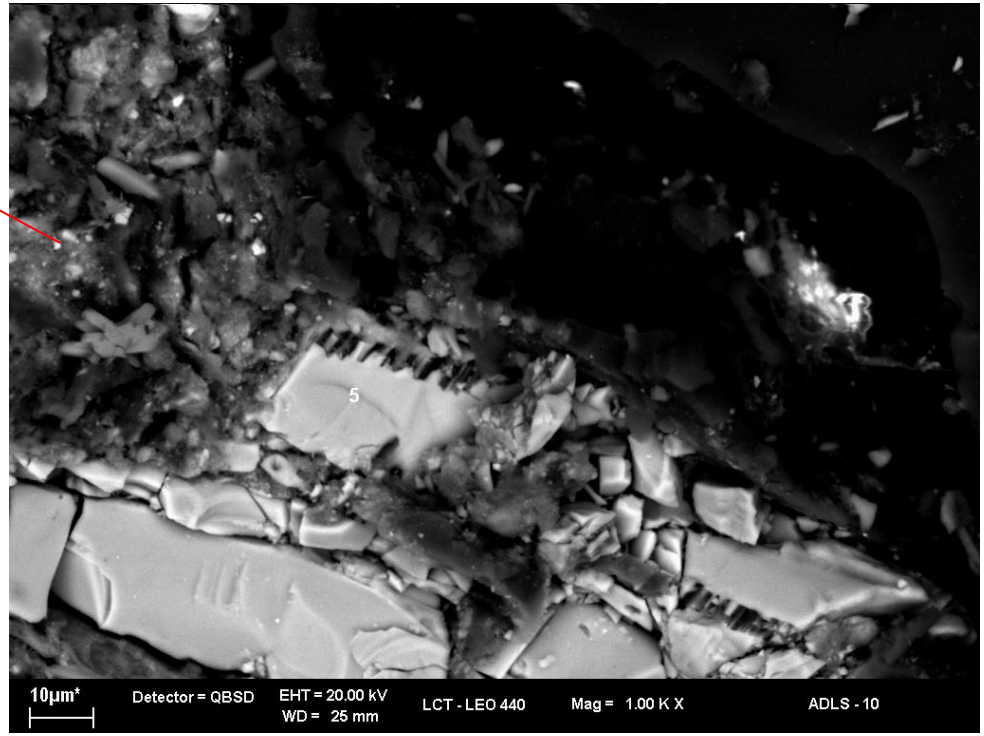
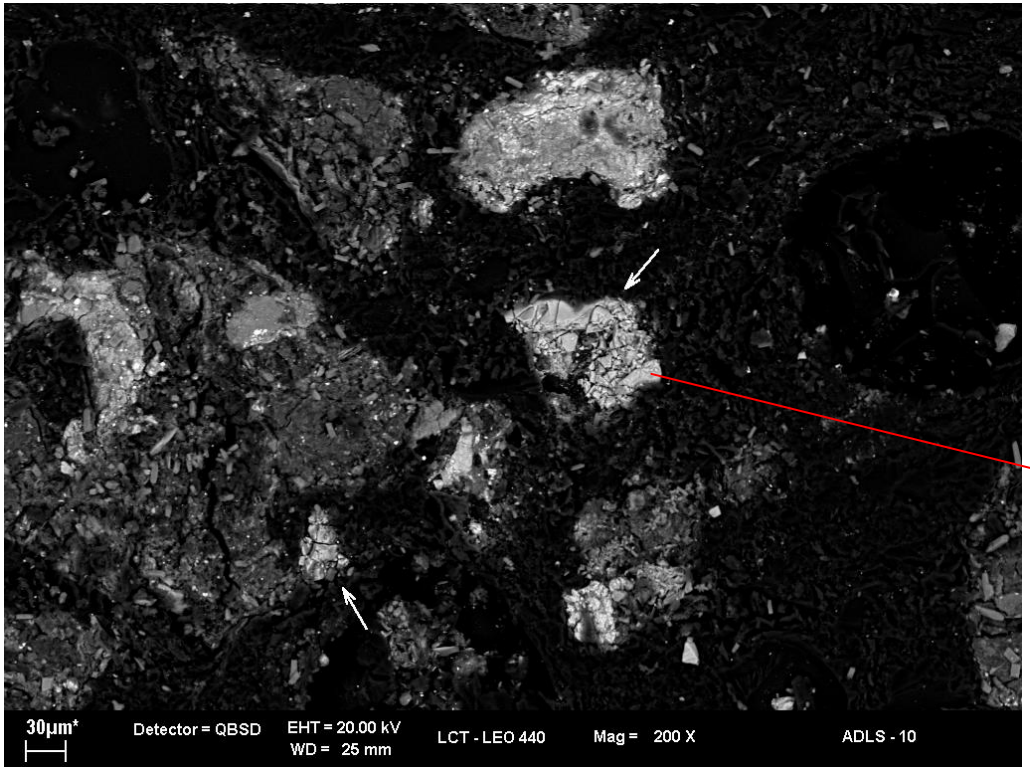
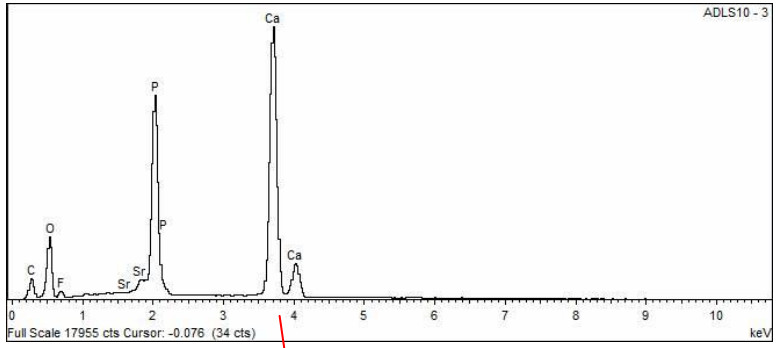


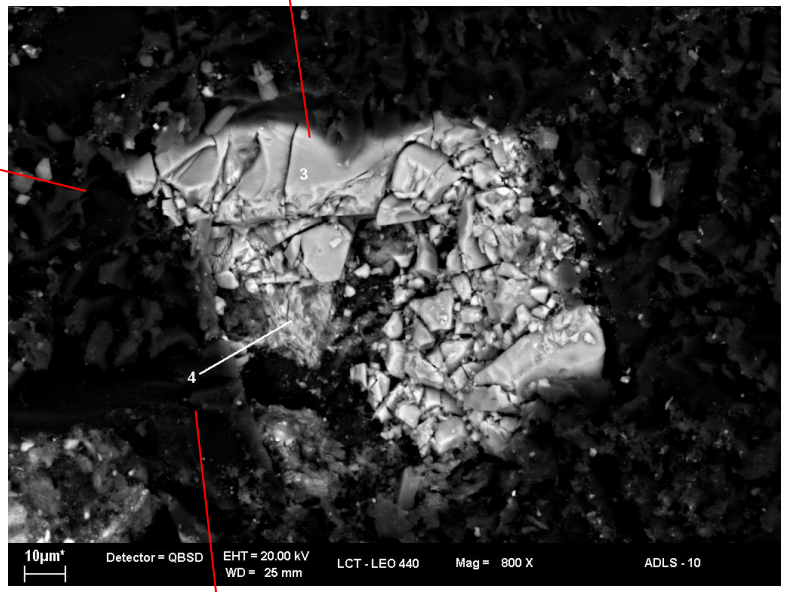
Figura 67 – (1) Grão de apatita envolvido por matéria orgânica e (2) detalhe do grão, mostrando feições de dissolução provavelmente provocadas pelo processo Humifert.

2

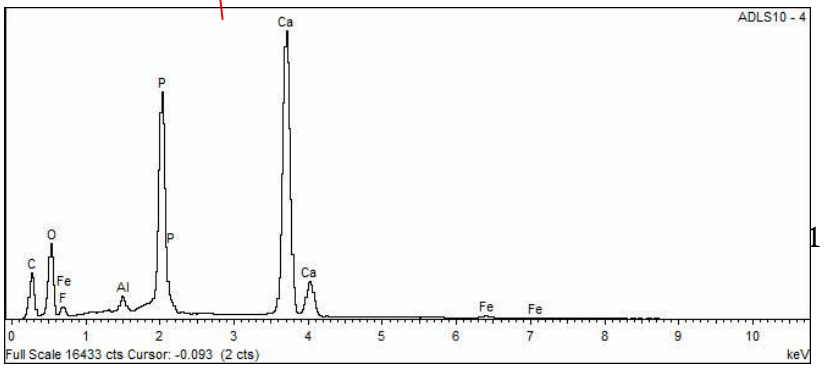


1





2



1

Figura 68 – Imagem mostrando (1) grãos de apatita com corrosão nas bordas e aglomerados de matéria orgânica, além da presença de minerais precipitados e (2) detalhe de um grão de apatita, mostrando corrosão no meio e na borda do grão.

Os aglomerados de matéria orgânica apresentaram a mesma composição química notada em ADLC 0h e ADLC 4h (Figura 69). Os grãos de apatita presentes no composto ADLC 10h também apresentaram as mesmas características observadas nos grãos em ADLS 10h, com feições de dissolução que podem ter sido promovidas pelo ataque ácido do processo Humifert, como pode ser observado nas figuras 69, 70 e 71. Ainda na figura 69 foi possível observar que a matéria orgânica que envolve o grão de apatita apresentou uma composição química similar à observada nos aglomerados de matéria orgânica; também foi notada a presença de minerais ferromagnesianos,

Em ADLC 10h também aparecem materiais precipitados, só que em menor proporção do que foi observado em ADLS 10h (Figura 70).

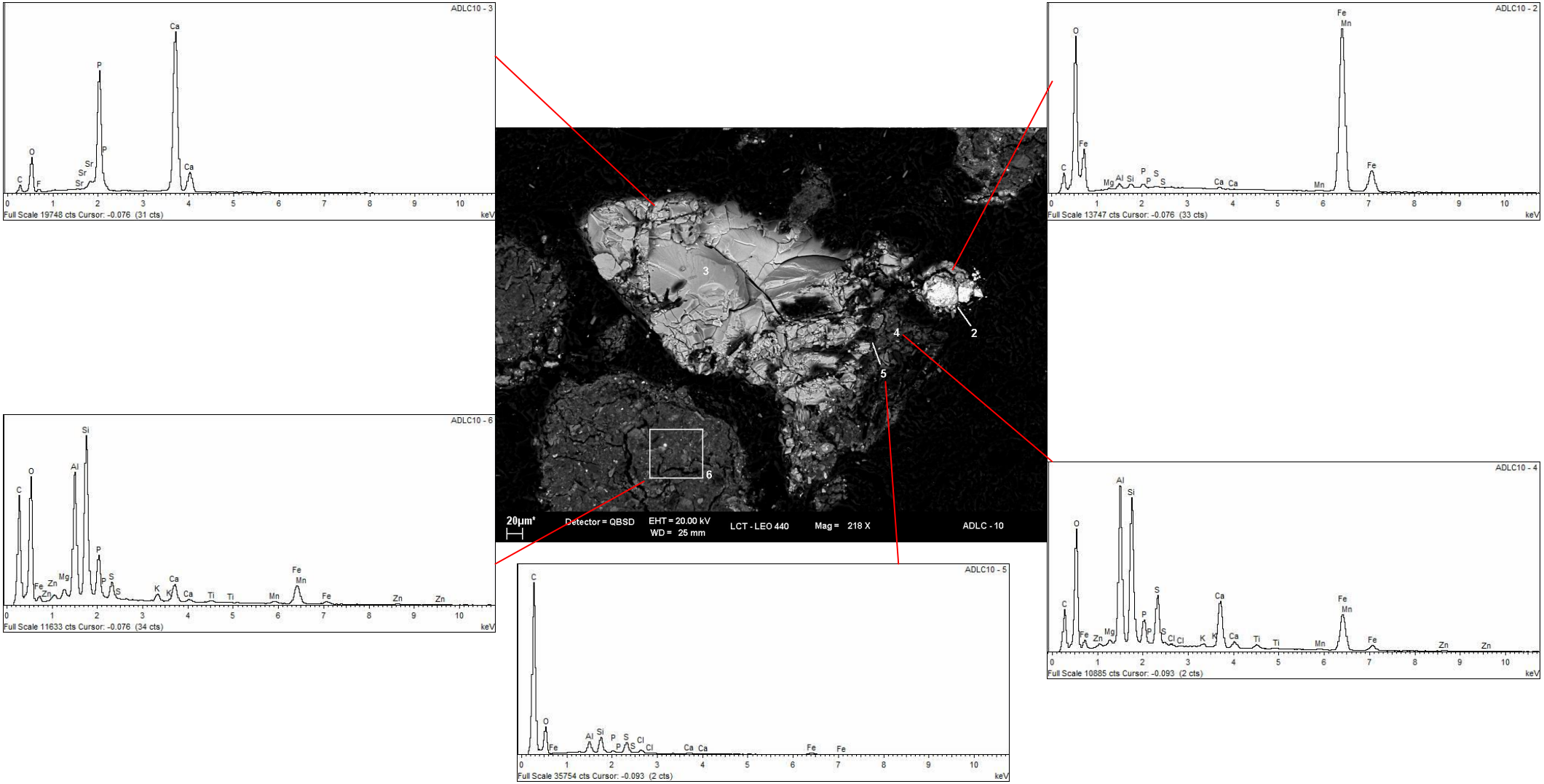


Figura 69 – Aglomerados de matéria orgânica e grão de apatita envolvido por matéria orgânica.

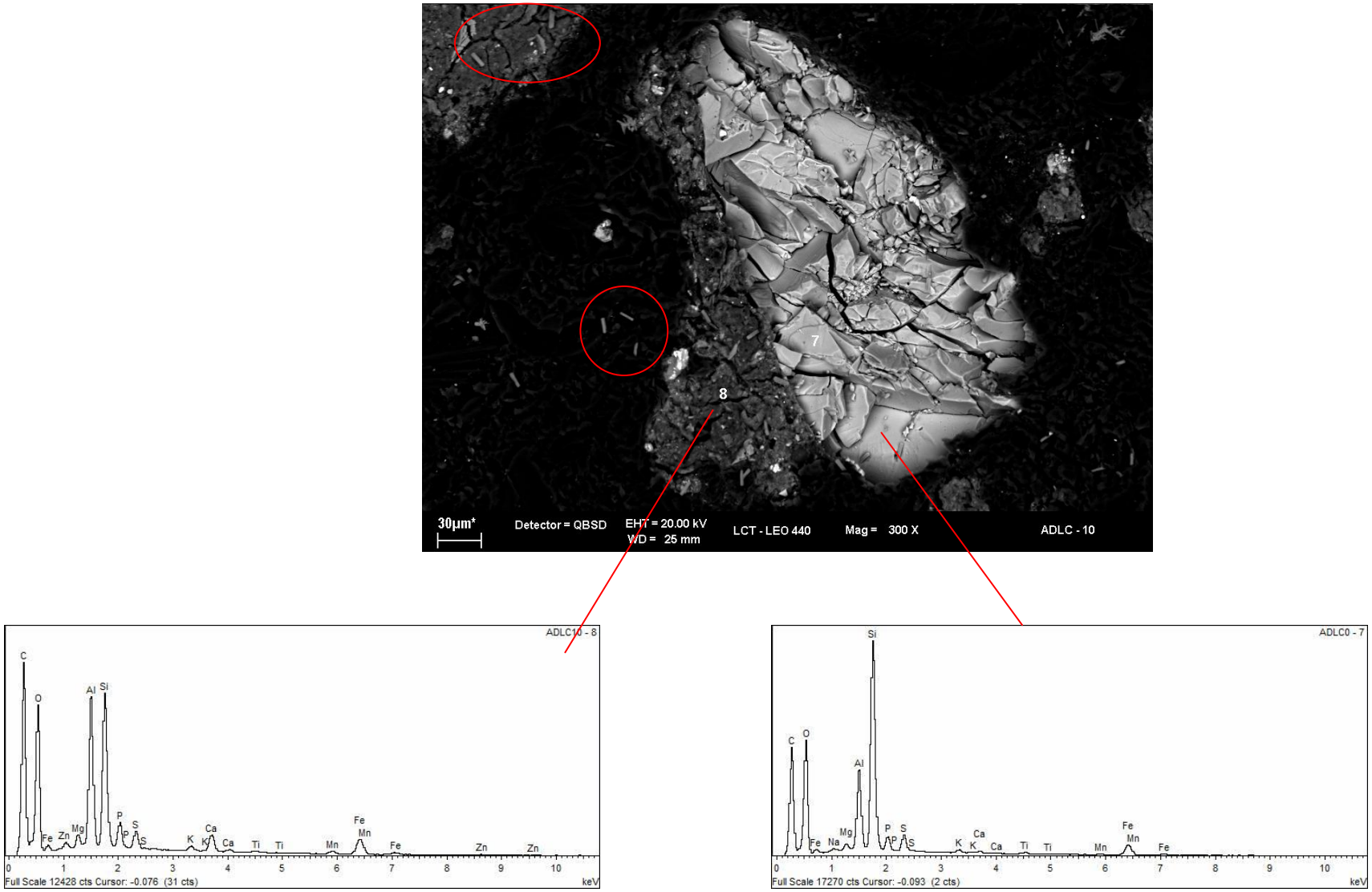


Figura 70 – Imagem mostrando grão de apatita com feições de dissolução, envolvido por matéria orgânica. Nos círculos encontram-se material precipitado.

