**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PROCESSO HUMIFERT PARA FERTILIZANTES ALTERNATIVOS
ORGANO-FOSFATADOS: OBTENÇÃO A PARTIR DO MINÉRIO DE
ANGICO DOS DIAS, CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS E
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA AGRONÔMICA**

Aline Carneiro Silverol

Orientadora: Prof. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO

2006

“Termina aqui uma fase para se iniciar uma outra magnífica!”

Confúcio.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a meus mentores espirituais.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Motta de Toledo, por ter me confiado uma parte do projeto Humifert, por todas as coisas que me ensinou, pela orientação e pela amizade.

À Daniela da Silva Benedito, doutoranda do Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas – ESALQ/USP, pela grande ajuda nos ensaios de solubilidade, nos experimentos de casa de vegetação e em todas as dúvidas sobre o P, e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Luis Ignácio Prochnow, do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas – ESALQ/USP, pelo carinho e por todos os esclarecimentos em relação aos resultados referentes a parte agrônômica.

À Profa. Dra. Marly Babinski, coordenadora do Programa de Geoquímica e Geotectônica, pela competência, dedicação, atenção e amizade.

Ao Luiz Machado Filho, que há dois anos atrás foi meu orientador de graduação, e hoje meu amigo de pós-graduação, obrigado pela amizade, pelo carinho, pela compreensão e principalmente, pela paciência.

À Verônica Gabriel dos Santos, técnica do laboratório de Análises Mineralógicas, pela dedicação, pelo carinho e pela amizade.

A todos os técnicos e funcionários do Instituto de Geociências, em especial ao Tadeu, da Seção de Apoio Acadêmico, e a Ana Paula e a Magali, ambas da secretaria da pós-graduação.

À Camila Maria Passos e a Viviane Carillo Ferrari, pelos esclarecimentos em relação ao Humifert e a apatita.

Às minhas amigas Silvia Cremonez, Deborah Mendes, Lélia Soares, Paula Amaral, Roseane Sarges, Cintia Gaia e Lucelene Martins, pelo carinho, atenção e amizade.

Aos amigos da pós-graduação, Márcia, Milene, Hélcio, Frederico, Sérgio, Carlos (Guano), Lígia, Gaston, Rogério (Valentino), Marta Edith, Alejandro, Veridiana,

Samar, Ivanety, Valéria, Cíntia e Angela, por tornar os dias de trabalho mais agradáveis.

À minha amiga do CRUSP, Jô Santos, pelo carinho, amizade e pelas muitas risadas.

À Renata Cometti e Patrícia Pereira da Silva, amigas da graduação que sempre estiveram ao meu lado, mesmo distantes.

À Família Madeira: Sr. Paulo, Sra. Beatriz, Paula, Patrícia, Renato, Roberto e especialmente a Cassiana, minha grande amiga, obrigado pela atenção, pela amizade e pelo carinho e incentivo de todos esses anos.

Ao Willians Fernandes Sousa, pela amizade.

Aos novos companheiros dos meus pais, respectivamente, Manoel e Fabíola, pelo carinho e por cuidar tão bem dos meus tesouros.

A todos os meus familiares, que mesmo sem entender o que eu fazia sempre torceram por mim.

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.

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

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

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

RESUMO

SILVEROL, A. C. *Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: obtenção a partir do minério de Angico dos Dias, caracterização dos compostos e avaliação da eficiência agronômica*. 2006. 180 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O processo Humifert trata material fosfático e orgânico em um reator, com ácido nítrico nascente, para produzir compostos organo-fosfatados cuja solubilidade em P é maior que o material fosfático natural mas menor que os fertilizantes industriais tradicionais. É um processo alternativo de fabricação de fertilizantes que objetiva aproveitar materiais fosfáticos de baixo teor ou de difícil tratamento industrial, potencialmente descartados, e também materiais orgânicos diversos, dando finalidade, portanto, a rejeitos e diminuindo, assim, os custos econômicos e ambientais das indústrias de fósforo. Além da solubilidade em P, os compostos formados têm a vantagem de conter matéria orgânica, em geral necessária para os solos tropicais.

Este trabalho teve como objetivo a colocação em funcionamento rotineiro do reator Humifert, fabricado pela primeira vez no Brasil, a obtenção de compostos organo-fosfatados a partir do minério fosfático de Angico dos Dias (BA) e de lodo de esgoto, a caracterização dos compostos obtidos a partir de vários procedimentos (difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica, análises químicas microlocalizadas, espectrofotometria de absorção no infravermelho, análises elementar e de solubilidade do P) e a avaliação da eficiência agronômica em casa de vegetação. A pesquisa insere-se num projeto mais amplo que pretende aprofundar o estudo do processo, visando sua futura aplicação em determinadas condições.

Os compostos produzidos demonstraram que a fase mineral da mistura rocha fosfática - matéria orgânica sofre ataque químico progressivo, em períodos de tempo investigados de 2h até 12h, e que os elementos químicos liberados deste ataque associa-se aos produtos secundários presentes, como os compostos ferruginosos, e também à matéria orgânica. Particularmente para a apatita, verificou-se consumo crescente dos grãos com o aumento do tempo de exposição ao ataque, confirmando

o funcionamento do equipamento e a ocorrência das reações, e, ainda, a forte associação do P com os agregados de matéria orgânica após o processo, confirmando trabalhos anteriores. Não foram identificadas fases cristalinas neoformadas, embora haja a possibilidade de ter havido formação de fosfato bicálcico ou de outros compostos em alguns dos produtos obtidos.

Essas observações são refletidas nos resultados de solubilidade com diferentes extratores (água, ácido cítrico a 2% e citrato neutro de amônio), já que a alteração e o consumo da apatita, relacionados à possível formação de compostos mais solúveis e à associação do P com a matéria orgânica, por adsorção, podem ter contribuído para o aumento da solubilidade nos extratores utilizados. O aumento de solubilidade em P permitiu resultados agronômicos melhores, para o composto Humifert de 12h, do que os demais tratamentos (materiais não processados no reator ou não misturados com matéria orgânica), mostrando que foi capaz de disponibilizar o P liberado da apatita e adsorvido pela matéria orgânica às plantas, embora não tenha sido suficiente para eficiência agronômica comparável ao fosfato monocálcico (FMC, com 100% de solubilidade).

ABSTRACT

SILVEROL, A. C. Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: obtenção a partir do minério de Angico dos Dias, caracterização dos compostos e avaliação da eficiência agrônômica. 2006. 180f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The Humifert is a French process involving the attack of a mixture of phosphate rock (PR) and organic matter (OM) through the fresh-forming nitric acid, producing organic-phosphatic compounds with P solubility greater than phosphatic rock and lower than traditional fertilizers. This is an alternative process profiting low-grade or difficult phosphatic materials, potentially discarded, and several organic materials, giving an application to rejects, and decreasing economical and environmental costs of P industries. More than a good P solubility, the formed compounds have organic matter, which is an advantage for tropical soils.

The aim of this research was to install the first Brazilian Humifert reactor, produce Humifert compounds using Angico dos Dias phosphatic ore and sewage sludge, their characterization by several techniques (X ray diffraction, optical and scanning electronic microscopy, chemical analysis, infrared spectroscopy and P solubility evaluation), and agronomic experimentation in the greenhouse.

Data characterization and for solubility and agronomic experimentation suggests that increasing attack occurred in mineral phases, and released elements were associated with secondary products, like iron compounds and organic matter. Time periods investigated were from 2 to 12 hours. For apatite, observations have shown the increasing dissolution of grains, that confirms reactions and the strong association of P with organic aggregates after the process, according to prior results. No crystalline new phases have been identified, although some bicalcic phosphate and other new phases may be present.

These observations are reflected in the improved P solubility data with water, citric acid 2%, and neutral ammonium citrate. This increasing in P solubility has given better agronomic results for 12h Humifert product than other materials (not treated or not

mixed with organic matter), showing that Humifert process was capable to release P from apatite and keep it adsorbed in organic matter, and then release for the plants. Even though, this solubility was not enough to reach the level of monocalcic phosphate (FMC, 100% soluble).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas do solo (Resende <i>et al.</i> 1999)	27
Figura 2 – Estrutura do solo, incluindo sua arquitetura e algumas ordens de magnitude de um perfil de solo, mostrando alguns processos e condições. (Carter, 2004)	28
Figura 3 – (1) Argilomineral 1:1 e (2) Argilomineral 2:1 (Havlin <i>et al.</i> 2005)	33
Figura 4 – As origens do material orgânico para a técnica do <i>mulch</i> : (a) material <i>ex situ</i> ; (b) material produzido <i>in situ</i> ; (c) plantio de culturas de duração diferente, com o aproveitamento das plantas após sua morte; (d) resíduos <i>in situ</i> . (Erenstein, 2003)	72
Figura 5 – Amostra representativa do minério apatítico de Angico dos Dias – BA	94
Figura 6 – Difratoograma de raios X da amostra AD	95
Figura 7 - Apatita primária residual ovóide em amostra alterada com apatita supérgena fibrorradiada ao redor (MO e MEV)	96
Figura 8 – Gorceixita formada nas discontinuidades de um grão de apatita residual em estágio avançado de alteração (MEV)	96
Figura 9 – Agregados de apatita fragmentada cimentados por compostos ferruginosos e fragmentos maiores de apatita, na amostra fragmentada de minério (MO – NP e NC)	97
Figura 10 – Cutãs fosfáticos e ferruginosos entre grãos de apatita residual e apatita supérgena, na amostra natural (MO – NP e NC)	98
Figura 11 – Lodo de esgoto (MO - NP)	100
Figura 12 – Difratoograma de raios X do lodo	100
Figura 13 – Equipamento micropiloto Humifert instalado no Instituto de Geociências – USP	102
Figura 14 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos nos testes exploratórios, em função do tempo de exposição	104
Figura 15 – Curva de resposta para o P	110