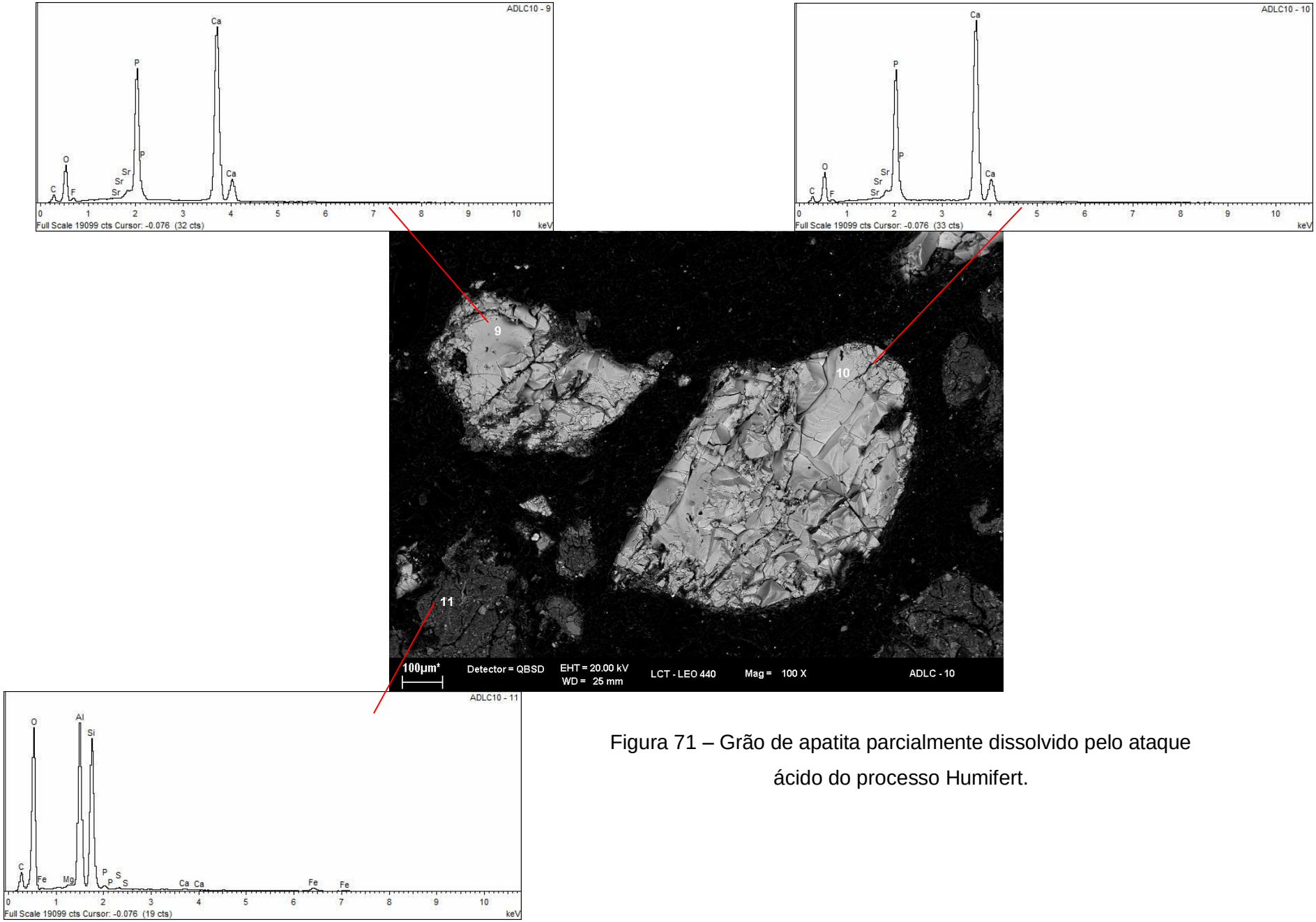


Figura 71 – Grão de apatita parcialmente dissolvido pelo ataque ácido do processo Humifert.

A partir do tempo de ataque de 4h, tanto para os compostos ADLS quanto para ADLC, foi notada a presença de uma fase precipitada, como pode ser observada com mais detalhe na figura 72. Rouquet (1989) realizou importantes experimentos de laboratório para compreender como o processo Humifert poderia agir sobre a mistura (matéria orgânica mais rocha fosfática) e também observou ao MEV a presença de fase similar à brushita, precipitada em uma mistura de rocha fosfática mais compostos húmicos. Assim, podemos pressupor que se há a presença de brushita ou *brushite-like* nos compostos Humifert, a reação que ocorre dentro do reator Humifert entre o ácido nítrico e a mistura (matéria orgânica + rocha fosfática) pode formar *humic like substances*, que favorecem a precipitação desse *mineral-like.*

Além disso, com base nos resultados obtidos na DRX, nos quais foram encontrados picos que podem ser identificados como brushita, podemos interpretar que a fase encontrada pode ser brushita ($CaHPO_4.2H_2O$). Apesar da contagem de P apresentada pelos resultados obtidos por EDS ter sido baixa nessas fases precipitadas, Cooperband & Good (2002) afirmam que a fase precipitada pode ser identificada como brushita a partir de sua morfologia mais a composição obtida pelas análises microlocalizadas (EDS), já que esse mineral pode precipitar ainda associado a formas orgânicas de P, sendo este P dificilmente detectado por EDS. Entretanto, esse P orgânico foi detectado no fracionamento seqüencial do P (item 4.2.3 deste capitulo), mostrando um aumento na quantidade de P orgânico mais solúvel de acordo com o aumento de exposição ao processo. Assim, podemos pressupor que o aumento da solubilidade dessa fração orgânica pode estar relacionada a associação cálcio – fosfato – *humic-like substances* (ou complexos humato – fosfato).

Fernandes (2007) ao caracterizar por MEV fosfatos de cálcio precipitados em laboratório a partir de diversos reagentes, também encontrou feições similares às que foram observadas nos compostos Humifert (Figura 73).

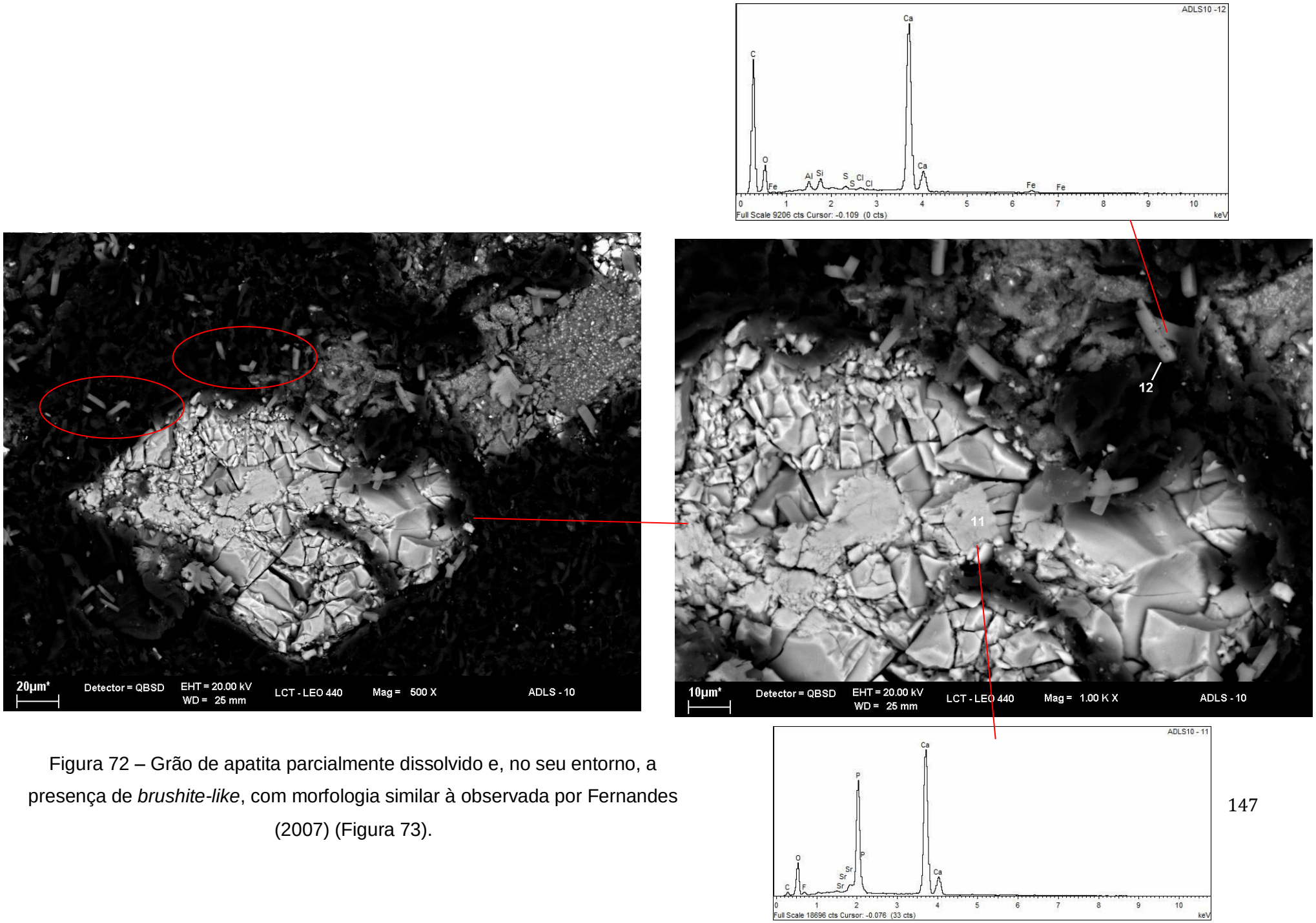


Figura 72 – Grão de apatita parcialmente dissolvido e, no seu entorno, a presença de *brushite-like*, com morfologia similar à observada por Fernandes (2007) (Figura 73).

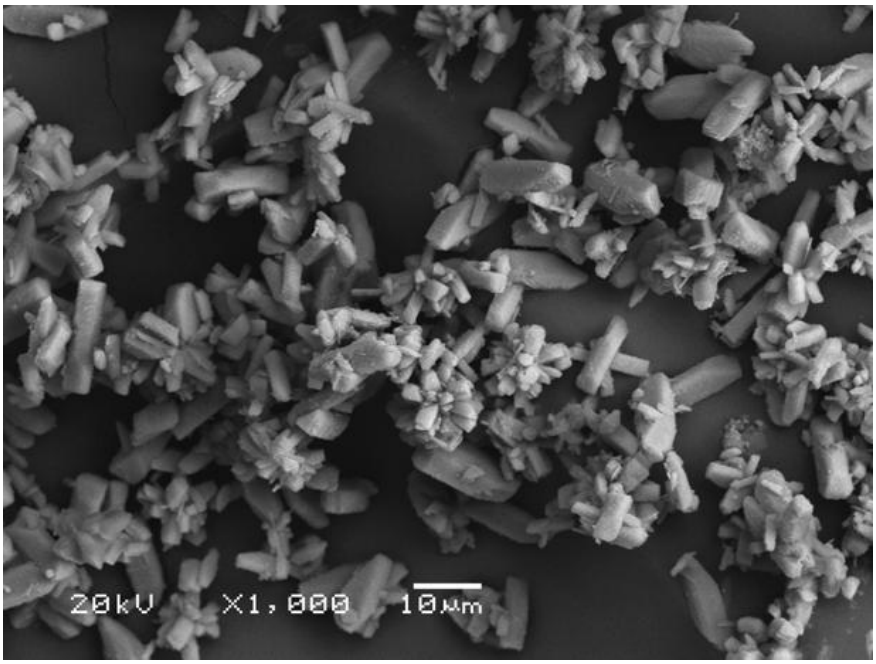


Figura 73 – Imagem de MEV de monetita obtida por precipitação em laboratório (Fernandes, 2007).

Fernandes (2007) classificou essa fase mineral como monetita ($CaHPO_4$), pois apresentaram uma morfologia bem definida, plana e em forma de blocos, característica da monetita. A partir da semelhança entre a monetita observada por Fernandes (2007) e a fase mineral precipitada presente nos produtos Humifert, podemos sugerir que, no caso dos compostos Humifert, a morfologia encontrada pode ser da brushita ($CaHPO_2.2H_2O$), já que este fosfato de cálcio é considerado por alguns autores uma monetita hidratada ou ainda, uma precursora da monetita (citar). A precipitação de brushita ou monetita nos compostos Humifert pode ser comandada não somente pelo tipo de ataque, que libera mais ou menos grupos funcionais, mas também pelo tempo de maturação.

A natureza da matéria orgânica também pode influenciar nas transformações e associações do P, já que foi observada uma maior incidência de precipitação de *brushite-like* nos compostos produzidos com lodo de esgoto simples (Figura ?). Apesar dos compostos que foram analisados ao MEV serem os que foram produzidos na segunda etapa (ADLC2 e ADLS2) acredita-se que esse tipo de precipitação seja uma tendência para os compostos Humifert (Amoros, 1987; Rouquet, 1989 e Bidegain, 1995), podendo precipitar mais ou menos *brushite-like* de acordo com o tipo de matéria orgânica utilizada na fabricação dos compostos.

4.2.7 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas em todas as amostras da primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2). Tanto a descrição das bandas e suas interpretações, bem como o conjunto de espectros serão apresentados em conjunto, com o objetivo de comparar os compostos e as mudanças que podem ter ocorrido nos grupos funcionais no decorrer do tempo de ataque no reator Humifert.

Os resultados obtidos para os compostos produzidos tanto na primeira quanto na segunda etapa (Figuras 74, 75, 76 e 77) foram similares e apresentaram bandas características tanto de materiais inorgânicos quanto orgânicos, além de regiões que podem apresentar dupla interpretação.

A região entre 3700 – 3400 cm^{-1} é característica de estiramento e deformações de ligações O – H, provenientes de hidroxilas livres de moléculas de água, grupos álcool e fenol, e aminas primárias de grupos alifáticos (Wilson, 1994; Silverstein & Webster, 2000; Stuart, 2004). Os picos em 3697 e 3620 cm^{-1} também podem ser provenientes da vibração do OH presente na caulinita (Alvarez *et al.* 2004), que também foi observada nos espectros de DRX. Essa região não apresentou modificações relacionadas ao tempo de exposição ao processo Humifert.

Um pequeno pico (2929 cm^{-1}) característico de grupos metil e metileno (CH_2 e CH_3), presentes no material orgânico, ocorre no comprimento de onda entre 2940 – 2840 cm^{-1}. Entretanto, no composto ADLS 10h e ADLC 12h esse pico apresenta um pequeno crescimento, além do deslocamento para 2924 cm^{-1}, e ainda o aparecimento do pico 2852 cm^{-1}, que estão relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos funcionais metil e metileno (CH_2 e CH_3) (Pognani *et al.* 2010).

Os espectros também apresentaram uma banda de absorção na região de 1630 – 1660 cm^{-1} característica de estiramento C=O de grupos amina, alifático, quinona, e/ou de bandas conjugadas de C=O de cetonas (Wilson, 1994).

A partir do composto de 2h, tanto para os compostos com lodo simples (ADLS1 e ADLS2) quanto para os fabricados com lodo compostado (ADLC1 e ADLC2), foi observado um pico a 1384 cm^{-1}. O mesmo pico foi também encontrado por Rouquet (1989), Passos (2005) e Silverol *et al.* (2007) em outros produtos Humifert. No entanto, esses autores só descreveram essa banda de absorção como um produto neoformado, sem caracterizá-lo com precisão. Levando-se em consideração que aparecimento desse pico ocorreu somente nos compostos que sofreram o ataque Humifert, e com base nos resultados obtidos pelas

outras técnicas analíticas, podemos sugerir que esse pico pode ser da fase *brushite-like*. Além disso, essa banda de absorção aumenta de intensidade à medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumentou, relacionado-se também com os resultados obtidos na solubilidade do P e no Fracionamento Seqüencial do P. Kumar & Wang (2001) também encontraram esse pico em brushita obtida em laboratório a partir dos reagentes $(NH_4)_2HPO_4$ e $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. Alvarez *et al. (*2004) também notaram a presença desse pico em brushita precipitada em associação com ácidos húmicos extraídos do solo. Ainda, durante o processo Humifert, de acordo com Bidegain *et al.* (2000), há a formação de $Ca(NO_3)_2$, o que reforça a hipótese de que os grupos funcionais liberados após o ataque Humifert, em condições favoráveis, podem se associar e formar novos compostos, sendo um deles a *brushite-like*.