Figura 16 - Curvas de DRX para ADL e os compostos tratados em diferentes períodos de tempo (ADL2 a ADL12), mostrando as diferenças de padrão difratométrico, como tendência a diminuição dos picos dos minerais iniciais e aparecimento de picos novos (2,96 e 2,25Å)	117
Figura 17 – Grãos de apatita encontrados na mistura sem ataque Humifert, com presença de oxihidróxidos de ferro recobrindo os grãos (MO – NP e NC)	119
Figura 18: Grãos de apatita cercados por material secundário em ADL	120
Figura 19 – Grãos de apatita preservados e fraturados, com recobrimento de material ferruginoso, na mistura ADL2 (MO – NP e NC)	121
Figura 20: Grão de apatita cercado por material secundário em ADL2	122
Figura 21 – Grãos de apatita arredondados, pouco alterados e com recobrimento de material ferruginoso secundário em ADL4 (MO – NP e NC)	123
Figura 22 – Grão de apatita fraturado e invadido por produto ferruginoso em ADL4 (MO – NP e NC)	123
Figura 23 – Grão de apatita preservado em ADL6 (MO – NP e NC)	124
Figura 24 – Grão de apatita com fraturas aparentemente intensificadas pelo processo Humifert (MO – NP e NC)	124
Figura 25 – Grão de apatita recoberto por compostos ferruginosos secundários em ADL6	126
Figura 26 – Grão de apatita preservado em ADL8 (MO – NP e NC)	127
Figura 27 – Grão de apatita fraturado e transformado em ADL8 (MO – NP e NC)	128
Figura 28 – Grão de apatita com aparência de ataque pelo processo Humifert, com espectro EDS de zona modificada do grão	129
Figura 29 – Imagem de aglomerado de matéria orgânica, à direita (com espectro EDS) e, à esquerda, grão de apatita em ADL8 (MEV)	130
Figura 30 – Aglomerado de matéria orgânica em ADL8	131

Figura 31 – Grão de apatita recoberto por material ferruginoso em ADL10 (MO – NP e NC)	132
Figura 32 – Grão de apatita pouco alterado em ADL10 (MO – NP e NC)	132
Figura 33 – Grão de apatita fraturado em ADL10 (MO – NP e NC)	133
Figura 34 - Aspecto de aglomerado de matéria orgânica em ADL10 (MEV)	134
Figura 35 – Aglomerado de matéria orgânica de ADL 10 (MEV)	135
Figura 36 – Grãos de apatita encontrados em ADL12 (MO – NP e NC)	136
Figura 37 – Grãos de apatita recobertos por produtos ferruginosos mais matéria orgânica (MEV)	137
Figura 38 – Grãos de apatita recobertos por produtos ferruginosos secundários e matéria orgânica (MEV)	138
Figura 39 – Grão de apatita parcialmente alterado em AD (MO – NP)	140
Figura 40 – Grão de apatita fraturado, recoberto por material ferruginoso secundário em AD (MO – NP e NC)	140
Figura 41 – Grão de apatita com borda alterada (MO – NP e NC)	141
Figura 42 – Grão de apatita com fraturas possivelmente intensificadas pelo processo Humifert (MO – NP e NC)	141
Figura 43 – Grãos de apatita que aparentemente podem ter sido um único grãos (MO – NC e NP)	141
Figura 44 – Grãos de apatita encontrados em AD (MO – NP e NC)	142
Figura 45 – Grãos de apatita encontrados em ADPH (MO – NP e NC)	142
Figura 46 – Difractogramas de raios X da amostra AD e ADPH	143
Figura 47 - Difractogramas de raios X da amostra LO e LOPH	144
Figura 48 – Aspecto da alteração de cor de LO e LOPH (MO – NP)	144
Figura 49 – Grão de apatita pouco alterado (MO – NP e NC)	145

Figura 50 – Grão de apatita alterado e fraturado (MO – NP e NC)	146
Figura 51 – Difrátogramas de raios X da amostra ADLO e ADLOPH	146
Figura 52 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos nos testes exploratórios, em função do tempo de exposição	149
Figura 53 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos para os compostos usados nos ensaios agronômicos	150
Figura 54 – EIV das amostras AD e ADPH	154
Figura 55 – EIV das amostras LO e LOPH	155
Figura 56 – EIV da amostra ADLOPH	156
Figura 57 – Detalhe dos vasos antes do desbaste das plantas	158
Figura 58 – Média da pesagem da matéria seca	159
Figura 59 – Panorama geral de todos os tratamentos	160
Figura 60 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 10 (composto Humifert - ADLOPH)	161
Figura 61 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 7 (sem ataque Humifert - ADLO) e 10 (ADLOPH)	161
Figura 62 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 3 (sem ataque Humifert - AD) e 4 (com ataque Humifert - ADPH)	162
Figura 63 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 7 (sem ataque Humifert - LO) e 6 (com ataque Humifert - LOPH)	162
Figura 64 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 8 (sem ataque Humifert – AD e com ataque Humifert - LOPH) e 9 (sem ataque Humifert – LO e com ataque Humifert - ADPH)	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados análise química parcial do lodo	99
Tabela 2 – Análise química do solo	109
Tabela 3 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação	109
Tabela 4 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação	111
Tabela 5 – Quadro síntese dos resultados obtidos para os compostos fabricados para a determinação do tempo. Os teores de P_2O_5 solúvel nos diferentes extratores estão indicados em sua % em peso em relação à massa da amostra inicial e em relação ao total de P_2O_5 contido na amostra	148
Tabela 6 – Quadro síntese dos resultados obtidos para os compostos fabricados para os ensaios agronômicos. Os teores de P_2O_5 solúvel nos diferentes extratores estão indicados em sua % em peso em relação à massa da amostra inicial e em relação ao total de P_2O_5 contido na amostra	151
Tabela 7 – Resultados de análise elementar para C, N e H	157
Tabela 8 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação	158
Tabela 9 – Resultado da pesagem da matéria seca	159

SUMÁRIO

<u>AGRADECIMENTOS</u>	<u>3</u>
<u>RESUMO</u>	<u>5</u>
<u>ABSTRACT</u>	<u>7</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	<u>9</u>
<u>LISTA DE TABELAS</u>	<u>13</u>
<u>SUMÁRIO</u>	<u>14</u>
<u>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</u>	<u>18</u>
<u>1 – APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DA PESQUISA</u>	<u>18</u>
<u>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>21</u>
<u>2.1 - O SOLO: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E A IMPORTÂNCIA DOS MACRONUTRIENTES, MICRONUTRIENTES E ELEMENTOS ESSENCIAIS NA FERTILIDADE DO SOLO, COM ÊNFASE NO FÓSFORO</u>	<u>21</u>
<u>2.2 – PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO SOLO E SUA INTERFERÊNCIA NA FERTILIDADE</u>	<u>22</u>
2.2.1 – TEXTURA	22
2.2.2 – ESTRUTURA	23
2.2.3 – POROSIDADE	28
2.2.4 – ÁGUA NO SOLO	29
2.2.5 – MATÉRIA ORGÂNICA	30
<u>2.3 – OS ARGILOMINERAIS E A DISPONIBILIZAÇÃO DOS NUTRIENTES</u>	<u>32</u>
<u>2.4 – OS ELEMENTOS QUÍMICOS DO SOLO</u>	<u>34</u>
2.4.1 – MACRONUTRIENTES	35
2.4.1.1 – NITROGÊNIO	36
2.4.1.2 – POTÁSSIO	39
2.4.1.3 – CÁLCIO	42
2.4.1.4 – MAGNÉSIO	44
2.4.1.5 – ENXOFRE	45
2.4.2 – MICRONUTRIENTES	46
2.4.2.1 – BORO	47

2.4.2.2 – CLORO	48
2.4.2.3 – COBRE	49
2.4.2.4 – FERRO	50
2.4.2.5 – MANGANÊS	52
2.4.2.6 – MOLIBDÊNIO	53
2.4.2.7 – NÍQUEL	54
2.4.2.8 – ZINCO	54
2.4.3 – ELEMENTOS ESSENCIAIS	55
2.4.3.1 – COBALTO	55
2.4.3.2 – SÓDIO	56
2.4.3.3 – SILÍCIO	56
2.4.3.4 – SELÊNIO	56
2.4.3.5 – VANÁDIO	57
<u>2.5 – O FÓSFORO</u>	<u>57</u>
2.5.1 – O PROBLEMA DO FÓSFORO NO SOLO	59
<u>2.6 – FERTILIZANTES QUÍMICOS FOSFATADOS: PRODUÇÃO E PROBLEMÁTICA NOS PROCESSOS INDUSTRIAIS E NOS SOLOS</u>	<u>63</u>
<u>2.7 – FERTILIZAÇÃO DE SOLOS: A BUSCA POR MÉTODOS ALTERNATIVOS</u>	<u>65</u>
2.7.1 – FERTILIZAÇÃO TRADICIONAL	66
2.7.2 – FERTILIZAÇÃO A PARTIR DE MATERIAIS ORGÂNICOS	68
2.7.2.1 – AGRICULTURA ORGÂNICA	68
2.7.2.2 – COMPOSTAGEM	74
2.7.3 – APLICAÇÃO DIRETA DE MATERIAL ROCHOSO NO SOLO	76
<u>2.8 – O PROCESSO HUMIFERT</u>	<u>83</u>
<u>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODO</u>	<u>93</u>
<u>3.1 – MATERIAIS</u>	<u>93</u>
3.1.1- MATERIAL FOSFÁTICO	93
3.1.2 – MATERIAL ORGÂNICO	98
<u>3.2– MÉTODO</u>	<u>101</u>

3.2.1 – PRODUÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS PELO PROCESSO HUMIFERT	101
3.2.1.1 - O EQUIPAMENTO	101
3.2.1.2 – PRODUÇÃO DOS COMPOSTOS	103
3.2.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS E AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA AGRONÔMICA	104
3.2.2.1– MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	105
3.2.2.2– DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	105
3.2.2.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	106
3.2.2.4 – ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (EIV)	106
3.2.2.5 – ANÁLISE ELEMENTAR (C, N, E H)	107
3.2.2.6 – SOLUBILIDADE	107
3.2.3 – OS ENSAIOS AGRONÔMICOS	108
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	115
<i>4.1 – PRODUTOS UTILIZADOS NO ESTUDO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO</i>	<i>115</i>
4.1.1 – <i>ESTUDO MINERALÓGICO</i>	115
4.1.2 – <i>ESTUDO MICROMORFOLÓGICO</i>	118
4.1.2.1 – ADL	118
4.1.2.2 – ADL2	121
4.1.2.3 – ADL4	123
4.1.2.4 – ADL6	124
4.1.2.5 – ADL8	127
4.1.2.6 – ADL10	132
4.1.2.7 – ADL12	136
<i>4.2 – PRODUTOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS AGRONÔMICOS</i>	<i>139</i>
4.2.1 – <i>AD E ADPH</i>	139
4.2.2 – <i>LO E LOPH</i>	143
4.2.3 – <i>ADLOPH</i>	145
<i>4.3 – SÍNTESE COMPARATIVA DOS COMPOSTOS</i>	<i>147</i>
<i>4.4 – ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (EIV)</i>	<i>152</i>

<u>4.5 – ANÁLISE ELEMENTAR (C, N E H)</u>	<u>156</u>
<u>4.6 – ENSAIOS AGRONÔMICOS</u>	<u>157</u>
<u>CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	<u>164</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>168</u>

Capítulo I – Introdução

1 – Apresentação e objetivos da pesquisa

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

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

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

A fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil utiliza matéria prima (apatita) proveniente de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, que

respondem pela maior parte da produção (Catalão I - GO, Tapira e Araxá - MG, Jacupiranga e Juquiá - SP, principalmente) e formações sedimentares (Patos de Minas - MG, Irecê - BA, Olinda - PE).

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

Entre as possibilidades alternativas à fertilização tradicional, o processo Humifert (Sternicha, 1988) baseia-se no ataque do fosfato natural por ácido nítrico nascente, utilizando amônia como fonte primária do reagente ácido, e produzindo compostos organo-fosfatados com liberação mais lenta do P, para serem utilizados como opção aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas. O processo Humifert pode valorizar os minérios fosfáticos de baixo teor ou de difícil aproveitamento ou mesmo os rejeitos de minas e de usinas de beneficiamento, já que a utilização daqueles materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil das jazidas e a exploração mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

Os objetivos desta pesquisa de mestrado foram:

- ✍ Instalação e colocação em funcionamento rotineiro do reator Humifert fabricado no Brasil com apoio da Fapesp (03/06545-7);
- ✍ Fabricação dos compostos organo-fosfatados no IGc – USP, a partir do minério fosfático de Angico dos Dias (BA) e utilizando como matéria orgânica lodo de esgoto;
- ✍ Caracterização mineralógica, micromorfológica e química dos materiais antes e depois do processo Humifert, para o entendimento das transformações dos grãos

de apatita, das interações apatita – matéria orgânica, dos possíveis produtos neoformados e as características dos materiais transformados e

- ✍ Avaliação da eficiência agronômica dos compostos, com ensaios em casa de vegetação na ESALQ – USP.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

2.1 - O solo: características físicas, químicas e a importância dos macronutrientes, micronutrientes e elementos essenciais na fertilidade do solo, com ênfase no fósforo.

A fertilidade natural de um solo está diretamente vinculada à disponibilização e liberação de determinados elementos químicos ou dos materiais do solo (orgânicos ou inorgânicos), que são indispensáveis para o desenvolvimento das culturas agrícolas. A quantidade e a qualidade dos nutrientes liberados variam de acordo com a assembléia de minerais presentes na rocha de origem e com os processos de intemperismo, além dos nutrientes liberados na degradação da matéria orgânica eventualmente presente. No entanto, a capacidade produtiva de um solo não depende somente das quantidades totais dos vários nutrientes presentes, mas principalmente da facilidade com que a transferência é feita para formas mais simples e mais facilmente disponíveis para as plantas.

No caso brasileiro, os solos mais abundantes e utilizados para a agricultura são os solos tropicais, que, segundo Melfi (1997) correspondem a aproximadamente 65% da área total do país, sendo que 80% deles são fortemente dessaturados e marcados pela presença de alumínio no seu complexo de troca. Esses fatos são de fundamental importância no que diz respeito à sua utilização em uma agricultura intensiva, pois com essas características torna-se necessário o uso de corretivos e fertilizantes apropriados para uma boa produção agrícola.

Exitem, segundo Mello *et al.* (1983), algumas leis que regem a fertilidade do solo e que podem auxiliar em possíveis práticas de adubação e correção:

Lei do mínimo: a produção das culturas é regulada pela quantidade do elemento disponível que se encontra em seu nível mais baixo em relação às necessidades das plantas, representando, assim, um fator limitante;

Lei dos acréscimos não proporcionais: o aumento de produção não é proporcional ao aumento do fator limitante;

Lei do máximo: qualquer fator de produção, quando em excesso, tende a não aumentá-la ou mesmo a diminuí-la;

Lei de igual importância dos fatores de produção: o solo deve conter todos os fatores de produção em níveis adequados ao bom desenvolvimento e produção das culturas.

Além disso, existem outros fatores que podem afetar a fertilidade e, conseqüentemente, a produtividade do solo, que serão explicados a seguir.

2.2 – Propriedades e características do solo e sua interferência na fertilidade

Recentemente, o interesse pela longa duração da sustentabilidade ambiental e a redução dos custos econômicos nos sistemas agrícolas tem aumentado (Six *et al.* 2004). Para viabilizar esses objetivos, o conhecimento das propriedades e características dos solos torna-se imprescindível para a compreensão de suas múltiplas interações, e assim possibilitar uma melhor implementação de práticas agrícolas.

2.2.1 – Textura

A textura refere-se ao tamanho das partículas do solo e a distribuição quantitativa das diferentes classes de granulometria, sendo uma característica estável e dependente de atributos como rocha de origem e seu grau de intemperização.

A proporção da fração argila pode servir como indicador do grau de intemperismo, sendo reflexo, da quantidade de minerais primários facilmente intemperizáveis, que fornecem a reserva de nutrientes do solo. Além disso, desempenha importante papel no solo, já que a maioria dos fenômenos físico-químicos que ocorrem no solo acontecem na superfície das partículas argilosas. De acordo com o tipo (1:1 ou 2:1) e com a variedade dentro do tipo 2:1, são responsáveis pela maior ou menor retenção de água pela capacidade de troca catiônica, pela resistência à erosão e pela fixação e indisponibilização de elementos essenciais no desenvolvimento das plantas.

2.2.2 – Estrutura

Segundo Lal (1991 *apud* Bronick & Lal, 2005), a estrutura do solo refere-se ao tamanho, forma e arranjo dos sólidos e dos poros (vazios), à sua capacidade de reter e transmitir fluidos e substâncias orgânicas e inorgânicas e à capacidade de

suportar o crescimento e o desenvolvimento vigoroso das raízes. Bronick & Lal (2005) afirmam que a presença de estruturas favoráveis do solo e a alta estabilidade dos agregados são importantes para uma melhor fertilidade do solo e conseqüentemente para o aumento da produtividade agrícola, aumento da porosidade e diminuição da erodibilidade. Assim a estrutura do solo é o fator chave de seu funcionamento, pois possui a capacidade de sustentar a vida animal e vegetal, e moderar as qualidades ambientais com ênfase particular ao seqüestro do carbono pelo solo e a qualidade da água (Bronick & Lal, 2005).

Os agregados que originam as estruturas são definidos por Bronick & Lal (2005) como partículas secundárias formadas pela combinação direta de partículas minerais, substâncias orgânicas e inorgânicas, argilominerais e cátions, originando microagregados que, unindo-se, formam os macroagregados.

A formação dos agregados, de acordo com Schulten & Leinweber (2000), Six *et al.* (2004) e Bronick & Lal (2005), é controlada pelos seguintes fatores:

a) Processos pedogenéticos

O desenvolvimento das estruturas do solo e a agregação ocorrem dentro do contexto dos processos pedogenéticos naturais e atividades antropogênicas. A complexa série de adições, perdas, translocações, etc. acabam influenciando no processo de formação dos agregados e estruturas.

b) Clima e fatores exógenos

As alterações no regime de umidade e temperatura e ciclos de congelamento-descongelamento, secagem-umidecimento, etc., podem destruir os agregados existentes, que têm a possibilidade de serem formados novamente pela alternância dos mesmos processos.

c) Propriedades do solo

✍ Textura: a textura tem um papel significativo na agregação. Nos solos com textura mais grossa os agregados são formados pelo carbono orgânico (SOC – *soil organic carbon*), que atua como um núcleo ao redor do qual as partículas minerais se unem em seu entorno. Em solos com textura média a fina, o mais

relevante não é a quantidade da fração argila presente, e sim o tipo de argilomineral predominante, já que este influenciará nos processos de agregação.

- ✍ Capacidade de troca catiônica: a agregação é estimulada pela interação das ligações entre cátions e as forças repulsivas das cargas negativas dos argilominerais e do carbono orgânico.
- ✍ pH do solo: o controle do pH é importante em solos com argilas dispersivas (1:1), que muitas vezes floculam com altos valores de pH, podendo impedir a agregação. Grandes agregados podem ser formados em solos com alto pH e alta concentração de carbonato, proveniente do processo de calagem, resultando em aumento da atividade microbiana e rendimento das culturas, e contribuindo para elevar a quantidade de carbono, originado pelos processos de decomposição vegetal, aumentando, assim, a agregação.

d) Agentes de agregação

- ✍ Carbono: o carbono aparece no solo sob as formas de SIC (*soil inorganic carbon* – carbono inorgânico) e SOC (*soil organic carbon* – carbono orgânico) (Bronick & Lal, 2005). O carbono inorgânico está presente em minerais primários, formando carbonatos, e em secundários, presentes em alguns argilominerais como ânions adsorvidos. É o carbono orgânico que tem efeito na formação de estruturas, atraindo as partículas minerais do solo para a agregação, agindo como cimentante (Six *et al.*, 2004).
- ✍ Argilominerais: os argilominerais do tipo 1:1 não são expansivos, possuem baixa capacidade de troca catiônica e pequena superfície reativa, características que tendem a diminuir a estabilidade dos agregados formados. Os argilominerais do tipo 2:1, com alta capacidade de troca catiônica e grande superfície reativa possuem maior capacidade de agregação, mas com a expansibilidade pode diminuir a estabilidade dos agregados durante ciclos de umidade-aridez; o efeito sobre a estrutura do solo varia de acordo com o número de ciclos a que forem submetidos.

e) Cátions

- ✍ Ca^{2+} e Mg^{2+} : esses cátions mantêm mais estável a estrutura do solo, pois funcionam como pontes entre os argilominerais e o carbono orgânico. Em condições áridas e semi-áridas, o Ca^{2+} e o Mg^{2+} presentes nos carbonatos precipitam sob a forma de carbonatos secundários, revestindo e unindo as partículas do solo. O Ca^{2+} inibe a dispersão dos argilominerais e diminui o rompimento dos agregados quando substitui o Na^+ e Mg^{2+} nas ligações dos agregados, conferindo assim maior estabilidade. O uso de corretivos de solo contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} causam profundos efeitos na agregação, aumentando sua estabilidade por causa das fortes ligações envolvendo o Ca^{2+} .
- ✍ Ferro e alumínio: os cátions Fe^{3+} e Al^{3+} melhoram a estrutura do solo com pontes catiônicas e formação de compostos organo-metálicos. A solubilidade e a mobilidade desses cátions são dependentes do pH, com alta solubilidade em pH baixo. Agregados contendo Al^{3+} e Fe^{3+} e argilominerais com alta capacidade de troca catiônica tendem a incorporar maior quantidade de carbono orgânico e conseqüentemente tornarem-se mais estáveis.
- ✍ Fósforo: quando aplicado na forma de fertilizante solúvel ou ácido fosfórico pode formar fosfatos secundários com o Ca^{2+} e o Al^{3+} , que atuam como agentes de ligação dos agregados, diminuindo assim sua presença na solução do solo e aumentando a estabilidade dos agregados.

f) Influências bióticas

- ✍ Espécies de plantas: o efeito combinado da composição bioquímica e a quantidade de resíduos de plantas retornados ao solo e elementos químicos liberados pelas mesmas afetam o padrão e a estabilidade dos agregados.
- ✍ Fauna do solo: os microorganismos se alimentam do solo e de outros materiais ali existentes, e durante o processo digestivo liberam substâncias, como o muco; o material digerido é excretado e, quando seca, forma microagregados graças à ação do muco e outras substâncias digestivas, que atuam como agente cimentante.
- ✍ Raízes: as raízes influenciam na estrutura do solo através da (1) penetração, destruindo os agregados existentes; (2) mudança do regime hídrico do solo, com

a alteração do fluxo, destruindo e formando agregados e (3) morte e decomposição das raízes, liberando substâncias que promovem agregação e posterior formação de estruturas.