A região entre 1200 – 900 cm^{-1} pode ser interpretada tanto para materiais orgânicos quanto para materiais inorgânicos. Willians (1994) relata que em materiais complexos, como compostos orgânicos e matéria orgânica, é normal ocorrer vibrações acopladas de mais de um grupo funcional na mesma região. Essa região pode ser característica de polissacarídeos (Silverstein & Webster, 2000; Fialho *et al.* 2010) presentes no lodo de esgoto, como também pode ser observada nos espectros do lodo de esgoto simples e do lodo compostado (item 4.1.2 deste capítulo). Entretanto, em experimentos realizados por Fialho *et al.* (2010) com o objetivo de caracterizar as mudanças na matéria orgânica promovidas pelo processo de compostagem, foi observado que a banda localizada na região 1200 – 900 cm^{-1} diminuiu de intensidade com o aumento do tempo de compostagem a que os materiais foram submetidos, o que não acontece no processo Humifert.

De acordo com Russel & Fraser (1994), Alvarez *et al. (*2004) e Fernandes (2007), as bandas de absorção presentes na região entre 1200 e 900 cm^{-1} (1113, 1038, 1010 e 913 cm^{-1}) também podem ser características de deformação assimétrica do grupo fosfato (PO_4^{3-}) ou ácido fítico ($C_6H_{18}O_{24}P_6$), que é um tipo de fósforo orgânico (He *et al.* 2007). Apesar de essa banda representar um grupo funcional presente na apatita, ela não apresentou modificações, como diminuição da intensidade, mesmo com as evidências de que houve consumo de apatita, como foi observado nos resultados de MEV e DRX. Podemos sugerir, a partir dessas informações, que pode ter havido contribuição tanto de grupos PO_4^{3-} da fase neoformada (*brushite-like*), bem como da fase orgânica (ácido fítico), que pode estar contribuindo para a manutenção da intensidade da banda, já que houve transformação das formas orgânicas de P, como foi observado nos resultados de Fracionamento Seqüencial do P.

Quando os espectros dos compostos Humifert são comparados ao espectro do lodo correspondente, observou-se que mesmo havendo vibrações acopladas, como sugerido por

Willians (1995), há um aumento na intensidade da banda entre 1200 e 900 cm^{-1} presente nos compostos Humifert, em comparação ao lodo correspondente. O aumento na intensidade dessa banda pode sugerir uma contribuição da vibração da ligação P – O também presente na *brushite-like.*

Wilson (1994), Russel & Fraser (1994) e Alvarez *et al. (*2004) ainda sugerem que a banda entre 1200 e 900 cm^{-1} também podem caracterizar vibrações nas ligações Si – O, que pode ocorrer nos argilominerais, como a caulinita, bem como quartzo e feldspato, também detectados por DRX. Adicionalmente, Silverstein & Webster (2000) caracterizam essa banda como vibrações nas ligações Si – O que também estão presentes em materiais orgânicos.

O pico em 797 cm^{-1} pode ser atribuído a deformação assimétrica do grupo HPO_4^{2-} (Alvarez *et al*. 2004; Fernandes, 2007). A banda de absorção entre 600 – 400 cm^{-1} pode ser característica do quartzo e argilominerais (Stuart, 2004), além dos hidróxidos de Fe (Wilson, 1994). O conjunto de picos em 601, 539 e 470 cm^{-1} também são caracterizados por Russel & Fraser (1994) e He *et al.* (2007) como vibrações de estiramento da ligação P – O – (H) do grupo HPO_4^{2-}.

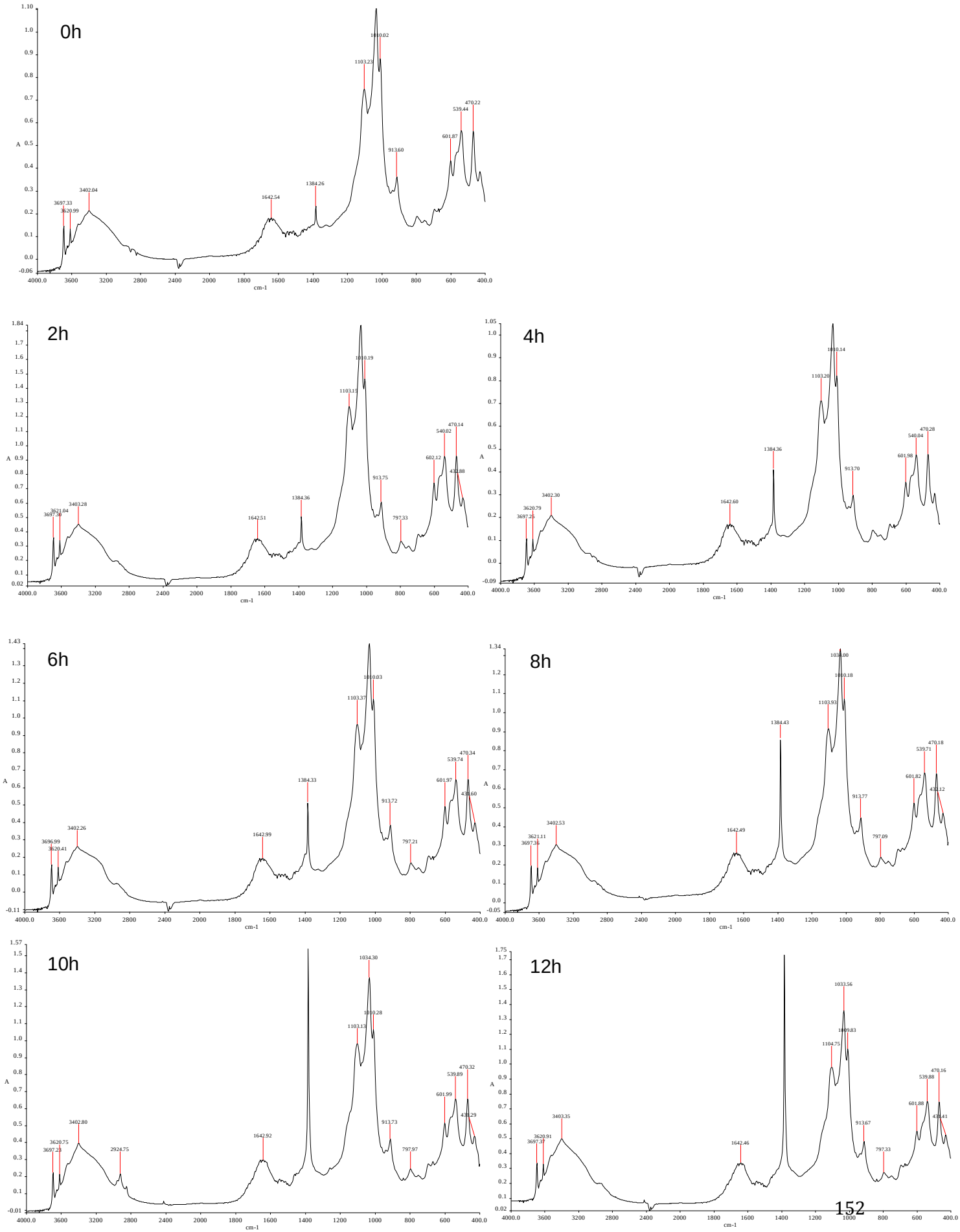


Figura 74 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLS1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

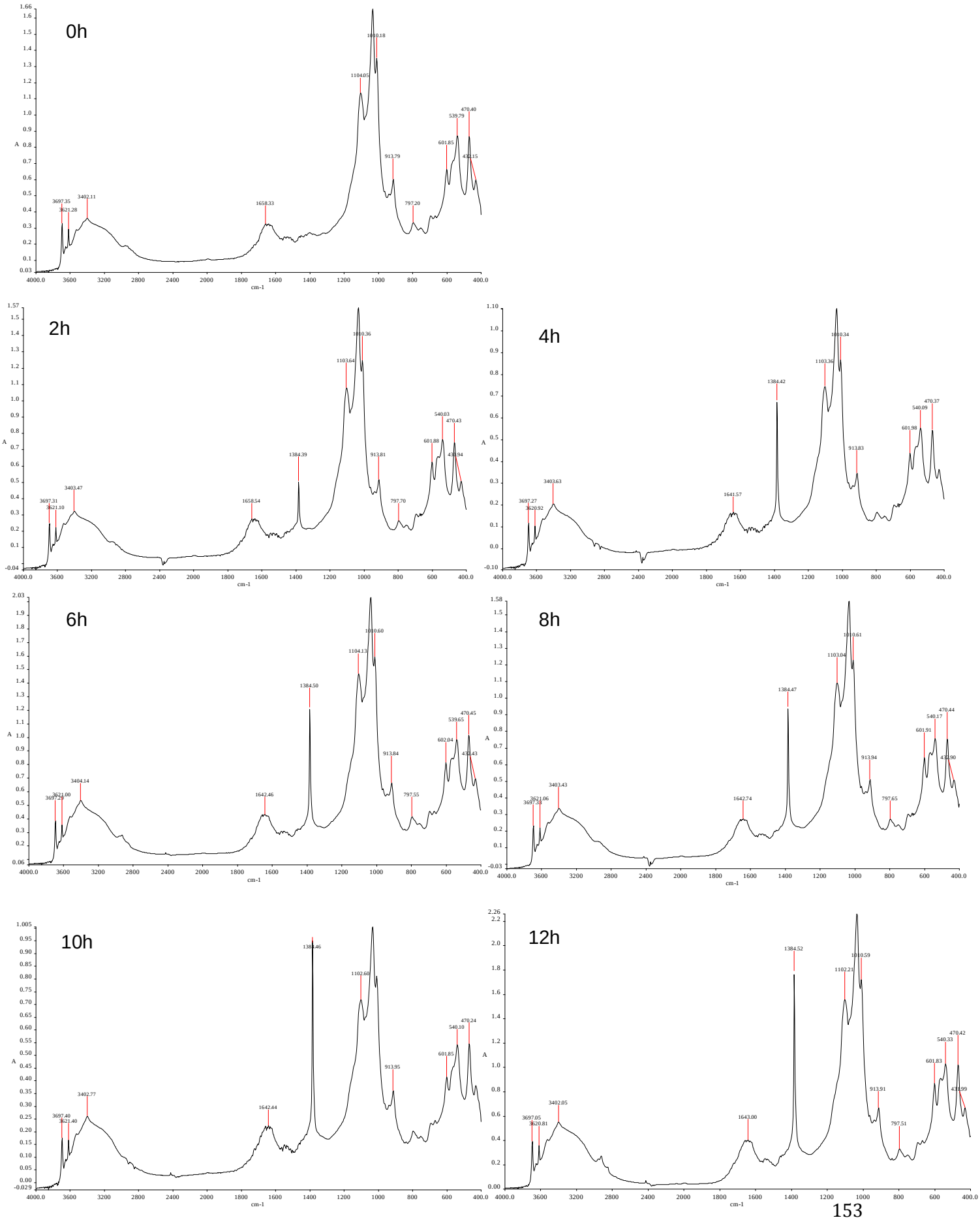
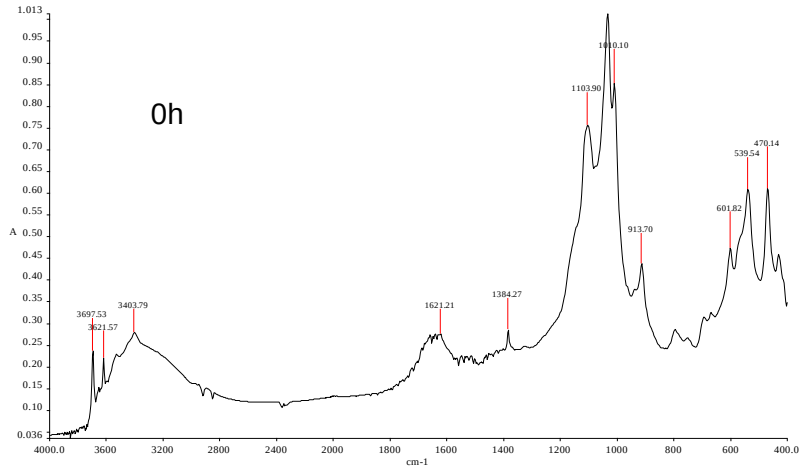
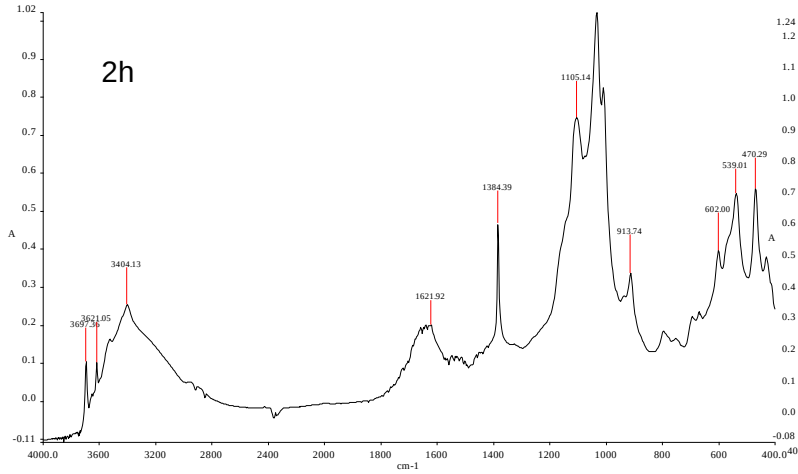
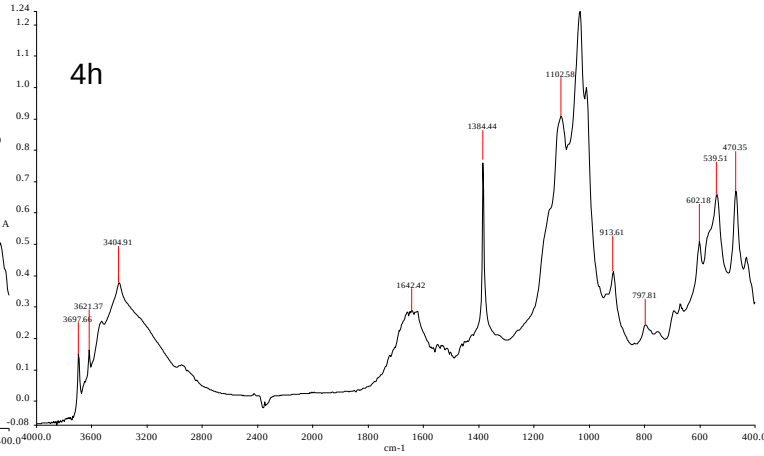
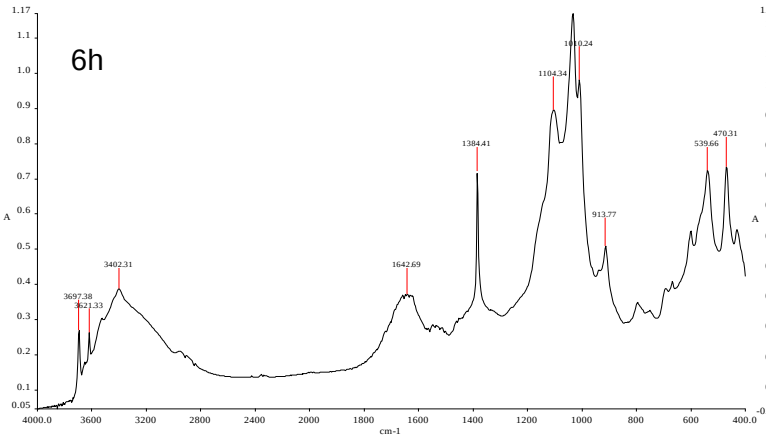


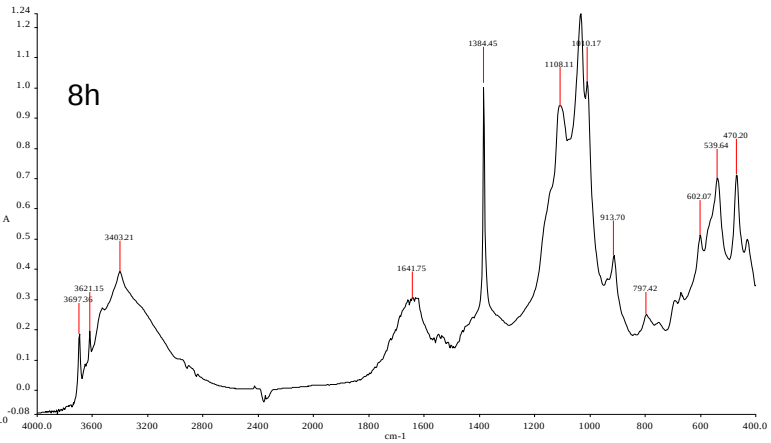
Figura 75 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLC1,mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