As principais estruturas formadas segundo a composição e as condições imperantes no solo são (Resende *et al.*1999):

- ✍ Granular
- ✍ Grumosa
- ✍ Em blocos
- ✍ Prismática
- ✍ Colunar
- ✍ Laminar

Figura 1 – Estruturas do solo (Resende *et al.*1999).

Com uma forma mais simples e atual de abordar a estrutura do solo, Carter (2004) sugere que, em solos que sofreram ação antrópica, as estruturas encontradas podem ser classificadas como *peds* (agregados formados por processos naturais) e por torrões ou *clods* (agregados formados por interferência antrópica). Os *peds* são caracterizados de acordo com a forma, o tamanho e o grau de distinção, enquanto que os torrões são classificados principalmente pela proporção da distribuição no perfil e pela densidade (Figura 2).

As estruturas apresentam grande importância no manejo agrícola, já que podem influenciar na penetração das raízes, no movimento percolante das águas, na permeabilidade e no arejamento do solo. O colapso dos agregados do solo e uma pobre organização das condições da estrutura podem restringir o crescimento das raízes e uma exploração eficiente no perfil do solo para água e nutrientes (Haynes & Naidu, 1998). Além disso, também propicia o acúmulo de água na superfície do solo e aumenta o predomínio de raízes doentes, ou, se a seca permanecer, a formação de uma capa na superfície, restringindo a germinação. Por ser uma propriedade instável, a estrutura superficial do solo pode ser modificada com um novo arranjo das partículas, provocando o aparecimento de estruturas laminares que dificultam a infiltração de água, o crescimento das plantas e a ação de microorganismos.

Figura 2 – Estrutura do solo, incluindo sua arquitetura e algumas ordens de magnitude de um perfil de solo, mostrando alguns processos e condições. (Carter, 2004).

2.2.3 – Porosidade

As partículas do solo variam em tamanho e em forma e o seu arranjo espacial resulta em poros que diferem entre si pela forma e pelas dimensões. O número, tamanho, distribuição e continuidade dos poros variam de acordo com o tipo de solo.

Os poros do solo são divididos em duas classes: macroporos (maiores que 0,05 mm de diâmetro) e microporos (menores que 0,05 mm diâmetro). Assim, solos formados por partículas menores, como argila, possuem maior microporosidade, enquanto solos formados por partículas maiores, como areia, possuem maior macroporosidade.

A porosidade influencia na fertilidade pois está intimamente relacionada com a distribuição da água no solo. À medida que a água infiltra e permanece adsorvida, seja em maior ou menor proporção, os elementos químicos que foram levados por ela podem ser mais ou menos aproveitados pelas plantas de acordo com a porosidade reinante.

Segundo Resende *et al.* (1999) é nos microporos onde predomina a retenção de água e, conseqüentemente, nutrientes por adsorção, facilitando a utilização destes pelas raízes. Mas esses autores chamam a atenção para os solos argilosos, que por possuírem grande microporosidade o arejamento do solo pode ser comprometido. Ao mesmo tempo, podem ter também grande macroporosidade, devido a agregação das partículas e a formação de estruturas, podendo assim elevar as taxas de aeração do solo. Sendo assim, a função dos poros no solo é a manutenção de ótimas condições de umidade para as plantas.

2.2.4 – Água no solo

A água desempenha várias funções na cobertura pedológica: é fonte de oxigênio e hidrogênio para as plantas, além de ser o agente transportador dos nutrientes presentes no solo.

A quantidade de água ideal no solo, para suprir a necessidade das plantas e não haver o transporte dos nutrientes por lixiviação é medida através da capacidade de campo, que representa a quantidade ideal de umidade sem prejuízo na aeração das raízes. A capacidade de campo refere-se à água que está armazenada nos microporos, de onde as raízes retiram a reserva de água.

De acordo com Jorge (1983) e Lepsch (2002) a água do solo pode ser classificada em:

- ✍ Água higroscópica: é a água absorvida pelo solo com força superior à capacidade de retirada da mesma pelas raízes.
- ✍ Água capilar: é retida no solo por força de tensão superficial, não sendo removida pela força da gravidade, mas podendo ser retirada pelas raízes, sendo fonte importante de água para as plantas.
- ✍ Água gravitacional: não é retida pelo solo, movimentando-se por força da gravidade.

Nem toda água que se encontra no solo está disponível e nem sempre é adequada para o desenvolvimento das plantas, já que as mesmas só aproveitam a água que está presente nos microporos. Quando está presente de forma excessiva no solo, ocupando tanto os macroporos quanto os microporos, pode dificultar a aeração e, além disso, dependendo do sistema de drenagem e outros fatores, como evaporação, pode ser removida facilmente, levando à lixiviação dos nutrientes presentes.

2.2.5 – Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo é constituída, basicamente, por duas frações distintas: uma, que são os restos vegetais e outra, o húmus, que é o produto desses restos após a decomposição biológica, apresentando-se numa forma relativamente resistente a novos ataques microbianos, sendo a fração realmente ativa e importante no que diz respeito à fertilidade do solo (Jorge, 1983).

A fonte original de matéria orgânica é o tecido vegetal, existente em árvores, arbustos, gramíneas, etc. À medida que o tecido vegetal é incorporado a um solo quente e úmido, é submetido à degradação natural biogeoquímica e ainda a ataques imediatos de diferentes organismos que habitam o solo.

A decomposição e a digestão pelos organismos do solo ocorre através de várias reações químicas, e o produto final é a matéria orgânica humificada (=húmus), que pode possuir uma composição simples ou complexa, dependendo do tecido vegetal de origem e das reações que ocorreram. O húmus pode ser definido como uma mistura complexa e resistente de substâncias amorfas e coloidais que foram modificadas dos tecidos originais ou sintetizados pelos diversos organismos do solo.

Após esta fase transformam-se em uma parte dos horizontes constituintes do solo, por infiltração ou por incorporação física real.

Schulten & Leinweber (2000) mostraram que as propriedades físicas do solo são fortemente dependentes da distribuição, do conteúdo e da qualidade da matéria orgânica do solo. Além disso, esses autores afirmam que a adsorção e a distribuição de nutrientes para as plantas, bem como a capacidade de ligação com os poluentes, mostram claramente que a matéria orgânica é o fator chave das reações físico-químicas nas superfícies dos organo-minerais.

Guppy *et al.* (2005) afirmam que em solos altamente intemperizados, a disponibilidade do fósforo é grandemente reduzida através da adsorção por oxihidróxidos de ferro e alumínio. A matéria orgânica interage com o P no solo de várias maneiras que influenciam potencialmente nas suas reações de adsorção. Como a matéria orgânica aplicada se decompõe no solo, compostos de carbono são produzidos através da ação microbiana que reagem diretamente com os locais de adsorção do P, aumentando potencialmente a concentração do P na solução e, portanto, sua disponibilidade para as plantas.

O efeito direto dos compostos produzidos pela matéria orgânica na disponibilidade do P, de acordo com Guppy *et al.* (2005), incluem alguns processos importantes. A competição entre ácidos húmicos e fúlvicos de baixo peso molecular e locais de adsorção do P no solo resultam em aumento de concentração do P na solução do solo. Ácidos similares também são produzidos pelas raízes das plantas, e persistem no solo por grande período de tempo. Embora a inibição competitiva tem sido considerada o mecanismo primário onde através da interação do P e dos compostos orgânicos aumenta a concentração de P na solução e as reações de complexação e dissolução (afetando os óxihidróxidos de Al e Fe no solo) pode reduzir potencialmente o número de locais de adsorção, liberando mais P para a planta. Os compostos orgânicos também aumentam a quantidade de cargas negativas da superfície do solo, dificultando que a adsorção do P ocorra. Além disso, o aumento da disponibilidade do P também ocorre devido ao P contido na matéria orgânica adicionada.

A matéria orgânica também possui grande importância na manutenção da estabilidade dos agregados e no fornecimento dos componentes necessários para o desenvolvimento dos microorganismos, que influencia diretamente o nível de fertilidade e de produtividade dos solos (Jorge, 1983). 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 do P. (Guppy *et al.* 2005)

2.3 – Os argilominerais e a disponibilização dos nutrientes

Segundo Bucknam & Brady (1968), a parcela mais ativa do solo é a que se encontra em estado coloidal, misturada em dois tipos de materiais: na fração argila e na matéria orgânica. Apesar de a matéria orgânica possuir um maior poder de retenção de cátions, os minerais de argila também exercem um papel significativo na manutenção da fertilidade do solo.

Os argilominerais originam-se do intemperismo de minerais silicáticos como feldspatos, micas, anfibólios e piroxênios, dentre outros. São compostos por uma estrutura filossilicática relativamente estável, onde se alojam cátions que, por serem deslocados com relativa facilidade, são também chamados de íons permutáveis.

Os argilominerais são de dois tipos (Figura 3):

- ✍ Argilominerais do tipo 2:1, compostos por duas folhas de tetraedros de sílica separadas por uma de octaedros de alumínio, fortemente ligadas entre si por átomos de oxigênio compartilhados. As unidades cristalográficas (T-O-T) são frouxamente unidas entre si, tornando o argilomineral expansivo. Por causa dessa propriedade, cátions e moléculas de água podem mover-se entre as unidades (T-O-T) dos argilominerais.

Segundo Jorge (1983), além da área superficial apresentada por todas as argilas, existe nos argilominerais 2:1 considerável superfície interna proporcionada por sua expansão, dotada de carga negativa, o que explica a capacidade de adsorção de cátions 10 vezes maior que as argilominerais do tipo 1:1.

✍ Argilominerais do tipo 1:1: neste grupo, o mais representativo, principalmente em solos tropicais, é a caulinita, sendo característica de ambientes pedológicos altamente intemperizados. É composta por folhas alternadas de tetraedros de sílica e de octaedro de alumina, sendo que as folhas tetraédricas e octaédricas são unidas pelo compartilhamento dos oxigênios e as unidades cristalográficas por ligações oxigênio – hidroxila, sendo estas muito fortes. Assim, não ocorre expansão da argila, e conseqüentemente cátions e água não entram facilmente entre as unidades estruturais. A área eficaz, portanto, para adsorção de cátions, fica restrita à superfície externa da partícula argilosa, proporcionando assim uma menor quantidade de cátions adsorvidos e baixa disponibilização para os vegetais.

Figura 3 – (1) Argilomineral 1:1 e (2) Argilomineral 2:1 (Havlin *et al.* 2005)

Um dos papéis principais que os argilominerais exercem no solo, sem dúvida, é a adsorção de nutrientes para a posterior liberação para as plantas. Essa liberação de nutrientes para o solo, segundo Mello *et al.* (1983), é influenciada pela energia do cátion que está entrando no sistema. Por exemplo, se um argilomineral contém dois tipos de íons, e se na solução do solo, um terceiro íon é introduzido, a quantidade dos dois primeiros íons que é substituída depende das energias relativas com as quais esses dois íons são adsorvidos.

A série dos cátions ordenados de acordo com as energias segue abaixo:

O íon retido com menor energia será mais facilmente substituído e conseqüentemente lixiviado. Por exemplo, se o K^+ for adicionado ao sistema, o Ca^{2+} é deslocado preferencialmente ao H^+ . Este é retido na argila mais fortemente que o Ca^{2+} . O Ca^{2+} passa para a solução do solo, sendo, então, mais facilmente absorvido pelas raízes ou lixiviado.

No caso dos solos de áreas tropicais, que apresentam argilominerais do tipo 1:1, a adsorção de elementos é restrita, o que ocasiona baixa fertilidade. Nesta situação de baixa fertilidade, torna-se necessária a aplicação de fertilizantes químicos para o desenvolvimento das culturas. Com o comportamento dos argilominerais, os fertilizantes que foram aplicados no solo são aproveitados em parte, sendo a outra adsorvida. Como se trata de um produto químico, a sua lixiviação pode causar danos ao meio ambiente, como desequilíbrio e poluição de rios, lençol freático e solo.

2.4 – Os elementos químicos do solo

Uma das conseqüências mais importantes do intemperismo químico é a formação de solos. Os minerais presentes na rocha, após a alteração e à formação de minerais secundários, são responsáveis pelo fornecimento de nutrientes, que são indispensáveis para o bom desenvolvimento das atividades agrícolas.

Segundo Arnon & Stout (1939 *apud* Raij, 1991), existem três características que classificam um elemento químico como essencial para as plantas:

✍ Participar das funções metabólicas da planta;

✍ Não poder ser substituído por outro elemento;

✍ A planta não conseguir completar seu ciclo de vida na ausência desse elemento.

Levando em consideração estas características, Estefam *et al.* (1999 *apud* Theodoro, 2000) faz importantes e interessantes comentários sobre os elementos químicos e sua utilização pelas plantas. Segundo o autor, dos 92 elementos químicos presentes na tabela periódica, pelo menos 50 deles são encontrados nos tecidos e fluidos dos vegetais e dos materiais orgânicos em decomposição. Como o comportamento desses elementos e as quantidades requeridas pelas plantas são ainda desconhecidos, o agrupamento dos elementos em macronutrientes e micronutrientes continua sem modificações, necessitando inclusive de novas avaliações acerca das quantidades realmente utilizadas pelas plantas, levando em consideração o tipo de solo e o clima em que está submetido.

Atualmente, dezesseis elementos químicos são considerados essenciais para as plantas. O carbono, oxigênio e hidrogênio são chamados de nutrientes naturais, sendo os elementos mais abundantes nos vegetais. Os treze elementos restantes são divididos em macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (ferro, zinco, manganês, cobre, boro, cloro e molibdênio).

2.4.1 – Macronutrientes

Os elementos utilizados em maiores quantidades pelas plantas são chamados de macronutrientes, e podem ocorrer nos solos de duas formas (Raij, 1991):

- ✍ Formas disponíveis simples que, sendo mais solúveis, especialmente em solos de regiões tropicais, tendem a desaparecer por lixiviação ou mediante utilização por microorganismos do solo e pelas plantas. Aqui podemos citar o K^+ , Ca^{2+} , etc.
- ✍ Formas complexas, que se tornam gradualmente disponíveis mediante vários processos de simplificação, como por exemplo o nitrogênio (transformação das proteínas em NO_3^- , NO_2^-), o fósforo ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), etc.

O grupo de macronutrientes é formado por 6 elementos, agrupados em primários (nitrogênio, fósforo e potássio) e secundários (cálcio, magnésio e enxofre). Essa subdivisão, segundo Raij (1991), considera o custo econômico dos elementos,

sendo os primários de custo mais elevado e os secundários de menor custo, já que são requeridos em menores quantidades.

2.4.1.1 – Nitrogênio

O nitrogênio existente nos solos é proveniente de combinações orgânicas (proteínas, aminoácidos e formas semelhantes coloidais) sujeitas à decomposição. As principais formas de nitrogênio disponíveis para as plantas são a nítrica e a amoniacal. Segundo Mello *et al.* (1983), é difícil distinguir, em condições de solo, entre absorção de nitrogênio nítrico (NO_3^-) e amoniacal (NH_3), pois este último, quando aplicado ao terreno, se transforma em nitrato, que é logo absorvido pelas plantas ou lixiviado.

A fonte de N utilizada pelas plantas, de acordo com Havlin *et al.* (2005) é o N_2 , que é convertido em N disponível para as plantas pelas seguintes formas:

- ✍ Microorganismos que vivem simbioticamente nas raízes de leguminosas;
- ✍ Microorganismos de vida livre ou microrganismos não simbiótico;
- ✍ Descargas elétricas da atmosfera que formam óxidos de N e
- ✍ Fertilizantes manufaturados

Diversos autores como Buckman & Brady (1968), Jorge (1983), Mello *et al.* (1983) e Raj (1991) acreditam que a quantidade de nitrogênio nos solos varia de acordo com o clima, características físicas e químicas, material de origem e relevo a que estão submetidos. Além disso, a quantidade presente no solo é sempre pequena, quando comparada com o valor total: 5% ou menos, em geral. O restante acha-se em combinações orgânicas não aproveitáveis pelos vegetais. A alimentação nitrogenada destes fica, então, na dependência da transformação do nitrogênio orgânico para formas minerais disponíveis, como NH_4^+ , que é utilizado pelas plantas nos solos ácidos, e NO_3^- em condições de neutralidade.

2.4.1.1.1 – Mineralização e imobilização do nitrogênio

Qualquer que seja a forma de N mineral introduzida no solo, a mesma tende a passar para a forma orgânica, seja pela absorção por microorganismos, seja pela

absorção por plantas. O N orgânico, por sua vez, após a morte dos seres vivos de que faz parte, passará para a forma mineral. Esse processo denomina-se mineralização. E a transformação inversa (N mineral para N orgânico) chama-se imobilização.

A mineralização do N se dá através das seguintes etapas, de acordo com Mello *et al.* (1983) e Havlin *et al.* (2005):

Estas etapas, explicadas a seguir, são realizadas predominantemente por microorganismos. Os materiais orgânicos servem como fonte de energia e de carbono para os organismos heterotróficos, tais como fungos e algumas bactérias. Os produtos finais da decomposição aeróbica de resíduos orgânicos são CO₂, H₂O, compostos nitrogenados e sais minerais, liberados para a atmosfera e/ ou para a solução do solo.

1 – Aminização: é a formação do nitrogênio amínico, através da decomposição da matéria orgânica incorporada ao solo, na forma de proteínas e de outras substâncias complexas. Esses compostos são atacados por microorganismos que, por processos de digestão enzimática, quebram a estrutura da proteína liberando N na forma amínica:

2 – Amonificação: é a formação do N amoniacal, através dos aminoácidos liberados na decomposição realizada pelos mesmos organismos, sendo esta fase de transformação denominada amonificação.

A amônia formada se combina com água, ácido carbônico ou com outros ácidos presentes no solo para formar o íon amônio (NH_4^+) e, somente sob condições anormais, a amônia (NH_3) escapará do solo.

O nitrogênio amoniacal, representado pelo cátion NH_4^+ , apresenta a grande vantagem de ser retido pelos argilominerais, por causa das suas cargas negativas. Desta forma, a perda do NH_4^+ por lixiviação é diminuída. Esta forma de N é especialmente importante na nutrição vegetal em condições de solos ácidos, quando a formação de nitrato é bastante reduzida.

A fixação de NH_4^+ por argilominerais se dá de modo semelhante à fixação do K^+ , onde argilominerais do tipo 2:1 também podem reter NH_4^+ entre duas unidades estruturais. O NH_4^+ fixado pode assim, com o tempo e lentamente, ir sendo nitrificado (transformado em NO_2^-) ou absorvido por microorganismos e plantas superiores e o NH_3 pode ser fixado por certas substâncias orgânicas presentes do solo.

3 – Nitrificação: é a formação do nitrato. O processo de nitrificação se realiza em duas fases: na primeira, o íon NH_4^+ é convertido em NO_3^- , principalmente pelas bactérias. A reação é representada do seguinte modo:

A segunda fase é executada por outro tipo de bactéria, sendo representada do seguinte modo:

Durante a nitrificação há liberação de íons H^+ , o que pode resultar em acidificação do solo devido à adição de fertilizantes cujo N seja suscetível de se nitrificar.

A nitrificação exige a presença de oxigênio molecular, desenvolvendo-se melhor em solos bem arejados e principalmente nas camadas superficiais, sendo de grande importância práticas agrícolas que aumentem a aeração para favorecer a nitrificação.

O nitrato formado pode ser absorvido pelos argilominerais, plantas, microorganismos ou ser lixiviado. Outra possível perda de nitrogênio resulta da redução do nitrato (NO_3^-) para nitrito (NO_2^-) e para a forma elementar (N_2), que se perde na atmosfera. Esse processo de desnitrificação ou volatilização ocorre, sobretudo, quando há acúmulo de nitritos (NO_2^-), ou em condições de baixa aeração no solo, devido a compactação ou excesso de água.

O nitrogênio se comporta no solo de acordo com as mudanças do meio. A utilização dos solos para fins agrícolas promove uma nova ordem de condições que, em regra geral, poderá resultar em uma queda do teor de nitrogênio disponível existente no solo. Esta é mais intensa nos primeiros anos e continua até que se estabeleça novo equilíbrio entre adições e perdas. Com uma nova alteração no sistema de manejo do solo, o equilíbrio é novamente destruído e o teor de nitrogênio se altera paulatinamente, diminuindo, como no caso anterior, ou aumentando, até atingir o equilíbrio.