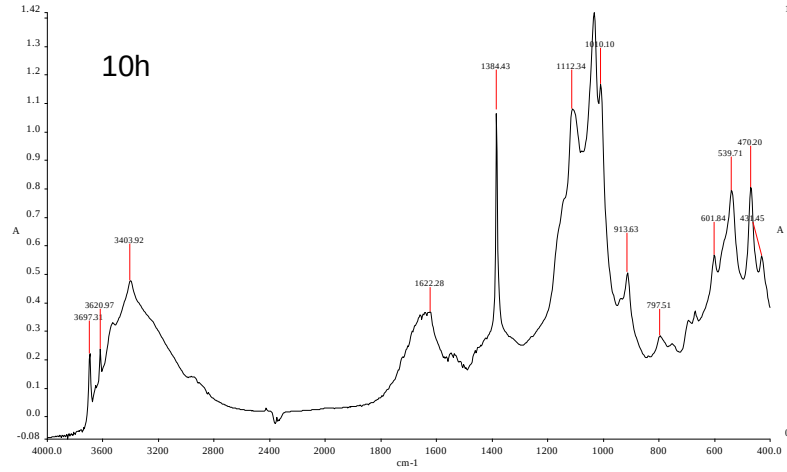












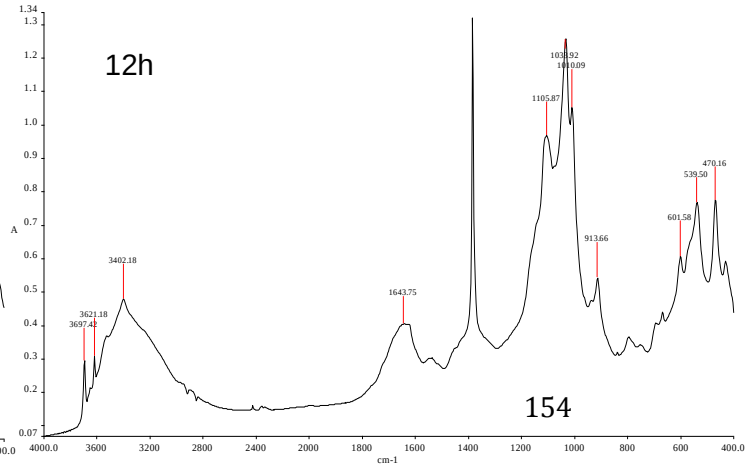


Figura 76 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLS2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

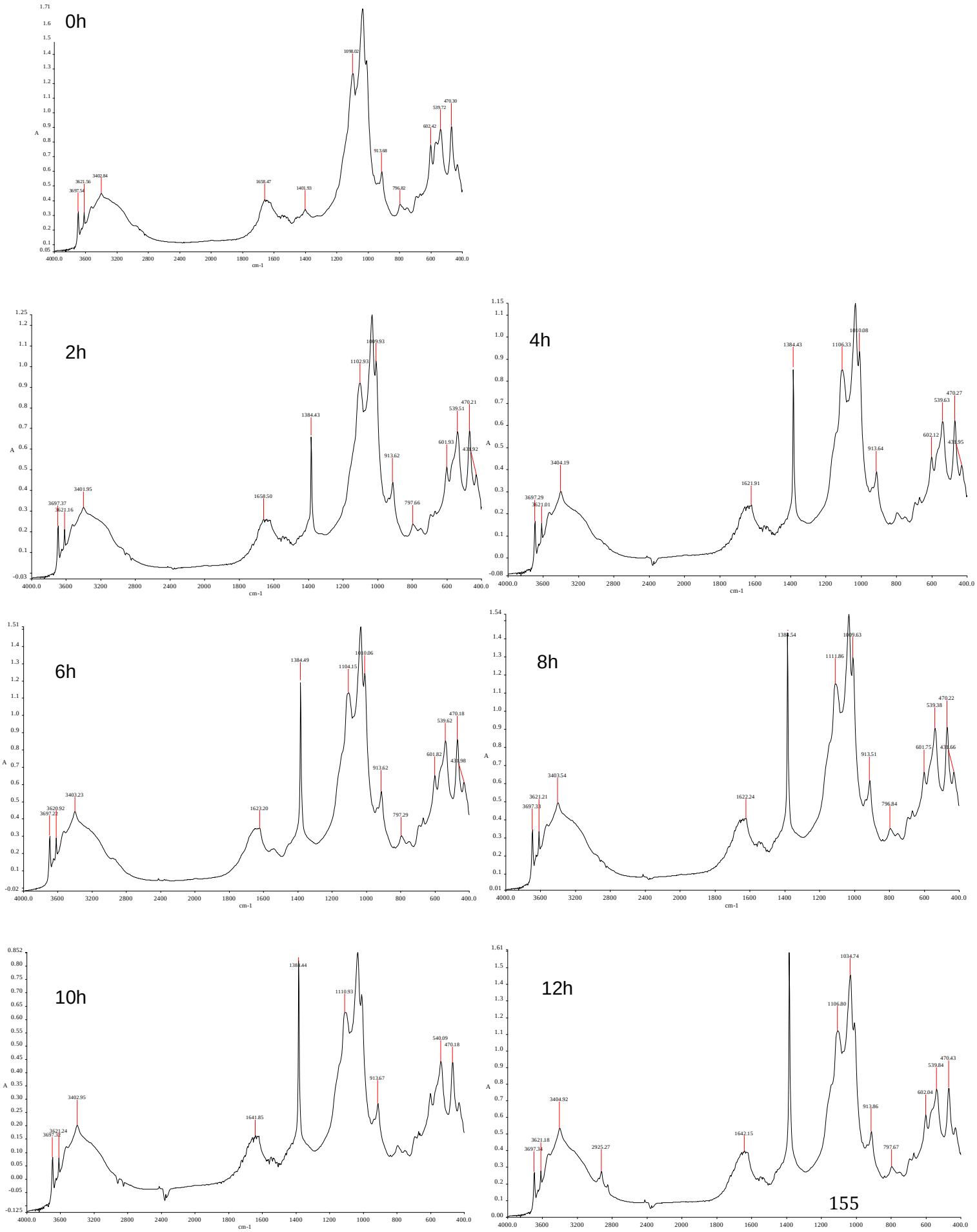


Figura 77 – Conjunto de espectros de FTIR dos compostos ADLC2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

4.2.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica foi realizada para os compostos obtidos na segunda etapa (ADLC2), nos tempos de 0, 6 e 12h, com o objetivo de avaliar a potencialidade da técnica na identificação e quantificação de radicais livres orgânicos do tipo semiquinona. A concentração desse tipo de radical é utilizada como um índice de humificação da matéria orgânica (Gonzalez-Perez *et al.* 2004) e essa informação pode auxiliar na compreensão das modificações promovidas pelo processo Humifert na matéria orgânica.

A determinação da concentração dos radicais livres orgânicos (RLO) nos compostos Humifert não foi possível. Além da ressonância dos RLO também foi observada outra linha de ressonância, que gerou uma interferência e se sobrepôs a linha de ressonância dos RLO. A Figura 78 mostra um exemplo de espectro típico de RPE, ilustrando a largura de linha (ΔH) e o fator g de um sinal de radical livre orgânico (RLO), enquanto que a Figura 79 representa um espectro obtido para o composto Humifert com tempo de exposição de 6h.

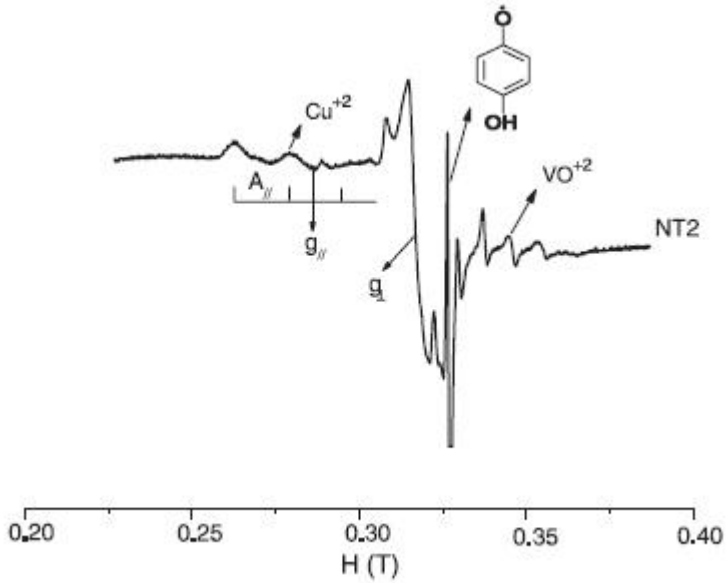


Figura 78 – Exemplo de um espectro de RPE de ácido húmico extraído de um solo (Gonzalez-Perez *et al.* 2004)

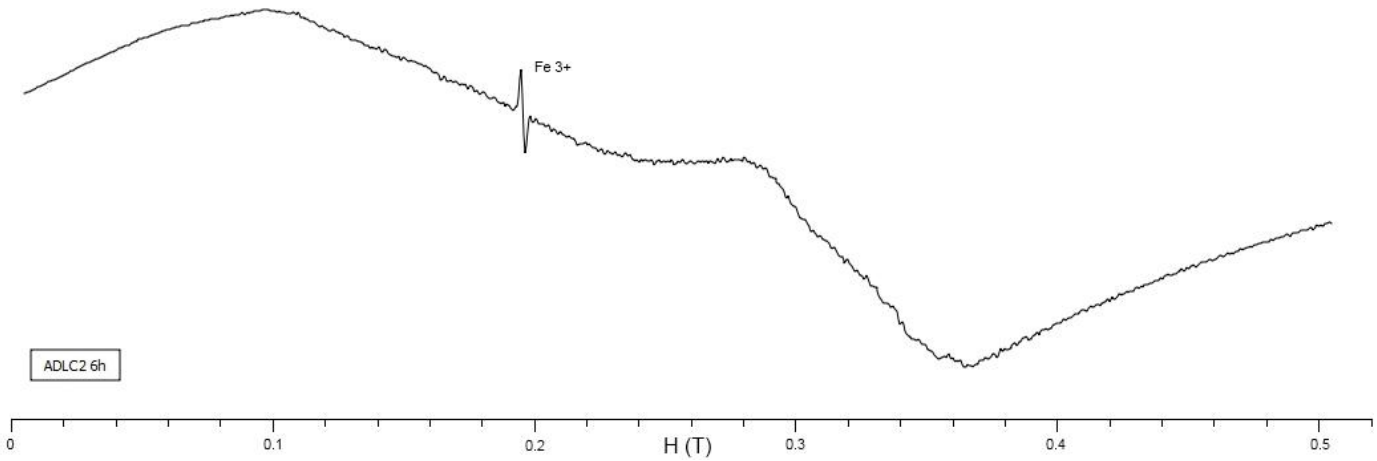


Figura 79 – Espectro de RPE obtido para o composto Humifert ADLC2 6h.

A interferência pode ser sido provocada pela presença de Fe, que está tanto na composição do lodo de esgoto quanto da rocha fosfática utilizados na fabricação dos compostos. O Fe, além de ocasionar uma deformação na linha de base do sinal dos RLO, aumenta a largura de linha (ΔH) do sinal. O mesmo problema foi detectado por Fialho (2007) ao analisar diversos materiais orgânicos submetidos a compostagem, cujos compostos que continham oxihidróxidos de Fe também apresentaram interferência, impedindo a visualização da ressonância dos RLO.

4.2.9 – Termogravimetria (TG)

A análise por Termogravimetria foi realizada para os mesmos compostos que foram submetidos à técnica de RPE (ADLC2, com tempos de 0, 6 e 12h), com o objetivo de obter a quantidade de material orgânico presente nos compostos Humifert associada à massa perdida no aquecimento, na ausência de outros compostos que pudessem ter o mesmo comportamento e avaliar a possibilidade da realização de Fracionamento da Matéria Orgânica. O Fracionamento da Matéria Orgânica tem como objetivo a obtenção de ácidos húmicos, fúlvicos e humina, e durante o processo de fracionamento o Fe é eliminado, o que resolveria o problema de interferência nas análises de RPE. Entretanto, como o fracionamento da matéria orgânica é um conjunto de procedimentos químicos demorado (cerca de 15 dias para a obtenção das frações), é necessário conhecer a quantidade de matéria

orgânica presente no material a ser fracionado para avaliar a viabilidade do processo e ainda, avaliar se será extraída uma quantidade suficiente de substâncias orgânicas para serem analisadas por outras técnicas analíticas. Adicionalmente, os resultados obtidos por análise elementar, especialmente a porcentagem de carbono, também podem contribuir nessa avaliação.

Os resultados obtidos (Figuras 79, 80 e 81) indicaram que os compostos Humifert não apresentam uma quantidade de material orgânico suficiente para que o fracionamento da matéria orgânica fosse realizado com sucesso (entre 32 e 38% de material orgânico), ou seja, não seria possível obter uma quantidade mínima de substâncias orgânicas que pudessem ser analisadas por outras técnicas analíticas. Os resultados apresentados pela análise elementar (item 4.2.2 deste capítulo) também corroboram com essa afirmação, enquanto a média de carbono (%C) encontrada nos compostos Humifert foi de aproximadamente 14,5%, enquanto que a média de %C adotada para diversos materiais é acima de 20% (citar autores)

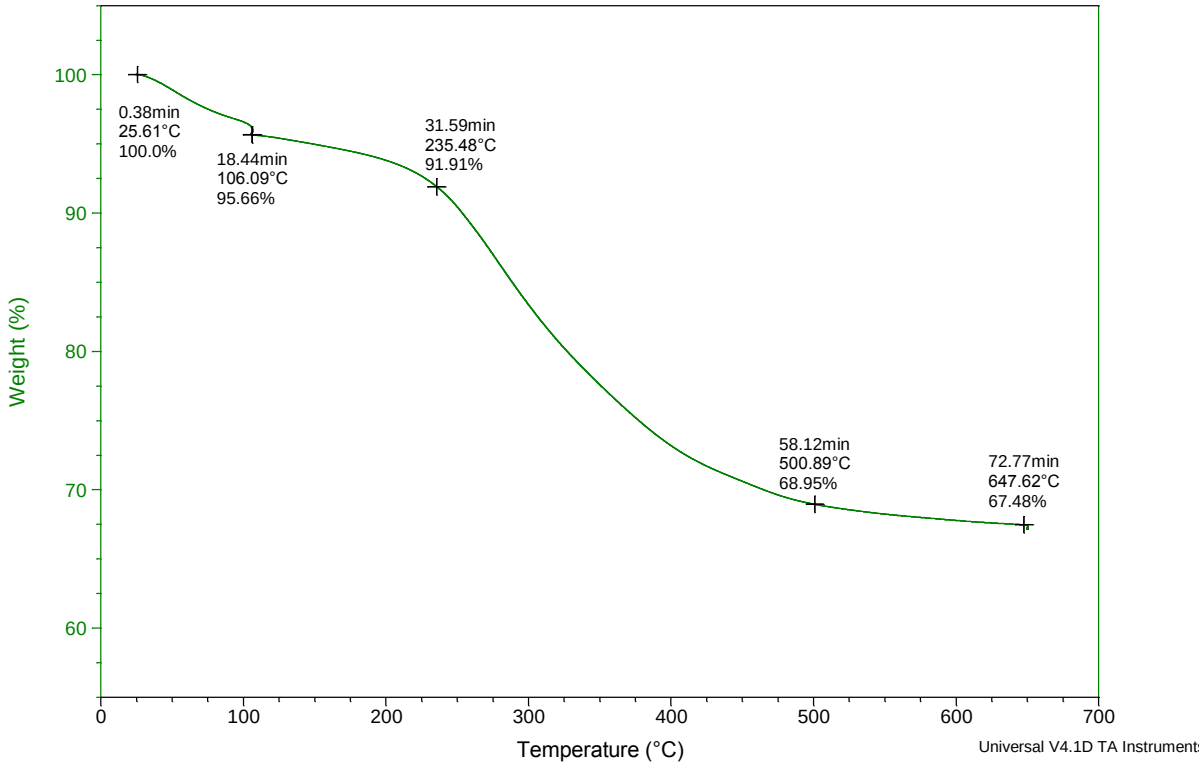


Figura 79 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 0h.

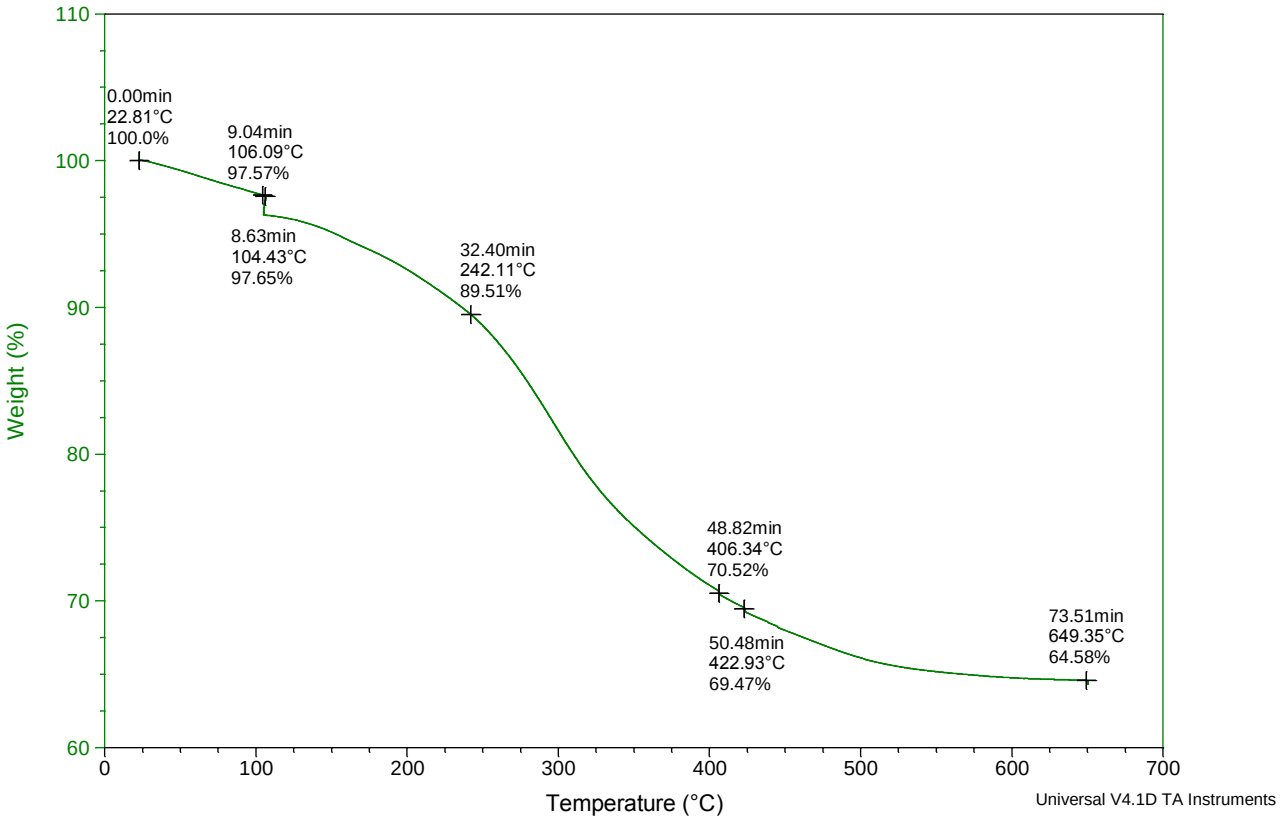


Figura 80 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 6h.

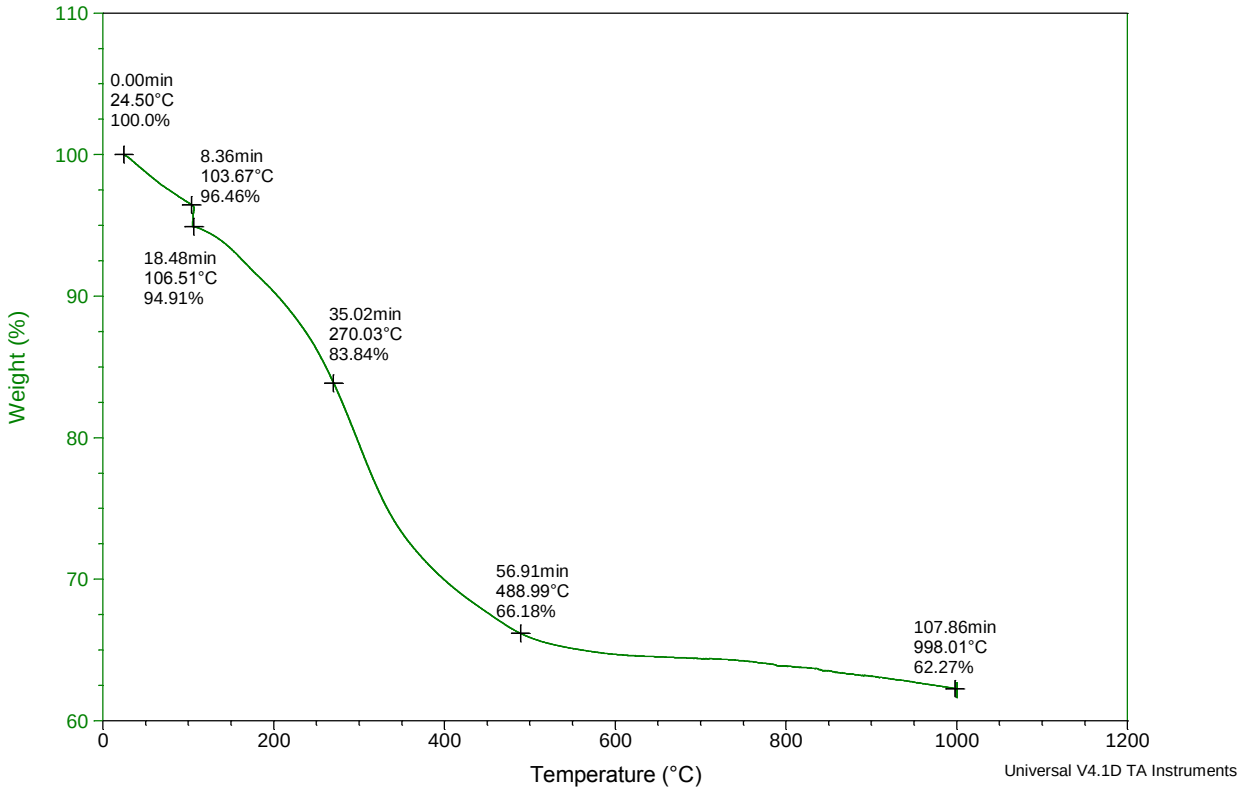


Figura 81 – Gráfico de Termogravimetria (TG) do composto ADLC 12h.

Os gráficos obtidos por TG mostraram, em todos os compostos analisados (ADLC2 0, 6 e 12h), dois eventos principais de perda de massa, sendo um a 106º C, referente à eliminação da água ainda adsorvida nos materiais que compõem o composto Humifert (rocha fosfática mais lodo de esgoto); e outra em valores de aproximadamente 235º C para ADLC 0h; 242º C para ADLC 6h e 270º C para ADLC 12h, que estaria relacionada a decomposição oxidativa da matéria orgânica presente nos compostos Humifert (Dell'Abate *et al.* 1998; Dell'Abate *et al.* 2000 e Barros *et al.* 2006). Os altos valores de perda de massa a partir do segundo evento são característicos de materiais como lodo de esgoto, pois este apresenta uma composição química mais lábil, ou seja, de mais fácil degradação (Barros *et al.* 2006 e Plante *et al*. 2009).

Os resultados obtidos pela TG para os compostos Humifert também mostraram que quanto maior o tempo de exposição ao processo, maior a perda de massa. Devido à degradação da matéria orgânica promovida pelo processo Humifert, ocorreu um aumento da labilidade da matéria orgânica que compõem os compostos, facilitando sua degradação durante o aquecimento durante a análise de TG. Essa constatação pode ser confirmada pelos resultados obtidos no Fracionamento Seqüencial do P (P orgânico), indicativos de que o processo Humifert foi capaz de transformar as fases orgânicas menos lábeis para formas mais lábeis. Além disso, Dell'Abate *et al.* (1998) comentam que compostos formados por materiais orgânicos mais lábeis geralmente atingem o máximo da reação até 650º C, o que também ocorreu nos compostos Humifert.

4.2.10 – Espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL)

As análises por FIL foram realizadas em todas as amostras da primeira (ADLS1 e ADLC1) e da segunda etapa (ADLS2 e ADLC2), entretanto, serão apresentados somente os compostos com tempo de exposição 0h, 6h e 12h de cada etapa (ADLS1, ADLC1, ADLS2 e ADLC2). A descrição e as interpretações dos espectros foram preliminares, já que não existe na literatura dados sobre a aplicação de FIL em compostos organo-minerais. Os espectros e as interpretações serão apresentados em conjunto, com o objetivo de comparar os compostos e as

mudanças que podem ter ocorrido nos grupos funcionais no decorrer do tempo de ataque no reator Humifert.

Para os compostos fabricados na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1), os resultados obtidos (Figuras 81 e 82) mostraram que do composto 0h para o composto com 12h de exposição houve pequenas variações de intensidade e de deslocamento. Os espectros para os compostos ADLS1 e ADLC1 apresentaram um pico em 450 nm e uma banda entre 525 e 550 nm, além de uma diminuição na intensidade a medida que o tempo de exposição ao processo Humifert aumenta, para ambos os compostos.

Os resultados obtidos para os compostos produzidos na segunda etapa (ADLS2 e ADLC2) (Figuras 83 e 84), ou seja, produzidos após as modificações no reator, mostraram um pico a 450nm, e uma banda, porém mais larga que a observada para os compostos ADLS1 e ADLC1, entre 525 e 575 nm.

Senesi *et al.* (2007) realizaram experimentos com a parte sólida e a parte líquida de lodo de esgoto, através da aplicação de diversas doses desses materiais no solo. Foram realizadas análises por FIL, com o objetivo de comparar os efeitos do uso da parte sólida e líquida do lodo de esgoto na alteração nas propriedades das substâncias húmicas presentes no solo. Os espectros obtidos por Senesi *et al.* (2007) também mostraram pequenas alterações quando foram comparados os diferentes tratamentos (doses) utilizados nos experimentos. Para Senesi *et al.* (2007) a pequena variação observada quando os espectros de diferentes tratamentos foram comparados pode ter sido um reflexo do efeito protetor exercido pelos argilominerais presentes no solo contra as alterações causadas pela aplicação do lodo de esgoto, formando complexos organo-minerais com as substâncias húmicas presentes, impedindo de as mesmas sofrerem modificações.

A explicação dada por Senesi et al. (2007) pode ser aplicada aos compostos Humifert, pois também foi observado uma pequena variação entre os espectros. Durante o processo Humifert pode ser formado *humic-like substances* que, ao se associarem com a fase inorgânica presente (PO_4^{3-}), formaria uma nova fase organo-mineral (*brushite-like*), impedindo que as modificações provocadas na matéria orgânica, como o grau de humificação, se houver, possam ser observadas adequadamente, já que a nova fase mineral também atuaria como uma proteção. Além disso, o aumento na banda entre 525 e 575nm observada nos compostos

ADLS2 e ADLC2, quando comparados com ADLS1 e ADLC1 sugere que as modificações realizadas no reator promoveram algum tipo de mudanças nas reações Humifert, refletindo nos espectros de FIL.

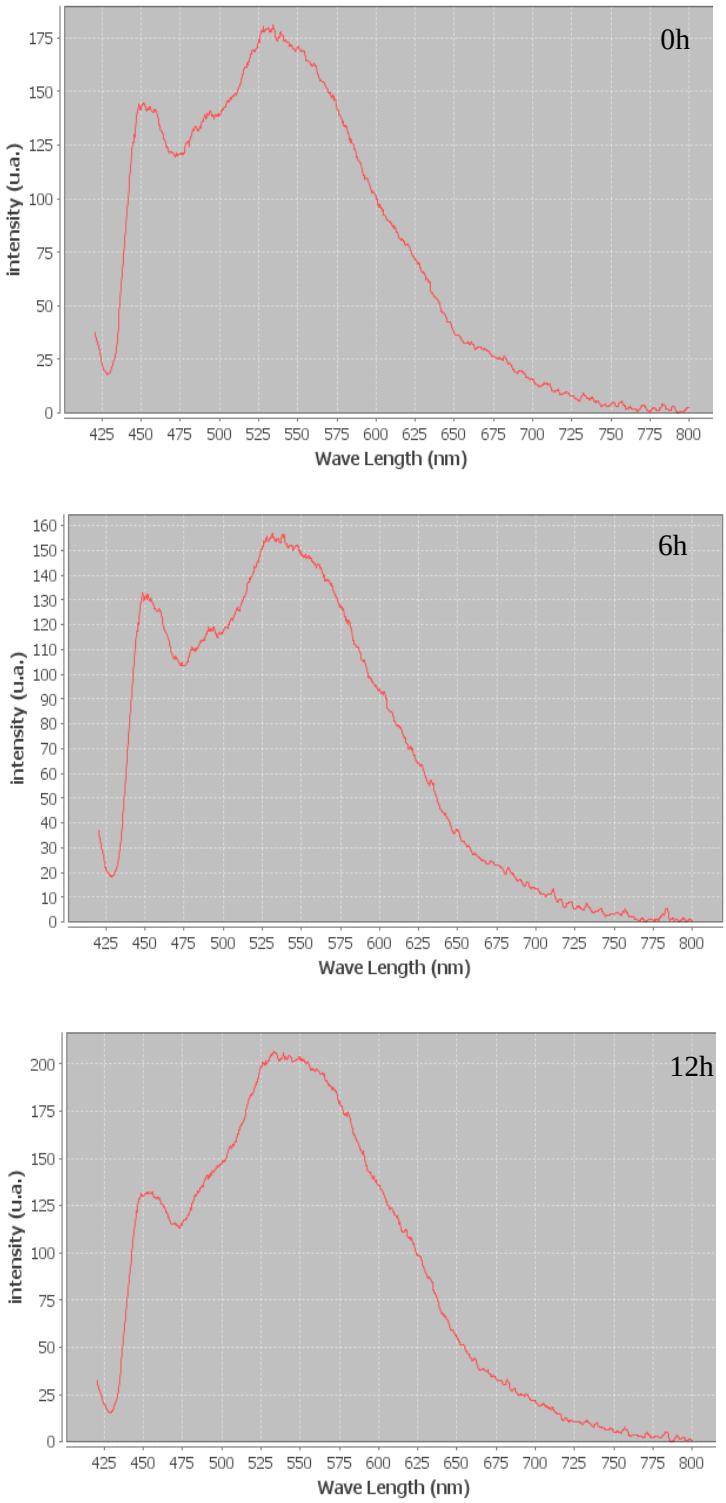


Figura 81 – Espectros de FIL dos compostos ADLS1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

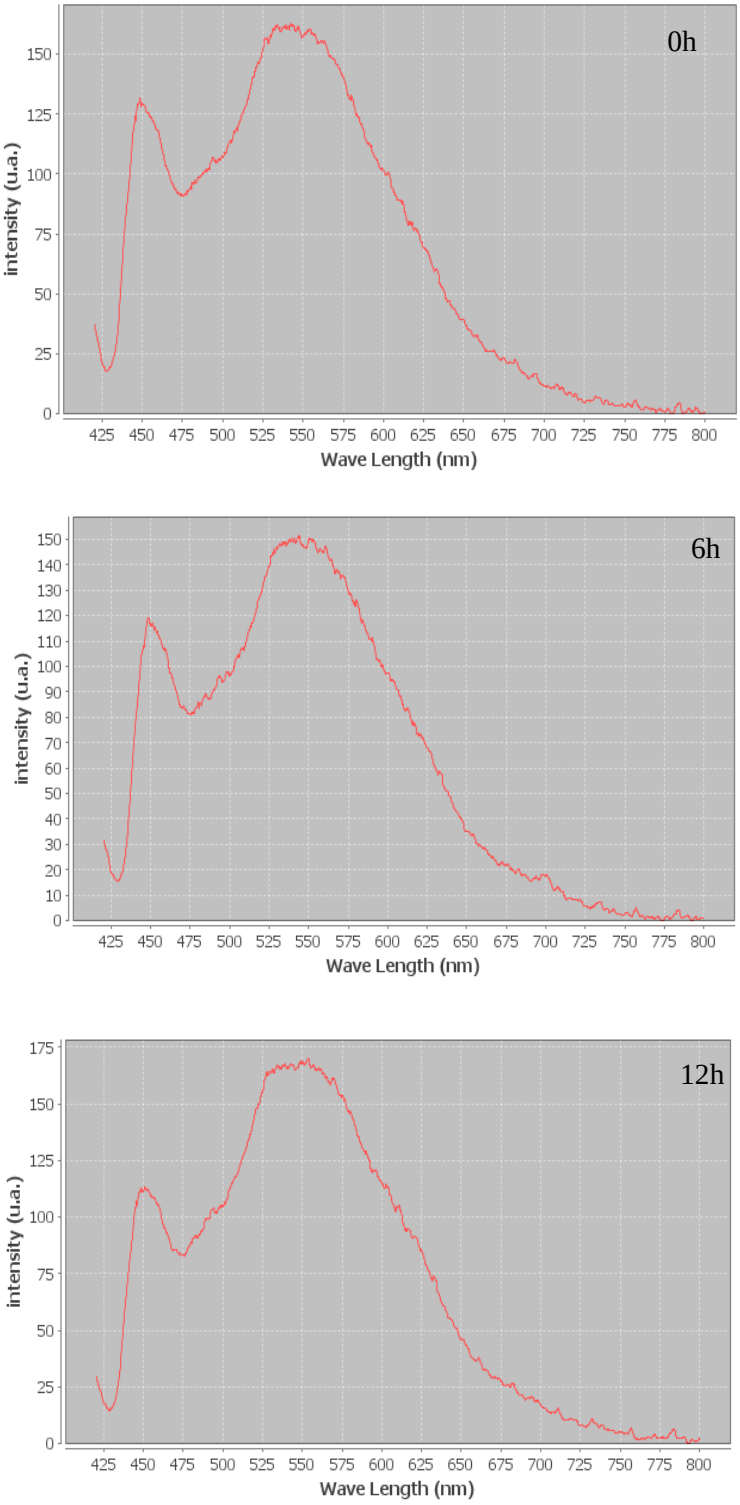


Figura 82 – Espectros de FIL dos compostos ADLC1, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