A importância do nitrogênio no solo, de acordo com Jorge (1983) e Lapido-Loureiro & Nascimento (2003), é estimular o crescimento vegetativo, formar as proteínas das plantas e integrar a estrutura da clorofila, que é responsável pela coloração verde presente nos vegetais.

2.4.1.2 – Potássio

Segundo Mello *et al.* (1983), Raij (1991) e outros, o potássio constitui, juntamente com o nitrogênio e o fósforo, o grupo denominado elementos nobres da adubação. Contudo, Havlin *et al.* (2005) afirmam que o potássio é absorvido pelas plantas em quantidades superiores a qualquer elemento, com exceção do nitrogênio. O potássio é de ocorrência generalizada na natureza, aparecendo sempre em formas combinadas inorgânicas ou, no solo, na forma iônica, adsorvidos nos argilominerais ou em solução.

O teor médio de potássio na litosfera é 3,11% expresso como K_2O (Mason, 1971). Ocorre em maior concentração nas rochas cristalinas, como granitos e gnaisses (3,13% de K_2O), xistos (3,84% de K_2O) e em menores concentrações nos arenitos (1,31% de K_2O) e nos calcários (0,33% de K_2O). A forma de ocorrência do potássio nos solos é através do intemperismo de minerais primários que contêm esse elemento, como o feldspato (ortoclásio, microclínio) e a mica (muscovita e biotita).

O potássio pode apresentar-se no solo de várias formas:

a) Potássio solúvel (K_s)

O K_s constitui o potássio que passou para a solução do solo, permanecendo na forma iônica. Isso acontece no processo de hidrólise, em que o feldspato e outros minerais primários liberam o K solúvel.

A mica é um mineral primário filossilicático onde sempre ocorrem substituições isomorfas. Entre duas folhas de sua estrutura há íons K^+ , que são liberados pela intemperização do mineral, já que o plano de ruptura mais fraco é o dos íons K^+ , motivo pelo qual esses planos se separam mecanicamente. O K^+ fica, então, exposto na superfície e pode ser trocado por outros íons e passar para a solução do solo. O fato de as folhas tetraedro – octaedro – tetraedro serem flexíveis faz com que haja separação das folhas nas extremidades quebradas, permitindo ao K^+ passar para a solução se esta estiver empobrecida nesse íon. Entre as folhas da mica, então, penetram outros cátions para satisfazer o balanço de carga elétrica.

b) Potássio trocável (K_t)

O K_t é definido como o potássio que está adsorvido pelos argilominerais que, com suas cargas negativas, retém o íon K^+ , transformando-o em K_t .

Os argilominerais de estrutura 2:1 apresentam cargas negativas nas superfícies interna e externa, adsorvendo K^+ preferencialmente. A caulinita não apresenta em grau apreciável o fenômeno de adsorção preferencial de K^+ .

c) Potássio fixado (K_f)

No caso da fixação por argilominerais, à medida em que o teor de K^+ contido nos espaços interfoliares se exaure, a liberação torna-se mais lenta, mas os sítios de fixação continuam seletivos para o K^+ . Adições desse elemento a tais minerais resultam na penetração de íons K^+ entre as folhas filossilicáticas, onde permanecem fortemente retidos, causando a aproximação de tais camadas. A isso se dá o nome de fixação do K^+ . Segundo Mello *et al.* (1983), esse mecanismo de fixação pelos argilominerais se dá do seguinte modo:

A superfície entre as folhas tetraedro – octaedro – tetraedro dos argilominerais com rede cristalina do tipo 2:1 e dotadas da propriedade de contração e expansão de edifícios estruturais consiste em uma camada de íons oxigênio arranjados hexagonalmente.

À medida em que o argilomineral se desidrata, as folhas se contraem e os íons perdem seus envoltórios de moléculas de água orientadas, aproximando os seus diâmetros daqueles dos íons não hidratados.

Cátions cujos diâmetros permitem se adaptarem às cavidades do edifício estrutural serão fortemente retidos por que estão mais próximos das cargas negativas internas do cristal e por que, encaixando bem nas cavidades, permitem que as folhas se aproximem bastante, de modo a dificultar re-hidratação e re-expansão. Cátions maiores, que não podem penetrar nas cavidades serão mais acessíveis a re-hidratação. Cátions menores podem penetrar nas cavidades, porém são pequenos demais para ligarem entre si as duas camadas.

Portanto, os minerais do grupo da caulinita, com rede cristalina 1:1 e sem a capacidade de expansão, não fixam K^+ . Já os argilominerais do grupo da montmorilonita, com rede cristalina 2:1 e dotadas da propriedade de contração e expansão, de acordo com a umidade, podem fixar K^+ . O mecanismo de fixação explica, então, por que a montmorilonita se converte em illita quando fixa apreciável quantidade de K^+ .

As condições de acidez ou alcalinidade presentes no solo também podem influenciar na fixação do potássio. Com o decréscimo do pH do solo há redução de sua capacidade para fixar K^+ . Em materiais saturados por hidrogênio, esta capacidade pode se tornar desprezível ou nula. Isso é explicado como resultado da competição

de H_3O^+ , que possui diâmetro iônico próximo do íon K^+ para as posições de retenção entre as folhas dos argilominerais do tipo 2:1 ou, em caso de acidez muito elevada, por uma destruição parcial ou total do edifício cristalino. Já em situações de alcalinidade, Havlin *et al.* (2005) alertam para a influência de cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} , que também diminui o aproveitamento do K^+ pelas plantas.

Em solos muito ácidos ocorre, também, deposição de hidróxidos de alumínio e ferro entre as folhas dos argilominerais, impedindo o fechamento das mesmas e conseqüentemente, aumentando a fixação do potássio.

Para as plantas, de acordo com Jorge (1983) e Lápido-Loureiro & Nascimento (2003), o potássio regula a absorção de água, atua na ativação enzimática, fotossíntese, transporte de açúcares e água, movimento de nutrientes, síntese de proteínas e formação de amido.

2.4.1.3 – Cálcio

O cálcio é um dos elementos de ocorrência generalizada na natureza, constituindo 3,60% da crosta, de acordo com Mason (1971).

As principais formas de ocorrência do cálcio são:

- ✍ Minerais primários portadores de Ca^{2+} , como alguns silicatos e íons CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} .
- ✍ Carbonato de cálcio e magnésio (respectivamente calcita e dolomita), formados em ambientes sedimentar (calcário) e metamórfico (mármore).

Segundo Mello *et al.* (1983), da mesma forma que o potássio, o cálcio também pode estar presente no solo de várias formas:

a) Cálcio trocável (Cat)

É constituído pelos íons Ca^{2+} adsorvidos pelos argilominerais, sendo disponível às plantas de acordo com o tipo de argilomineral. A montmorilonita saturada em Ca^{2+} libera o mesmo com dificuldade crescente à medida que se torna menos saturada nele. Tal propriedade é menos intensa na illita, na caulinita e na matéria orgânica.

Quanto maior for a saturação em Ca^{2+} dos argilominerais, mais facilmente esse nutriente será cedido às plantas e vice-versa, independentemente da quantidade total de Cat (levando-se em consideração a quantidade que pode ser disponibilizada para as plantas). Nas argilas cauliníticas, o Ca^{2+} disponível é o que excede a 40% de saturação em bases, enquanto nas montmoriloníticas é o que excede 70%. A diferença de comportamento entre ambas provém da natureza de suas cargas negativas. No caso da montmorilonita a carga eH se deve à ionização de H^+ dos grupos OH^- das arestas quebradas da estrutura, sobrando, assim, pontos onde o Ca^{2+} pode ser adsorvido por covalência.

O Ca^{2+} adsorvido eletricamente é considerado praticamente não aproveitável. O Ca^{2+} disponível ou o que pode se tornar disponível é o adsorvido por covalência, ou seja, através da carga dependente do pH.

b) Cálcio solúvel (Cas)

O cálcio solúvel é constituído pelos íons Ca^{2+} dissolvidos na solução do solo. Como ocorre com qualquer outro cátion, o Ca^{2+} solúvel (Cas) está em equilíbrio com o Ca^{2+} trocável (Cat), embora as proporções entre Cat e Cas variem de um solo para outro, de acordo com o tipo de argilomineral predominante.

c) Cálcio disponível

O cálcio é absorvido pelas plantas na forma iônica, Ca^{2+} , principalmente da solução do solo.

Em geral, nos solos neutros ou pouco alcalinos, o Ca^{2+} é o cátion trocável mais abundante. O baixo pH de um solo indica, portanto, pobreza em Ca^{2+} disponível, sendo que poderá existir Ca^{2+} adsorvido pelos argilominerais.

Nos solos neutros ou próximos da neutralidade, o Ca^{2+} é o cátion que predomina quantitativamente entre as bases trocáveis. Como nossos solos estão submetidos ao clima tropical, o Ca^{2+} é lavado em grandes quantidades pelas águas de percolação, sendo substituído, principalmente, por íons H^+ sobre as partículas coloidais que, em consequência, vão se tornando ácidas. Os íons H^+ que estão dispersos no solo são oriundos da água e do ácido carbônico (H_2CO_3), que se dissociam no solo e liberam os íons hidrogênio (Vieira, 1957). À medida que se intensifica a substituição do Ca^{2+}

pelo H^+ , os colóides minerais tornam-se quimicamente instáveis, o que conduz a duas consequências importantes, como mostra Jorge (1983):

Há separação de sílica do complexo coloidal, ficando os argilominerais com relação sílica-alumina mais baixa (1:1), diminuindo, por isso, a sua capacidade de retenção de cátions.

Com a diminuição da relação sílica-alumina, o alumínio pode aparecer como cátion trocável, chegando a níveis tóxicos

Além de equilibrar o pH do solo, Lápido-Loureiro & Nascimento (2003) destacam outras funções do cálcio, como auxílio na transformação de restos vegetais em matéria orgânica, liberação de nutrientes, aumento da capacidade de retenção de água nos solos, auxílio às bactérias na fixação do nitrogênio atmosférico e aumento da capacidade de absorção dos nutrientes pelas raízes. Além disso, também funciona como agente cimentante das células vegetais.

2.4.1.4 – Magnésio

O magnésio presente nos solos é proveniente do intemperismo de minerais máficos, como anfibólio, olivina, biotita, entre outros, e carbonatos que contêm Mg^{2+} , como dolomita, magnesita, calcários dolomíticos, magnesianos, etc. Aparece também como constituinte de alguns argilominerais, fixado de modo semelhante ao K^+ , e na matéria orgânica.