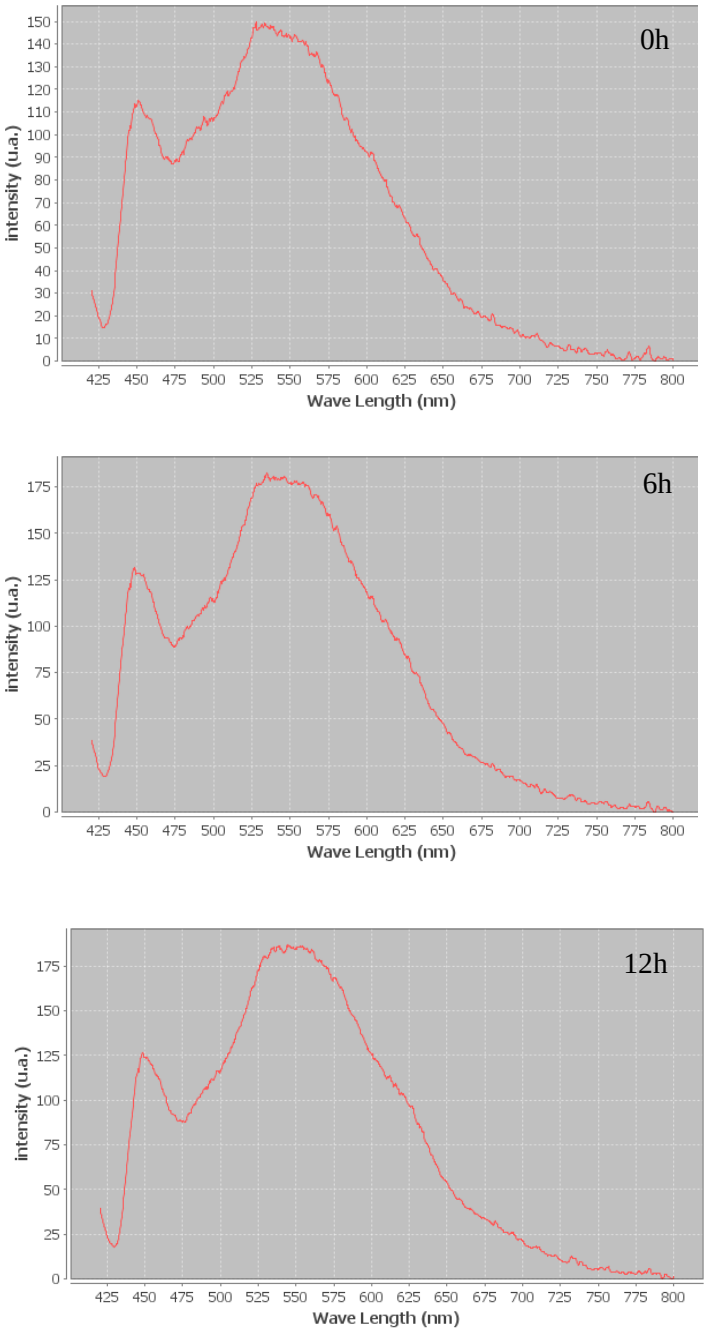


Figura 83 – Espectros de FIL dos compostos ADLS2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo Humifert

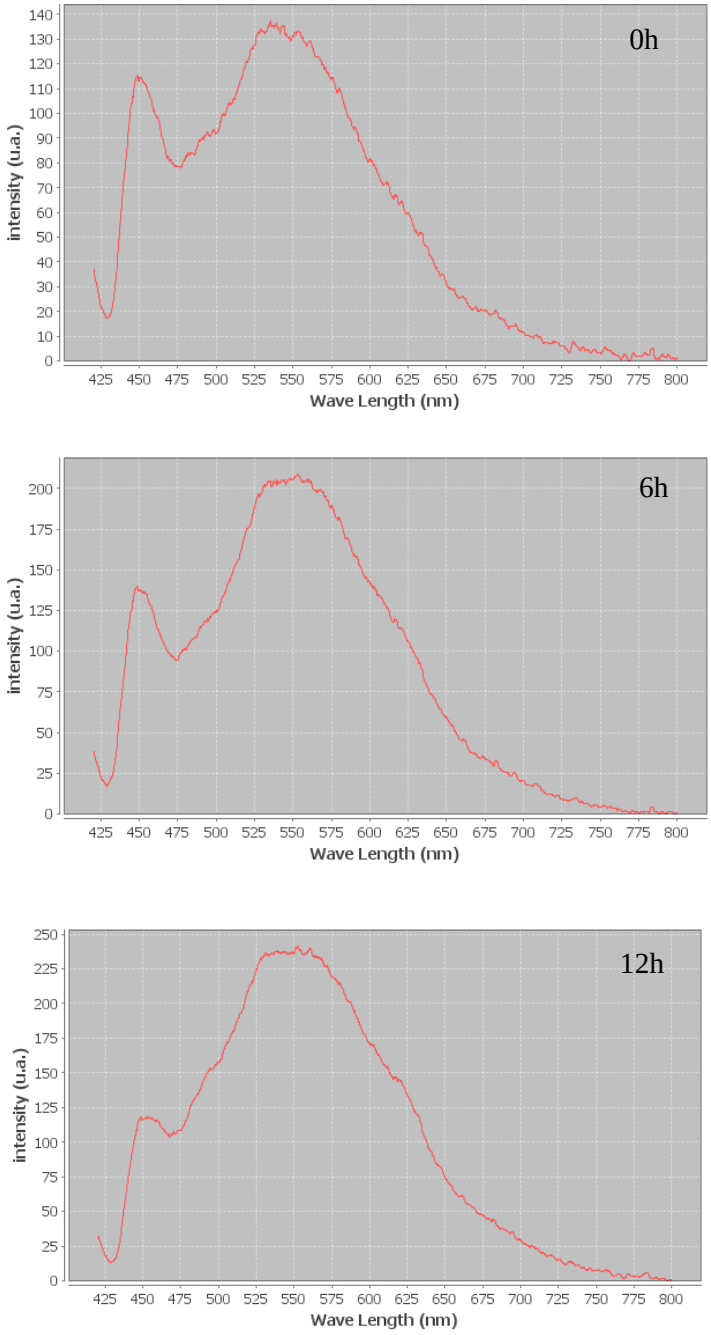


Figura 84 – Espectros de FIL dos compostos ADLC2, mostrando o comportamento das bandas de acordo com o tempo de exposição ao processo

4.3 – Integração dos resultados

Com a aplicação de diferentes técnicas analíticas na caracterização dos compostos Humifert, foi possível realizar um significativo avanço com relação à compreensão das transformações ocorridas com a matéria orgânica e a rocha fosfática durante e após o ataque Humifert. Além disso, foi possível perceber que as mudanças realizadas no reator Humifert promoveram importantes e diferentes modificações nos compostos, quando comparados com os compostos produzidos na primeira etapa. Os resultados da avaliação do pH indicaram que durante o processo Humifert ocorre a acidificação do meio, o que pode ser considerado normal, já que o ataque no reator, além de ser promovido pelo ácido nítrico "nascente" (Sternicha, 1988), promove a formação de ácidos orgânicos, pelas reações envolvendo a matéria orgânica. Esse conjunto de ácidos formados diminuem o pH do meio e refletem no pH do composto; além disso, sua presença intensifica o processo de degradação da matéria orgânica e de solubilização da rocha fosfática. Apesar dos resultados de pH obtidos apresentarem o mesmo comportamento que os resultados observados em materiais orgânicos submetidos a compostagem, provavelmente a degradação da matéria orgânica promovida pelo processo Humifert é mais intensa que a degradação observada nos materiais que sofreram compostagem, já que após o ataque foi possível precipitar *brushite-like*, provavelmente a partir dos complexos humato – fosfato formados durante o período de maturação.

A Análise Elementar é uma técnica muito utilizada para avaliar a quantidade de carbono, nitrogênio e hidrogênio presente em materiais orgânicos, cujos resultados são utilizados, com o auxílio de outras técnicas, no cálculo aproximado da fórmula química de substâncias orgânicas e *humic-like substances*. Para os compostos Humifert, os resultados obtidos indicaram um comportamento similar ao observado em materiais submetidos a compostagem, ou seja, redução do carbono e do hidrogênio e aumento do nitrogênio.

Com as informações obtidas somente por Análise Elementar, sem outras técnicas complementares, como fracionamento da matéria orgânica e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C, não é possível determinar uma fórmula química exata dos possíveis compostos orgânicos e *humic-like substances* que podem ter sido

formados durante o processo Humifert. Entretanto, é possível sugerir que devido a precipitação de *brushite-like*, provavelmente essas *humic-like substances* podem estar "ancoradas" no grupo PO_4^{3-}, formando os complexos humato – fosfato que posteriormente podem ter dado origem a *brushite-like*.

Apesar dos resultados obtidos pela Análise Elementar serem similares aos observados para materiais compostados, os resultados de FTIR divergem dessa verificação, já que nos espectros obtidos para os compostos Humifert não foram observadas bandas características de ácidos carboxílicos, enquanto em materiais compostados essas bandas estão presentes. Essa informação pode indicar que a degradação da matéria orgânica realizada pelo processo Humifert pode ser diferente da observada em materiais submetidos a compostagem, ou seja, pode propiciar o aparecimento de outros grupos funcionais. Além disso, a degradação também pode ser mais intensa, destruindo grupos funcionais que em processos naturais podem permanecem preservados, devido à natureza dos ácidos de cada processo (Humifert e compostagem).

O fracionamento seqüencial do P apresentou resultados muito interessantes, mostrando que essa técnica contribuiu na compreensão das transformações que podem ocorrer com o P.

Com relação ao P inorgânico (Pi), os dados obtidos indicaram que as transformações das frações presentes nos compostos estão relacionadas ao tempo de exposição ao processo Humifert, ou seja, quanto maior foi o tempo de reação, mais intensa foi a passagem do P presente nas frações mais insolúveis, como HCl – Pi e NaOH – Pi, ou seja, na rocha fosfática, para as frações mais solúveis, como $NaHCO_3$ – Pi, membrana – Pi e H_2O – Pi, ou seja, nos produtos Humifert neoformados. A transformação do P de uma fase menos solúvel para outra fase mais solúvel também foi notada nos resultados de solubilidade do P, MEV, DRX e FTIR, reforçando que a técnica de fracionamento seqüencial do P pode contribuir no entendimento das transformações que ocorrem durante e após o processo Humifert.

Para o P orgânico (Po), os resultados obtidos mostraram uma significativa transformação do Po presente em formas menos lábeis (NaOH - Po) para formas mais lábeis (H_2O – Po). Esses resultados sugerem que pode ter havido uma importante degradação da matéria orgânica, e ainda a associação do P liberado da fase inorgânica para a fase orgânica, possibilitando a formação também de outras

fases inorgânicas, como *brushite-like*, bem como outras possíveis fases não identificadas. Apesar das informações obtidas pelo fracionamento seqüencial, é necessária a utilização de técnicas mais refinadas, como a Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P, para identificar com mais exatidão as fases neoformadas, especialmente o grau de associação entre o PO_4^{3-} e as *humic-like substances* e os possíveis complexos humato – fosfato que podem ser formados durante e após o processo Humifert.

Os resultados obtidos através da análise de solubilidade do P mostraram que as modificações realizadas no reator Humifert refletiram em importantes mudanças na solubilidade dos compostos. Os compostos obtidos na segunda etapa de produção (ADLS2 e ADLC2), ou seja, após as modificações, apresentaram maiores valores de solubilidade em água e em ácido cítrico 2%, e valores menores para citrato neutro de amônio (CNA), quando comparados com os compostos produzidos na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1). Esses resultados sugerem que o ataque pode ter sido mais eficiente após as modificações, devido à maior estabilidade do fluxo de O_2, que aumentou o rendimento das reações e, conseqüentemente, intensificou o ataque da mistura.

O aumento da solubilidade em ácido cítrico 2% também pode ser indicativo do tipo de fase neoformada após o ataque Humifert, já que ocorre a formação de *brushite-like* ($CaHPO_4.2H_2O$), que pode ser considerada um similar hidratado da monetita ($CaHPO_4$), que é mais solúvel nesse extrator (Sternicha, 1988). A partir desses resultados, podemos sugerir que o ataque promovido pelo processo Humifert se aproxima do ataque parcial proposto por Sternicha (1988), pois forma a brushite-like.

O período de maturação de sete dias a que os compostos Humifert foram submetidos resultou em um aumento de solubilidade para alguns compostos, enquanto outros tiveram uma diminuição. O comportamento irregular pode sugerir que, após a disponibilização de grupos funcionais do material orgânico e da rocha fosfática pelo ataque ácido, podem ocorrer outras transformações e associações que podem conferir menor ou maior solubilidade, de acordo com o tempo de ataque e com o tempo de maturação. Podemos sugerir, portanto, que o período de maturação pode ser considerado um período importante para a precipitação das fases neoformadas, como a *brushite-like.*

A análise conjunta dos resultados de Difração de raios X (DRX), em que foram observados pelo menos 3 dos 5 picos sugeridos para a brushita nos compostos Humifert, sugerindo que a fase neoformada pode ser cristalina ou pouco cristalizada, mas o suficiente para ser detectada pela técnica; da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), em que foi possível observar a morfologia dos grãos de apatita, da matéria orgânica e da fase neoformada, além de suas composições químicas através de análises microlocalizadas; e da Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), em que foi observado um pico a 1384 cm^{-1} que só aparece nos produtos Humifert, indicando o aparecimento de um novo grupo funcional que não estava presente na mistura inicial (0h), permitiu indicar que existe uma fase neoformada.

Para a formação da *brushite-like*, bem como de outras fases envolvendo a integração entre substâncias orgânicas e P (complexo humato – fosfato), Alvarez *et al.* (2004) e Riggle & Von Wandruszka (2007) comentam que é necessária a presença de substâncias orgânicas. Essa informação sugere que, durante o processo Humifert, pode ocorrer a formação de *humic-like substances*, e que essas substâncias podem ser as responsáveis pela formação de complexos humato – fosfato.

As técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Fluorescência Induzida a Laser (FIL) foram utilizadas de modo exploratório, para avaliar a potencialidade do uso dessas técnicas em compostos organo-minerais submetidos ao processo Humifert. No caso da RPE, devido à presença de Fe na mistura, proveniente tanto da rocha fosfática quanto do lodo de esgoto, na forma de oxihidróxidos de Fe, não foi possível obter espectros sem a interferência desse elemento. Para os resultados obtidos pela FIL foi possível somente uma análise preliminar. Devido à ausência de trabalhos sobre materiais similares aos compostos Humifert, a interpretação bem embasada dos espectros ficou comprometida.

Todos os resultados obtidos mostraram, de alguma forma, que houve transformações significativas dos compostos Humifert, quando estes foram comparados com a mistura inicial (0h). A matéria orgânica pode ser considerada a chave de todo o processo, pois, dependendo do tempo de exposição ao ataque Humifert, pode-se obter diferentes graus de degradação da matéria orgânica,

liberando diferentes grupos funcionais, que podem, juntamente com a fase mineral, formar fases organo minerais mais ou menos solúveis.