Mason (1971) apresenta o teor médio de magnésio na litosfera como sendo aproximadamente de 0,11%, expresso como MgO .

A quantidade de Mg^{2+} no solo depende da textura, que determina o fluxo de água no solo e conseqüentemente a lixiviação que o mesmo possa sofrer, do teor Mg^{2+} no material de origem e da remoção por culturas agrícolas.

De acordo com Jorge (1983), o magnésio encontra-se no solo sob a forma trocável, diferenciando-se do cálcio por estar presente em menor quantidade e por diminuir, de maneira não significativa, a floculação do solo. Como o Mg^{2+} é retido com menor energia pelos argilominerais que o Ca^{2+} , a concentração de Mg^{2+} utilizada pelas plantas é menor, e o que fica disponível é levado pelas águas de percolação.

O Mg^{2+} atua no processo de fotossíntese, participando de quase 3% da molécula de clorofila. Além disso, o Mg^{2+} está relacionado com o transporte dos hidratos de carbono e do fósforo no interior das plantas, participando também na ativação do sistema enzimático (Jorge, 1983 e Lapido-Loureiro & Nascimento, 2003).

2.4.1.5 – Enxofre

Segundo Mello *et al.* (1983), o enxofre é um dos macronutrientes menos empregados nas adubações, pois as plantas exigem quantidades mínimas, sendo que alguns tipos de solos são capazes de fornecê-lo sem complementação.

O enxofre, conforme Jorge (1983) varia de acordo com a sua composição mineralógica, idade, textura e clima onde o solo está submetido. Como elemento constituinte da crosta, participa com cerca de 0,06%, na forma elementar (S) (Mason, 1971). É originado de minerais como sulfeto de zinco (ZnS), sulfeto de ferro ou pirita (FeS_2), pirrotita (FeS) e calcopirita ($CuFeS_2$) entre outros, que quando submetidos ao intemperismo, de acordo com Havlin *et al.* (2005), o S^{2-} oxida para SO_4^{2-} . O SO_4^{2-} pode precipitar em forma de sais solúveis e insolúveis, podendo ser utilizado e reduzido pelos microorganismos para S^{2-} ou S^0 sob condições anaeróbicas e/ou transportado através das águas superficiais. Além de ter origem mineral, o enxofre está presente na matéria orgânica, derivado da decomposição de restos vegetais e de microorganismos, sendo esta fonte responsável pelas contribuições desse elemento para as plantas, já que aqueles minerais acima citados são raros nos solos.

Existem, segundo Havlin *et al.* (2005) alguns fatores que afetam a adsorção e desadsorção do SO_4^{2-} como (1) os argilominerais, que aumentam a retenção de SO_4^{2-} a medida em que o pH abaixa e a saturação em Al^{3+} aumenta, sendo o mecanismo responsável pela fixação do SO_4^{2-} , de acordo com Mello *et al.* (1983), o mesmo que participa na retenção de cloretos e fosfatos, (2) os oxihidróxidos de Fe/Al, que são responsáveis pela maior parte da adsorção do SO_4^{2-} nos solos, (3) a matéria orgânica do solo, que também contribui para a adsorção potencial do SO_4^{2-} e (4) a profundidade do solo, onde a capacidade de adsorção é muitas vezes aumentada no subsolo devido a alta quantidade de argilominerais e oxihidróxidos de Fe/Al.

Jorge (1983), Lapido-Loureiro & Nascimento (2003) e Havlin *et al.* (2005) destacam que as plantas absorvem o enxofre do solo exclusivamente na forma SO_4^{2-} , sendo este elemento absorvido independentemente do pH presente. O enxofre é constituinte dos aminoácidos (metionina, cistina, cisteína) e promove a produção de enzimas e vitaminas, auxilia na formação de sementes e atua na fixação do nitrogênio atmosférico.

2.4.2 – Micronutrientes

Segundo Buckman & Brady (1968), dos elementos conhecidos como essenciais ao crescimento das plantas, sete são necessários em pequenas quantidades, sendo denominados micronutrientes ou elementos traço. De acordo com Jorge (1983), esta denominação refere-se à quantidade utilizada pelas culturas e não à importância desses elementos na nutrição vegetal. Além de serem exigidos em pouca quantidade, a presença em excesso no solo pode causar toxidez. Apesar da reconhecida importância da adubação com esses nutrientes, Resende (2005) afirma que o tema não é satisfatoriamente contemplado nas ações de pesquisa e várias questões vêm sendo tratadas sem o devido rigor científico.

Segundo Havlin *et al.* (2005) os principais micronutrientes são: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco. Esse autor ainda destaca a importância de elementos como cobalto, silício, sódio e vanádio, classificando-os como micronutrientes essenciais.

De acordo com Buckman & Brady (1968) e Resende (2005), cátions como ferro, manganês, zinco e cobre reagem a algumas características do solo, como:

- ✍ pH do solo: os cátions micronutrientes apresentam maiores solubilidade e disponibilidade sob condições ácidas. À medida que o pH aumenta no meio, as formas iônicas dos cátions se modificam para óxidos e hidróxidos, sendo estes insolúveis.
- ✍ Estado de oxidação (Eh): o ferro, manganês e cobre são encontrados no solo com mais de uma valência, tornando-se mais ou menos solúveis de acordo com o meio (redutor ou oxidante).

- ✍ Elevados teores de matéria orgânica também podem levar à deficiência de cátions metálicos (principalmente o Cu) que formam complexos de alta estabilidade com compostos orgânicos.

2.4.2.1 – Boro

De acordo com Mason (1971) e Resende (2005), na crosta terrestre encontra-se cerca de 0,01% de boro, sendo mais comum como elemento-traço em rochas como granitos, basaltos, calcários, em sedimentos marinhos e em minerais como turmalina, biotita, muscovita e na forma de boratos e borossilicatos, embora poucos tenham importância como fonte deste elemento. Resende (2005) destaca que a principal fonte de boro para as plantas nos solos agrícolas é a matéria orgânica.

Segundo Havlin *et al.* (2005) o boro é predominantemente absorvido pelas plantas na forma de H_3BO_3 . As formas aniônicas ($H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} , BO_3^{3-} e $B_4O_7^{2-}$) existem quando o pH do solo é superior a 7, embora as plantas absorvam menos essas formas que o H_3BO_3 . Devido a sua alta solubilidade em água, o teor de boro nos solos é baixo em regiões com altas taxas de pluviosidade.

Os fatores que afetam a disponibilidade do boro são (Havlin *et al.* 2005):

- ✍ pH do solo: a disponibilidade do B diminui com o aumento do pH.
- ✍ Matéria orgânica: aumenta a disponibilidade do B para as plantas, podendo até causar fitotoxicidade.
- ✍ Textura do solo: solos bem drenados possuem baixa disponibilidade em B.
- ✍ Interação com outros nutrientes: quando há alta disponibilidade de Ca^{2+} , existe grande disponibilidade de B. Com a diminuição da oferta de Ca^{2+} , também há baixo aproveitamento de B pelas plantas. Isso acontece devido a disputa por locais preferenciais de adsorção.

O boro, segundo Lápido-Loureiro & Nascimento (2003) atua no crescimento das células, polinização, desenvolvimento das sementes, formação dos nódulos das leguminosas, crescimento dos ramos e frutos e formação das proteínas.

2.4.2.2 – Cloro

Segundo Mason (1971) a quantidade de cloro presente na crosta terrestre é cerca de 0,05%, proveniente do intemperismo de rochas ígneas e metamórficas. A maior parte do cloro presente nos solos, de acordo com Buckmam & Brady (1968) e Resende (2005), encontra-se sob a forma cloretos de sódio, potássio, magnésio ou cálcio. Os íons cloreto não são adsorvidos pelos argilominerais negativamente carregados e estão, portanto, sujeitos à lixiviação.

Lapido-Loureiro & Nascimento (2003) e Havlin *et al.* (2005) descrevem a importância do cloro na correção de deficiências, no controle de organismos causadores de doenças, participação na fotossíntese, juntamente com o manganês e participação com cerca de 10% da composição dos cloroplastos.

2.4.2.3 – Cobre

O cobre tem sua origem ligada a sulfetos e óxidos encontrados em rochas máficas. Embora o cobre possa assumir duas valências (Cu^{1+} e Cu^{2+}), a forma bivalente é a mais aproveitada pelas plantas. De acordo com Mason (1971), este elemento está presente na crosta com cerca de 0,05%.

Segundo Havlin *et al.* 2005, parte do cobre é retido pelos argilominerais do solo, de maneira idêntica ao Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , pela matéria orgânica e pelos óxidos de Fe/Al. Com exceção do Pb^{2+} e Hg^{2+} , o Cu^{2+} é o metal divalente mais fortemente adsorvido por óxidos de Fe/Al. O mecanismo de adsorção com óxidos é uma atração eletrostática do Cu^{2+} pela CTC das partículas dos argilominerais e envolve a formação de ligações de superfície de $\text{Cu} - \text{O} - \text{Al}$ ou $\text{Cu} - \text{O} - \text{Fe}$, sendo esse processo controlado pela quantidade de grupos OH^- da superfície. A adsorção do Cu aumenta com o aumento do pH devido ao (1) aumento dos locais de adsorção dependente do pH nos argilominerais e na matéria orgânica, (2) a redução da competição pelos locais de adsorção com o H^+ e (3) a mudança do estado de hidrólise do Cu em solução. Resende (2005) também alerta que esse elemento, juntamente com o zinco, pode adsorver-se fortemente aos colóides inorgânicos do solo e formar complexos com a matéria orgânica.

Segundo Havlin *et al.* (2005) os fatores que afetam a disponibilidade do Cu^{2+} são:

- ✍ Textura: solos com textura mais grosseira tendem a ser mais lixiviados e conseqüentemente a perda de Cu^{2+} é maior.
- ✍ pH do solo: o Cu^{2+} diminui em solução com o aumento do pH devido à diminuição da solubilidade do mineral e aumento da adsorção.
- ✍ Interação com outros nutrientes: altas concentrações de Zn, Fe e P na solução do solo deprecia a absorção do Cu pelas raízes.

O cobre, nas plantas, é indispensável na fotossíntese, formação da clorofila, participação no processo de formação do açúcar (água + gás carbônico + luz), ativa enzimas com função de desintoxicar a planta de radicais livres (Lapido-Loureiro & Nascimento, 2003).

2.4.2.4 – Ferro

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, de acordo com Mason (1971). Participa da composição de vários minerais e rochas e contribui na composição da crosta com aproximadamente 7% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$). Mesmo sendo um elemento com grande abundância, Resende (2005) alerta que a deficiência pode ocorrer, mesmo em solos com elevados conteúdos de Fe, pois pequena proporção permanece solúvel, variando de acordo com as condições reinantes no meio.