A solubilidade das fases neoformadas é uma informação importante do ponto de vista agronômico, pois a presença de fases mais solúveis que a apatita inicial, mas menos solúveis que um fertilizante químico tradicional, além de oferecer um aporte importante de matéria orgânica, seria de grande relevância do ponto de vista econômico e ambiental.

A possibilidade da matéria orgânica de comandar todo o processo reforça a importância tanto da compreensão do que realmente acontece com o material orgânico quando é atacado pelo ácido nítrico, como também a natureza e a composição da matéria orgânica, que influenciará no grau de degradação e ainda no tipo de *humic-like substances* que podem ser formadas. Dependendo do tipo de *humic-like substances* formadas, estas poderão influenciar na formação dos complexos humato – fosfato, que posteriormente, dependendo do tempo e das condições de maturação, podem precipitar em diversas fases, mais ou menos solúveis, como precipitou a *brushite-like*.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou como objetivos a (1) fabricação de compostos Humifert antes (ADLS1 e ADLC1) e depois (ADLS2 e ADLC2) das modificações no reator original utilizado desde 2003 no Brasil, a partir do minério fosfático de Angico dos Dias e de dois tipos de biossólido, para avaliar se as modificações realizadas no reator promoveram melhoria nos resultados e a (2) caracterização das transformações químicas, mineralógicas e espectroscópicas dos compostos produzidos antes e depois das modificações, através da utilização de diversas técnicas analíticas.

As alterações realizadas no reator indicaram uma significativa mudança no comportamento dos compostos, que se refletiram nos resultados de solubilidade do P. A maior solubilidade dos compostos produzidos na segunda etapa (ADLS 2 e ADLC2) em ácido cítrico, enquanto os compostos fabricados na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1) apresentaram maior solubilidade em citrato neutro de amônio (CNA), sugerem que as mudanças realizadas no equipamento promoveram um ataque mais intenso na mistura, resultando em compostos com maior solubilidade, o que pode ter influenciado na precipitação de *brushite-like*.

Na caracterização química, o pH e a Análise Elementar indicaram algumas similaridades quando os compostos Humifert foram comparados com materiais orgânicos que foram submetidos a compostagem tradicional. Entretanto, esses resultados divergem dos dados obtidos por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), onde não foram observadas bandas características de materiais compostados. Isso demonstra a complexidade na caracterização dos compostos Humifert, que pode ser justificado pela instabilidade na produção dos óxidos de nitrogênio, o que ocasiona um diferente ataque a cada composto, dificultando as comparações.

Os resultados obtidos no Fracionamento Seqüencial do P e na solubilidade do P em água, ácido cítrico e citrato neutro de amônio (CNA) mostraram que o aumento da solubilidade esteve relacionado ao tempo de exposição ao processo Humifert, ou seja, quanto maior foi o tempo de reação, maior foi a solubilidade. No entanto, os resultados não apresentaram uma evolução continua da solubilidade, sugerindo que, além do ataque não ser igual devido a instabilidade do reator, gerando diferentes ataques e conseqüentemente diferentes produtos, a natureza da

matéria orgânica também pode ter influenciado no processo. O lodo de esgoto é um material extremamente heterogêneo, sujeito a variação diária na sua composição, o que também pode ter influenciado nos diferentes comportamentos dos compostos.

Na caracterização mineralógica, as análises por DRX dos produtos Humifert indicaram a presença de picos que podem pertencer a brushita (7.57, 4.24, 3.05, 2.92 e 2.62 Å), além da diminuição de intensidade dos picos da apatita. Esses resultados sugerem que houve o consumo de apatita e a transformação do P disponibilizado em outra fase mineral.

As observações ao MEV mostraram grãos de apatita com feições de dissolução, que podem ter sido promovidas pelo ataque ácido do processo Humifert, o que pode ter favorecido a liberação do P para as outras fases. Além disso, as análises microlocalizadas feitas por EDS mostraram que os aglomerados de matéria orgânica apresentam uma composição química variada, com a presença de P e outros elementos como C, Al, Fe, Mn, etc. Ainda, foi possível observar a presença de uma fase neoformada nos produtos Humifert, confirmando os resultados obtidos pela DRX. A fase neoformada apresentou uma morfologia similar à observada por Fernandes (2007), que caracterizou monetita precipitada em laboratório por MEV. Levando-se em consideração que a brushita ($CaHPO_4.2H_2O$) pode ser uma monetita ($CaHPO_4$) hidratada, podemos sugerir que o material precipitado nos produtos Humifert pode ser *brushite-like*.

Na caracterização espectroscópica, os espectros obtidos por FTIR indicaram a presença de uma fase neoformada, que pode ter dado origem ao pico 1384 cm^{-1}, que só aparece nos produtos Humifert. Além disso, a região de absorção entre 1200 – 900 cm^{-1}, que também pode ser caracterizada como a região de absorção do PO_4^{3-}, não mostrou diminuição da intensidade quando foram comparados o composto inicial (0h) com os produtos Humifert. Isso pode sugerir que houve contribuição de outros grupos funcionais para manter essa banda, como a fase neoformada (*brushite-like*), bem como os complexos humato – fosfato (P orgânico) formados durante e/ou após o processo Humifert, no período de maturação.

As técnicas de RPE, FIL e TG foram utilizadas de modo exploratório, para avaliar a potencialidade do uso dessas técnicas em compostos organo-minerais submetidos ao processo Humifert. Entretanto, devido a problemas tanto dos materiais que compunham o composto (presença de Fe) quanto à ausência de

trabalhos sobre materiais similares aos compostos Humifert, a interpretação bem embasada dos espectros ficou comprometida. Contudo, com a criação de compostos “padrão” e calibração das técnicas, será possível extrair ao máximo todas as informações que essas técnicas podem oferecer.

O conjunto de resultados obtidos mostrou um significativo avanço na compreensão dos compostos Humifert, pois foi possível identificar com mais precisão a existência de uma fase neoformada, o que não foi possível nos trabalhos anteriores (Oba, 2000; Passos, 2005; Toledo *et al.* 2005; Silverol, 2006; Silverol *et al.* 2007).

Além disso, ficou ainda mais claro o papel-chave da matéria orgânica no processo Humifert, já que a degradação promovida pelo ataque ácido pode formar *humic-like substances*, que se associam ao grupo fosfato liberado tanto da matéria orgânica (P orgânico) quanto pela apatita, originando os complexos humato – fosfato, que podem ser os precursores da *brushite-like*.

As dificuldades encontradas na caracterização dos compostos devem-se a própria complexidade da matéria orgânica e das reações entre sua própria fase orgânica e a fase mineral (rocha fosfática) presente no composto. O lodo de esgoto apresenta uma composição química muito variada, além das variações composicionais devido ao local de origem. Assim, devido às variabilidades do próprio reator, além da heterogeneidade da rocha fosfática e da matéria orgânica, avaliamos que o lodo de esgoto não é o material mais adequado quando ainda não existe total conhecimento das reações envolvidas e das interações entre o ácido da reação, matéria orgânica e rocha fosfática. Isso pode ter impedido um maior avanço na caracterização dos compostos, pois não se conseguiu criar um padrão de possíveis reações entre matéria orgânica e rocha fosfática, e conseqüentemente das fases que podem se formar.

Portanto, apesar das dificuldades encontradas e dos resultados ainda não conclusivos, podemos destacar que o processo Humifert de fabricação de fertilizantes fosfatados pode ser um método muito eficiente de obtenção de fertilizantes alternativos. O ataque ácido promovido pelo processo foi capaz de promover a liberação do P presente na apatita para se associar a outras fases, e tornar-se mais solúvel; ainda, o processo realiza uma importante degradação da matéria orgânica, possibilitando a formação de *humic-like substances* e assim

formar complexos humato – fosfato, que podem ser muito interessantes do ponto de vista agronômico.

Finalmente, devemos destacar que todos os problemas encontrados no desenvolvimento desse trabalho relacionam-se a pontos que devem ser aprofundados em pesquisas futuras, com o objetivo de (1) entender o que de fato acontece com a matéria orgânica durante o processo Humifert, utilizando um material orgânico com pouca variação composicional e realizando o ataque somente na matéria organica, (2) compreender o grau de degradação que o processo Humifert realiza na matéria orgânica, e assim encontrar um material orgânico ideal (mais lábil ou mais recalcitrante) para as condições de ataque do reator, (3) identificar os grupos funcionais de P dos materiais iniciais e transformados para investigar as modificações e as implicações agronômicas dessas mudanças, como o aumento da solubilidade dos compostos, formação de complexos e precipitação de fases neoformadas e (4) investigar o comportamento do composto Humifert no solo e na disponibilização do P para a planta, e a interface solo – composto.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUZEID, A-Z. M. (2008) Physical and thermal treatment of phosphate ores: an overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85, 59 – 84.

ALVAREZ, R.; EVANS, L. A.; MILHAM, P. J.; WILSON, M. A. 2004. Effects of humic material on the precipitacion of calcium phosphate. *Geoderma* 118, 245 – 260.

AMIR, S.; JOURAIPHY, A.; MEDDICH, A.; EL GHAROUS, M.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. (2010) Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 524 – 529.

AMOROS, B. (1987) *Interactions entre des composes humiques et les phosphates monocalcique et dicalcique.* 191p. Thèse de doctorat, L`Institut National Polytechnique de Toulouse.

ARCAND, M. M.; SCHNEIDER, K. D. (2006) Plant and microbial-based to improve the agronomic effectiveness of phosphate rock: a review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78, 792-807.

BARROS, A.J.M.; SANTOS, J.C.O; PRASAD, S.; LEITE, V.D.; SOUZA, A.G.; SOLEDADE, L.E.B.; DUARTE, M.S.B.; SANTOS, V.D. dos (2006) Thermal decomposition study of sewage sludge and of organic waste used in the sorption of metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 291 – 295.

BENEDITO, D. da S. (2007) Eficiência agronômica de fontes alternativas de fósforo e modelo de predição do uso de fosfatos naturais. Tese (Doutorado). 150p. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, São Paulo.

BENEDITO, D. da S; PROCHNOW, L.I.; SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M.C.M. (2010). Eficiência agronômica de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Bragantia,*69, 191-199.

BIDEGAIN, R. (1995). *Composition d’un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d’azote de composes ligno-cellulosiques. Valeur agronomique comparée à un compost.* 201p. Thèse de doctorat, L`Institut National Polytechnique de Toulouse.

BIDEGAIN, R.A.; KAEMMERER, M.; GUIRESSE, M.; HAFIDII, M.; REY, F.; MORARD, P.; REVEL, J.C. (2000). Effects of humic substances from composted or chemically decomposed poplar sawdust on mineral nutrition of ryegrass. *Journal of Agricultural Science.* 134, 259-267.

BISWAS D.R., NARAYANASAMY G. (2006). Rock phosphate enriched compost: An approach to improve low-grade Indian rock phosphate. *Bioresource Technology.* 97, 2243–2251.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes**:** métodos oficiais. Brasília, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1982. 104 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Brasília, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 2007. 141 p.

BRUNETTI, G.; PLAZA, C.; CLAPP, C.E.; SENESI, N. (2007). Compositional and functional features of humic acids from organic amendments and amended soils in Minnesota, USA. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1355-1365.

CADE-MENUN, B.J. (2005). Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Talanta*, 66, 359-371.

CONDRON, L.M .; FROSSARD, E.; TIESSEN, H.; NEWMAN, R.H.; STEWART, J.W.B. (1990). Chemical nature of organic phosphorus in cultivated and uncultivated soils under different environmental conditions. *Journal of Soil Science*, 41, 41-50.

CONDRON, L.M. (2004) Phosphorus: surplus and deficiency. *In* Managing soil quality: challenges in modern agriculture. (Eds. SCHJONNING, P.; ELMHOLT, S.; CHRISTENSEN, B.T.) pp. 69-84 (CABI Publishing: New York USA).

CONDRON, L.M.; TURNER, B.L.; CADE-MENUN, B.J. (2005). Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus. *In* Phosphorus: Agriculture and the Environment (Eds SIMS, J.T. & Sharpley, A.N.) v. 46 pp. 87-121 (Publishing: Soil Science Society of America: Madison, WI, USA).

CONTE, P.; PICCOLO, A. (1999). Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environmental Science & Technology* , 33, 1682-1690.

COOPERBAND, L.R.; GOOD, L.W. (2002) Biogenic phosphate minerals in manure: implications for phosphorus loss to surface waters. Environmental Science Technology, 36, 5075 – 5082.

CORDELL, D.; DRANGERT, J-T., WHITE, S. (2009) The history of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, 292-305.

COSTA JÚNIOR, C. N. da. (2002). *Dissolução química e boigeoquímica de apatita magmática*. 196p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Distrito Federal.

DELL'ABATE, M.T.; CANALI, S.; TRINCHERA, A.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. (1998) Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51, 217 – 224.

DELL'ABATE, M.T.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. (2000) Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61, 389 – 396.

ESTELA, J.M.; CERDÀ, V. (2005). Flow analysis for phosphorus: an overview. *Talanta*, 66, 307-331.

EVANS, J.; PRICE, A. (2009) Influence of rates of reactive phosphate rock and sulphur on potentially available phosphorous in organically managed soils in the south-eastern near-Mediterranean cropping region of Australia. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 84, 105–118.

FANG, M.; WONG, J.W.C. (1999) Efects of lime amendment on availability of heavy metals and maturation in sewage sludge composting. *Environmental Pollution*, 106 83 – 89.

FAKHAREDINE, N.; EL HAJJOUJI, H.; AIT BADDI, G.; REVEL, J.C.;HAFIDI, M. (2006). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during aerobic digestion of olive-mill waste-waters. *Process Biochemistry,* 41, 398–404.

FAO (2008) Current world fertilizer trends and outlook to 2011/12. Global information and early warning system on food and agriculture, *FAO*, Rome.

FERNANDES, A.J.D. (2007) Fosfatos de cálcio modificados organicamente com mercaptopropil – síntese, caracterização e aplicação. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. 91p.

FIALHO, L.L. (2007) Caracterizaçao da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectrocópicos. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos,USP. 170p.

FIALHO, L.L.; SILVA, W.T.L. da; MILORI, D.M.B.P.; SIMOES, M.L.; MARTIN-NETO, L. (2010) Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. *Bioresource Technology*, 101, 1927-1934.

FILIPELLI, G. M. (2002) The global phosphorus cycle. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48, 391 – 421.

FOLLMI, K.B. (1996) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Review*, 40, 55 – 124.

GHARABAGHI , M.; IRANNAJAD, M.; NOAPARAST, M. (2010) A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching. *Hydromettalurgy*, 103, 96 – 107.

GILBERT, N. (2009) The disappearing nutrient. *Nature*, 46, 716-718.

GONZALEZ-PEREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.T.; KNICKER, H. (2004)

Characterization of humic substances from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, 13C NMR, FTIR and Fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118, 181-190.

GUPPY C.N., MENZIES N.W., MOODY P.W., BLAMEY, F.P.C. (2005). Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Australian Journal of Soil Research,* 43,189-202.

HANRAHAN, G.; SALMASSI, T.M.; KHACHIKIAN, C.S.; FOSTER, K.L. (2005). Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. *Talanta*, 66, 435-444.

HART, M.R.; QUIN, B.F.; NGUYEN, M.L. (2004) Phosphorus runoff from agricultural land and direct fertilizer effects: a review. *Journal of Environmental Quality*, 33, 1954 – 1972.

HATCHER, P.G.; DRIA, K.J.; KIM, S.; FRAZIER, S.W. (2001). Modern analytical studies of humic substances. Soil Science, 166, 770-794.

HAVLIN J.L.; BEATON J.D.; TISDALE S.L.; NELSON W.L. (2005). *Soil Fertility and Fertilizers*. 7ed. New Jersey: Prentice Hall.

HAYES, M.H.B.; CLAPP, C.E. (2001). Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science*, 166, 723-737.

HAYGARTH, P.M.; CONRON, L.M.; HEATHWAITE, A.L.; TURNER, B.L.; HARRIS, G.P. (2005). The phosphorus transfer continuum: linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach. *Science of the Total Environment*, 344, 5-14.

HE, Z.; HONEYCUTT, W.; XING, B.; McDOWELL, R.W.; PELLECHIA, P.J.; ZHANG, T. (2007) Solid-state Fourier transform infrared and 31P Nuclear Magnetic Resonance spectral features of phosphate compounds. *Soil Science*, 172, 501 – 515.

HEREDIA, O.S.; CIRELLI, A.F. (2007) Environmental risks of increasing phosphorus addition in relation to soil sorption capacity. *Geoderma*, 137, 426 – 431.

HSU, J-H; LO, S-L. (1999). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental Pollution,*104, 189-196.

HUANG, X.L.; CHEN, Y.; SHENKER, M. (2008) Chemical fractionation of phosphorus in stabilized biosolids. *Journal of Environmental Quality* 37**,** 1949–1958.

HUANG, X.L.; SHEKER, M. (2004) Water-soluble and solid-state speciation of phosphorus in stabilized sewage sludge. Journal of Environmental Quality, 33, 1895 – 1903.

JAMA, B., VAN STRAATEN, P. (2006). Potential of East African phosphate rock deposits in integrated nutrient management strategies. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78, 781-790.

JORGE J. A. (1983). *Solo: manejo e adubação*. 2 ed. São Paulo: Nobel.

KANTAR, C. (2007). Heterogeneous process affecting metal ion transport in the presence of organic ligants: reactive transport modeling. *Earth Science Reviews*, 81, 175-198.

KHAN, M.S.; ZAIDI, A.; WANI, P.A. (2007) Role of phosphate-solubilizing microorganisms in sustainable agriculture – a review. *Agronomic Sustainable Development*, 27, 29-43.

KPOMBLEKOU-A K., TABATABAI M.A. (2003). Effect of low molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment,* 100, 275-284.

KUMAR, R.R.; WANG, M. (2001) Biomimetric deposition of hydroxyapatite on brushite single crystals grown by the gel technique. *Materials Letters*, 49, 15 – 19.

LAL, R. (2008) Soils and sustainable agriculture – a review. *Agronomic Sustainable Development*, 28, 57-64.

LEPSCH I. F. (2002). *Formação e conservação dos solos*. São Paulo: Oficina de textos.

MacCARTHY, P. (2001). The principles of Humic Substances. *Soil Science*, 166, 738-751.

MAGID, J.; TIESSEN, H.; CONDRON, L.M. (1996) Dynamics of organic phosphorus in soil under natural and agricultural ecosystems. *In*: Humic substances in Terrestrial Ecosystems (ed. Piccolo, A.). Publishing: Elsevier.

MAKAROV, M.I.; MALYSHEVA, T.I.; HAUMAIER, L.; ALT, H.G.; ZECH, W. (1997) The forms of phosphorus in humic and fulvic acids of a toposequence of alpine soils in the northern Caucasus. Geoderma, 80, 61 – 73.

MANDEL, S.; TAS, A.C. (2010) Brushite ($CaHPO_4.2H_2O$) to octacalcium phosphate ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4.5H_2O$) transformation in DMEM solutuions at 36.5º C. *Materials Science and Engineering C*, 30, 245 – 254.

MANNING, D.A.C. (2008) Phosphate minerals, environmental pollution and sustainable agriculture. Elements, 4, 105 – 108.

MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R. (1991) EPR of micronutrients-humic substance complexes extracted from Brazilian soil. *Soil Science*, 151, 369 – 376.

MARTIN-NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. (1998) Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, 81, 305 – 311.

MENGEL, K. (1997) Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphates. *Perspectives for Agronomy - Adopting Ecological Principles and Managing Resource Use*, 277 – 289.

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. (2002). Fluorescência induzida por laser para análise da matéria orgânica de solos intactos. São Carlos, SP: Embrapa

Instrumentação Agropecuária, 18 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, 3).

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZALÉZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. (2006). Organic matter study of whole samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of American Journal*, 70, 57-63.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31 – 36.

NAIDJA, A.; HUANG, P.M.; ANDERSON, D.W.;VAN KESSEL, C. (2002). Fourier Transform Infrared, UV-Visible, and X-ray Diffraction Analyses of Organic Matter in Humin, Humic Acid, and Fulvic Acid Fractions in Soil Exposed to Elevated CO_2 and N Fertilization. *Applied Spectroscopy*, 56, 318-324.

NEGASSA, W.; LEINWEBER, P.(2009) How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 172, 305 – 325.

NOVOTNY E.T. (2002). *Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo.* 215p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OBA, C.A.I. (2000). *Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados*. 173p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OBA, C.A.I. (2002). *Caracterização mineralógica, micromorfológica e cristaloquímica de um fertilizante alternativo – estudo da aplicabilidade deste novo processo em fosfatos brasileiros, principalmente o fosfato da jazida metassedimentar de Patos de Minas (MG)*. 56p. Relatório de pós-doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ODONGO, N. E., HYOUNG-HO, K., HEE-CHUL, C., VAN STRAATEN, P., MCBRIDE, B. W., ROMNEY, D. L. (2007). Improving rock phosphate availability through feeding, mixing and processing with composting manure. *Bioresource Technology*, 98, 2911-2918.

OELKERS, E.H. ; VALSAMI-JONES, E. (2009) Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements*, 4, 83-87.

OUAHMANE, L.; REVEL, J.C.; HAFIDI, M.; THIOULOUSE, J.; PRIN, Y.; GALIANA, A.; DREYFUS, B.; DUPONNOIS, R. *(*2009) Responses of Pinus halepensis growth, soil microbial catabolic functions and phosphate-solubilizing bacteria after rock phosphate amendment and ectomycorrhizal inoculation. Plant and Soil, 320, 169 – 179.

PAJACZKOWSKA, J.; SULKOWSKA, A.; SULKOWSKI, W.W.; JEDRZEJCZYK, M. (2003) Spectroscopy study of the humification process during sewage sludge treatment. Journal of Molecular Structure, 651-65, 141-149.

PARSONS, S.A.; SMITH, J.A. (2008) Phosphorus removal recovery from municipal wastewaters. *Elements*, 4, 109 – 112.

PASSOS, C. M. (2005). *Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert*. 145p. Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PAVINATO, P.S.; MERLIN, A.; ROSOLEM, C.A. (2008) Organic compounds from plant extracts and their effect on soil phosphorus availability. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 43, 1379 – 1388.

PEDRA, F., POLO, A., RIBEIRO, A., DOMINGUES, H. (2007). Effects of municipal solid waste compost and sewage sludge on mineralization of soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1375-1382.

PICCOLO, A. (2001). The supramolecular struture of humic substances. *Soil Science*, 166, 810-832.

PIERZYNSKI G. M. ; MCDOWELL, R.W.; SIMS, J. T (2005). Chemistry, cycling and the potential movement of inorganic phosphorus in soils. *In* Phosphorus: Agriculture and the Environment (Eds Sims, J.T. & Sharpley, A. N.) v. 46 pp. 53-86 (Publishing: Soil Science Society of America: Madison, WI, USA).

PLANTE, A.L.; FERNANDEZ, J.M.; LEIFELD, J. (2009) Application of thermal techniques in soil science. Geoderma, 153, 1 – 10.

POGNANI, M.; BARRENA, R.; FONT, X.; SCAGLIA, B.; ADANI, F.; SANCHEZ, A. (2010) Monitoring the organic matter properties in a combined anaerobic/aerobic full-scale municipal source-separated waste treatment plant. *Bioresource Technology*, 101, 6873–6877

POLITO, W. L. (2006). The Trofobiose Teory and organic agriculture: the active mobilization of nutrients and the use of rock powder as a tool for sustentability. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78, 765-779.

PRAMANIK , P.; BHATTACHARYA, S.; BHATTACHARYYA, P. BANIK, P. (2009) Phosphorous solubilization from rock phosphate in presence of vermicomposts in Aqualfs. Geoderma, 152, 16 – 22.

QUINTON, J.N.; GOVERS, G.; van OOST, K.; BARDGETT, R.D. (2010) The impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nature Geosciences*, 3, 311 – 314.

REVEILLE, V.; MANSUY, L.; JARDE, E. & GARNIER-SILLAM, E. (2003). Characterization of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, 34, 615–627.

RICE, J.A. (2001). Humin. *Soil Science*, 166, 848-857.

RIGHI, S.; LUCIALLI, P. & BRUZZI, L. (2005). Health and environmental impacts of a fertilizer plant – Part I: Assessment of radioative pollution. *Journal of Environmental Radioactivity*, 82, 167 – 182.

RIVAIE, A.A.; LOGANATHAN, P.; GRAHAM, J.D.; TILLMAN, R.W.; PAYN, T.W. (2008) Effect of phosphate rock and triple superphosphate on soil phosphorus fractions and their plant-availability and downward movement in two volcanic ash soils under Pinus radiata plantations in New Zealand. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 82, 75 – 88.

RODRIGUES, V. L. (2010) Dissertação de mestrado (no prelo) Engenharia Química, USP.

ROUQUET, N. (1989). *Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydrate (brushite)*. 145p. Thèse Doctorat, L`Institut National Polytechnique de Toulouse.

RUSSEL, J.D.; FRASER, A.R. (1994) Infrared Methods. *In*: Clay Mineralogy: spectrsocpy and chemical determinative methods (ed. WILSON, M.J). Publishing: Chapman & Hall, Abredeen, UK.

RUTTENBERG, K.C. (2003) The global phosphorus cycle. In: Treatise on Geochemistry (Eds W. H. Schlesinger, H.D. Holland and K.K. Tukekian) v.8 pp.585-643. (Publishing: Elsevier).

SANNIGRAHI, P.; INGALL, E. D.; BENNER, R. (2006). Nature and dynamics of phosphorus-containing components of marine dissolved and particulate organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5868-5882.

SANTOS, C. N. 2001. *Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias, BA.* Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, 131f.

SANTOS, L.M. dos (2006). *Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto*. 129p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SAUCHELLI, V. (1965) *Phosphates in Agriculture*. New York: Reinhold.

SCHEFE , C.R.; PATTI, A.F.; CLUNE, T.S.; JACKSON, W.R. (2008) Organic amendment addition enhances phosphate fertiliser uptake and wheat growth in an acid soil. Australian Journal of Soil Research, 46, 686 – 693.

SCHULTEN H.R.; SCHNITZER, M. (1997). Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science*, 162, 115-130.

SCHULTEN H.R.; LEINWEBER P. (2000). New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structures. *Biology and Fertility of Soil*, 30, 399- 432.

SENESI, N. (1990) Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. Advances in Soil Science 14, 77-130.

SENESI, N.; PLAZA, C.; BRUNETTI, G.; POLO, A. (2007). A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. *Soil Biology & Biochemistry*, 39, 1244-1262.

SILVA, A. B., LIBERAL, G. S., GROSSI-SAD, J. H., ISSA FILHO, A., RODRIGUES, C.S.; RIFFEL, B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (BA), uma associação carbonatítica pré-cambriana. *Geochimica Brasiliensis*, 2(1): 81-108.

SILVEROL, A.C. (2006). *Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: obtenção a partir do minério de Angico dos Dias, caracterização dos compostos e avaliação da eficiência agronômica*. 179p. Dissertação (Mestrado) IGc, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M.C.M. de; BENEDITO, D. da S. & PROCHNOW, L.I. (2007). Compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert. *Geochimica Brasiliensis*, 21, 86-98.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER (2000) *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. 6ed. Publishing: Wiley, New York.

SIMPSON, A. (2002). Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, 72-80.

SINGH, C.P.; RUHAL, D.S.; SINGH, M. (1983) Solubilisation of Low Grade Rock Phosphate by Composting with a Farm Waste, PeaRI-Millet Boobla. *Agricultural Wastes,* 8, 17 – 25.

SMIL (2000) Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. Annuary Review in Energy and Environment, 25, 53 – 88.

SOUZA, K. E. (1998). *Contribuition a la valorization de la bagasse par transformations biologique et quimique. Valeur agronomique des composts et propiétés suppressives vis-à-vis du champignon phytopathogène Fusarium solani*. 260p. Thèse Doctorat, L`Institut National Polytechnique de Toulouse.

STAMFORD, N. P.; SANTOS, P. R.; SANTOS, C. E. S.; FREITAS, A. D. S.; DIAS, S.H.L.; LIRA Jr, M.A. (2007). Agronomic effectiveness of biorfertilizers with phosphate rock

sulphur and *Acidithiobacillus* for yam bean grown on a Brazilian tableland acidic soil. *Bioresource Technology*, 98, 1311-1318.

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

STEVENSON, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2 ed. New York: Wiley.

STEWART ET AL (2005)

STONE, K.C.; HUNT, P.G.; CANTRELL, K.B.; RO, K.S. (2010) The potential impacts of biomass feedstock production on water resource availability. *Bioresource Technology*, 10, 2014-2024.

STUART, B. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons

SUI, Y.; THOMPSON, M.L.; SHANG, C. (1999) Fractionation of phosphorus in a Mollisol amended with biosolids. *Soil Science Society of American Journal*, 63, 1174 – 1180.

SUMNER, M. (2000) Beneficial use of effluents, wastes and biosolids. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 31, 1701 – 1715.

SUVOROVA, E.I.; BUFFAT, P.A. (2001) Electron diffraction and high resolution transmission electron microscopy in the characterization of calcium phosphate precipitation from aqueous solutions under biomineralization conditions. European Cells and Materials, 1, 27 – 42.

SZILAS, C., SEMOKA, J.M.R., BORGGAARD, O.K. (2007). Can local Minjingu phosphate rock replace superphosphate on acid soils in Tanzânia? *Nutrient Cycling in Agroecosystems,* 77, 257-268.

TAKIGUCHI, N.; KISHINO, M.; KURODA, A.; KATO, J.; OHTAKE, H. (2007). Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge. *Bioresource Technology*, 98, 2533-2537.

TAN K. H. (1994). *Environmental Soil Science*. New York: Dekker.

TANG, J-C; MAIE, M.; TADA, Y.; KATAYAMA, A. (2006) Characterization of the maturing process of cattle manure compost. Process Biochemistry, 41, 380 – 389.

TIESSEN, H.; STEWART, J.W.B.; COLE, C.V. (1984) Pathways of Phosphorus Transformations in Soils of Differing Pedogenesis. *Soil Science Society of American Journal*, 48, 853 – 858.

TOLEDO, M.C.M. de. (1999). *Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-Carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico*. 198 p. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese Livre Docência.

TOLEDO, M. C. M., OLIVEIRA, S. M. B., FONTAN, F., FERRARI, V. C., PARSEVAL, P.. (2004). Mineralogia, micromorfologia e cristaloquímica da monazita em Catalão I (GO, Brasil). *Revista Brasileira de Geociências*, 34, 135-146.

TOLEDO, M.C.M.; PASSOS, C.M.; FERRARI, V.C. (2005). Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. *Revista do Instituto Geológico*, 26, 31-44.

TSENG, D.Y.; VIR, R.; TRAINA, S.J; CHALMERS, J.J. (1996). A Fourier-Tranform Infrared spectroscopy analysis of organic matter degradation in a bench-scale solid (composting) systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 52, 661-671.

TURNER, B.L.; CADE-MENUN, B.J.; CONDRON, L.M.; NEWMAN, S. (2005). Extraction of organic soil phosphorus. *Talanta*, 66, 294-306.

VACCARI, D.A. (2009) Phosphorus: a looming. Scientific American Journal, June, 54 – 59.

VAN STRAADEN, P. (2006). Farming with rocks and mineral: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78, 731-747.

VIEIRA, L. S. (1957). *Manual de Ciência do Solo*. 2. ed. São Paulo: Agronomia Ceres.

van RAIJ, B.;QUAGGIO, J.A. (1983) Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. *Boletim Técnico IAC*, 81, Instituto Agronômico, Campinas. 31p.

von LUTZOW , M.; KOGEL-KNABNER, I. LUDWIG, B.; MATZNER, E.; FLESSA, H.; EKSCHMITT, K.; GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B.; KALBITZ, K. (2008) Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model. Journal of Plant and Nutrient Soil Science, 171, 111 – 124.

von LUTZOW, M.; KOGEL-KNABNER, I. (2009) Temperature sensitivity of soil organic matter decomposition—what do we know? Biology and Fertility of Soils, 46, 1 – 15.

von WANDRUSZKA, R. (1998). The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Science*, 163, 921-930.

WANG, D., MARSCHNER, P., SOLAIMAN, Z., RENGEL, Z. (2007). Growth, P uptake and rhizosphere properties of intercropped wheat and chickpea in soil amended with iron phosphate or phytate. *Soil Biology & Biogeochemistry*, 39, 249-256.

WILLIANS, Q. (1995) Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials. *Mineral Physics and Cristallography*, 2, 291 – 302.

WILSON, M.J. (1994) Clay Mineralogy: spectroscopy and chemical determinative methods (ed. WILSON, M.J). Publishing: Chapman & Hall, Abredeen, UK.

YAMPRACHA, S., ATTANANDANA, T., SIDIBÉ-DIARRA, A., SRIVIHOK, A., YOST, R. S. (2006). Prediciting the dissolution of four rock phosphates in flooded acid sulfate soils of Thailand. *Soil Science*, 171, 200-209.

ZACCHEO, P.; CABASSI, G.; RICCA, G. & CRIPPA, L. (2002). Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach *Organic Geochemistry,* 33, 327–345.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. (1997) Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. Geoderma, 79, 117 – 161.