Segundo Jorge (1983), o ferro solúvel e trocável está presente no solo sob a forma de Fe^{2+} (ferrosa). O Fe^{3+} (férrica) não é trocável e é insolúvel. Mas Havlin *et al.* (2005) afirmam que as raízes absorvem tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} , dependendo do meio em que se encontram, graças a ação queladora de substâncias excretadas pelas raízes que quelam o Fe^{3+} para dentro da planta e no interior da mesma ocorrem transformação para a forma de Fe^{2+} . O teor de Fe^{3+} aumenta com o aumento da acidez, e, de acordo com o grau de acidez, pode formar hidróxidos. Em solos úmidos ou inundados, onde o ambiente é redutor, a forma ferrosa (Fe^{2+}) é a mais encontrada.

Nos solos, podem ser encontrados três grupos de compostos ferruginosos (Jorge, 1983):

- ✍ Óxidos e hidróxidos, como goethita (mais abundante), hematita (produto de condições tropicais), etc.
- ✍ Filossilicatos com ferro, onde esse elemento ocupa lugar de destaque na estrutura de alguns argilominerais, como a vermiculita, montmorilonita, etc.
- ✍ Produtos ferruginosos e complexos argilo-húmicos: a ligação do ferro com a matéria orgânica forma complexos. Nos argilominerais, satisfaz todas as posições de troca (negativas), transformando o conjunto em um complexo eletropositivo, ou, com a fixação menos intensa de ferro, um complexo eletronegativo.

Mas a disponibilidade do ferro no solo também pode ser afetada por alguns fatores (Havlin *et al.* 2005):

- ✍ pH e íons carbonato: o alto pH está associado com acumulação de íons HCO_3^- , que surgem da reação do calcário com a água e gás carbônico, liberando $\text{Ca}_2^+ + 2 \text{HCO}_3^-$. O bicarbonato tende a formar compostos com esses íons, diminuindo assim sua disponibilidade no solo.
- ✍ Matéria orgânica: quando está presente em solos bem drenados, aumenta a solubilização desse micronutriente através de reações de quelação. Já em solos com drenagem deficiente, a matéria orgânica tende a diminuir a disponibilidade do ferro para as plantas.
- ✍ Interação com outros elementos: o ferro tende a reagir como Cu, Mn, Zn, Mo, P, NO_3^- e HCO_3^- , diminuindo e/ou dificultando sua disponibilidade e aproveitamento pelas plantas.

Sobre a interação ferro e outros íons presentes no solo, Wolthoorn *et al.* (2004) também citam alguns elementos, além da sílica (na forma H_4SiO_4 e H_3SiO_4), que associados a matéria orgânica dissolvida no perfil, podem afetar a oxidação do Fe^{2+} .

Segundo este autor, os íons PO_4^{3-} , Mn^{2+} , SiO_4^{4-} e a matéria orgânica dissolvida interferem na adsorção específica do Fe^{2+} na medida em que há competição entre o Fe^{2+} e o PO_4^{3-} , Mn^{2+} , SiO_4^{4-} e a matéria orgânica pela disponibilidade das posições de ligação. Esses íons e a matéria orgânica podem interferir na adsorção específica

do Fe^{2+} alterando localmente as propriedades de superfície, quando adsorvidos por argilominerais ou óxidos/hidróxidos de ferro. Os íons reduzem a disponibilidade de posições de ligação, sendo possível o aumento do Fe^{2+} livre.

No caso da goethita, muito presente nos solos tropicais, Wolthoorn *et al.* (2004) mostraram que cada íon, como o PO_4^{3-} por exemplo, e grupos de elementos presentes na matéria orgânica ligam-se especificamente a grupos coordenados presentes na superfície da goethita, competindo com o Fe^{2+} pela mesma posição reativa da superfície.

O ferro, de acordo com Jorge (1983) e Lapido-Loureiro & Nascimento (2003), é aproveitado pelos vegetais no metabolismo para o crescimento e reprodução da planta, catalisador na formação da clorofila e transportador de oxigênio, síntese de proteínas e formação de sistemas respiratórios enzimáticos.

2.4.2.5 – Manganês

Segundo Mason (1971), a quantidade de manganês encontrada na crosta terrestre é cerca de 0,09%. O manganês é proveniente de minerais com ferro, do qual é substituinte comum, como a biotita, piroxênio, anfibólio, olivina e a pirolusita, que ocorrem na maioria das rochas cristalinas e sedimentares.

O manganês apresenta-se em várias formas (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}). No solo, a forma aproveitável pelas plantas é a bivalente (Mn^{2+}), que, segundo Havlin *et al.* (2005) encontra-se nessa forma através da ação de microorganismos do solo:

Os fatores que afetam a disponibilidade do Mn no solo são (Havlin *et al.* 2005):

- ✍ pH do solo: quando o pH é aumentado com aplicação de calcário acaba diminuindo o Mn^{2+} solúvel e trocável por precipitação como MnO_2 .
- ✍ Matéria orgânica: dependendo da origem do material orgânico o Mn^{2+} pode formar compostos orgânicos, diminuindo assim sua solubilidade e disponibilidade no meio.

- ✍ Interação com outros nutrientes: Cu, Fe e Zn reduzem a absorção do Mn pelas plantas.

De acordo com Jorge (1983), Lapido-Loureiro & Nascimento (2003) e Havlin *et al.* (2005), o manganês atua na conversão do N-nitrato para uma forma utilizada pela planta para produzir aminoácidos e proteínas, nas reações de fotossíntese, ativação enzimática e crescimento das raízes.

2.4.2.6 – Molibdênio

A quantidade de molibdênio na crosta, de acordo com Mason (1971), é de 0,0015%, apresentando-se como elemento traço em minerais como olivina, piroxênio, anfibólio, etc.

O Mo em solução ocorre predominantemente como MoO_4^{2-} , HMoO_4^- e $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$, sendo a primeira forma preferencialmente absorvida pelas plantas. A concentração da primeira e da segunda forma aumenta com o aumento do pH do solo (Havlin *et al.* 2005). Nessas condições, segundo Buckman & Brady (1968), por causa das cargas opostas, os cátions reagem com os argilominerais e os ânions com os compostos de ferro e alumínio, formando novos compostos. Além disso, o íon molibdato (MoO_4^{2-}) quando fixado, poderá ser substituído pelos fosfatos por permuta de ânions.

De acordo com Havlin *et al.* (2005), os fatores que afetam a disponibilidade do molibdênio são:

- ✍ pH do solo: a disponibilidade do MoO_4^{2-} aumenta com o aumento do pH do solo, principalmente quando é proporcionado pela calagem, onde o Ca^{2+} aumenta a disponibilidade do Mo.
- ✍ Óxidos de Al/Fe: o Mo é fortemente adsorvido pela superfície dos óxidos de Fe/Al, tornando-se indisponível para as plantas.
- ✍ Interação com outros nutrientes: o P aumenta a absorção do Mo pelas plantas, provavelmente devido a troca do adsorvido MoO_4^{2-} . Em contraste, altos níveis em solução de SO_4^{2-} deprecia a absorção do Mo pelas plantas. Tanto o Cu quanto o Mn e o NH_4^+ também reduzem a absorção do Mo. Contudo, o Mg e o NO_3^- têm um efeito oposto e melhora a absorção do Mo.

Segundo Jorge (1983) e Lapido-Loureiro & Nascimento (2003), o molibdênio auxilia a planta na transformação do nitrogênio em forma de nitrato (NO_3^-) para nitrito (NO_2^-). No interior da planta, o N na forma de nitrato tem que ser reduzido para amônio para ser utilizado nas suas funções vitais. Neste processo o molibdênio é essencial, pois ele é necessário para a formação da enzima responsável por esta reação de redução, chamada redutase do nitrato. Sem o molibdênio não se tem a enzima e a planta passa a apresentar deficiência de nitrogênio.

2.4.2.7 – Níquel

Segundo Mason (1971), a porcentagem de níquel presente na crosta terrestre é de cerca de 0,0075%, proveniente de rochas ígneas ultramáficas e depósitos de origem supérgena. Encontra-se no solo sob a forma de Ni^{2+} .

De acordo com Havlin *et al.* (2005), aparentemente o níquel é um componente da urease, substância que cataliza a reação de metabolismo do $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ e no maior rendimento em tamanho e produção de grãos.

2.4.2.8 – Zinco

De acordo com Mason (1971), o zinco encontra-se na crosta com aproximadamente 0,07%, sendo proveniente de rochas ígneas ácidas e básicas. No solo, encontra-se sob a forma bivalente (Zn^{2+}), sendo mais disponível às plantas em condições ácidas. Com o aumento do pH, o zinco pode ser transformar em hidróxidos menos solúveis.

Havlin *et al.* (2005) abordam alguns fatores que afetam a disponibilidade do Zn, como:

- ✍ pH do solo: a disponibilidade do Zn^{2+} é diminuída com o aumento do pH, formando compostos insolúveis amorfos com o Fe (ZnFe_2O_4) e/ ou (ZnSiO_4). Além disso, com o aumento do pH e redução do Zn^{2+} em solução, o mesmo pode ser adsorvido pelo CaCO_3 , argilominerais, oxihidróxidos de Al/Fe e pela superfície da matéria orgânica.
- ✍ Matéria orgânica: o Zn^{2+} forma complexos estáveis com os compostos orgânicos de alto peso molecular, impedido sua utilização pelas plantas.

- ✍ Interação com outros nutrientes: cátions metálicos, incluindo Cu^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} inibem a absorção de Zn^{2+} , provavelmente por causa da competição pelos mesmos locais de adsorção.

Nas plantas, de acordo com Jorge (1983) e Lápido-Loureiro & Nascimento (2003), o zinco ocupa uma posição de destaque na formação de um fitohormônio que é responsável pelo crescimento longitudinal das células vegetais, além de ser um ativador de enzimas.

2.4.3 – Elementos essenciais

Em adição aos macronutrientes e micronutrientes, alguns elementos, segundo Havlin *et al.* (2005), são benéficos para algumas plantas mas não são necessariamente considerados para finalização do ciclo de vida da planta, além de seu comportamento no solo e na planta não serem bem conhecidos, sendo então classificados por esses autores como elementos essenciais.

2.4.3.1 – Cobalto

Na crosta, o cobalto encontra-se em concentrações de cerca de 40 ppm, originando-se da alteração de alguns minerais ferro-magnesianos (Havlin *et al.* 2005). Apresenta-se no solo sob a forma de Co_2^+ , sofrendo também adsorção nos locais de troca e pelos complexos argilominerais - matéria orgânica, processo similar ao que ocorre com outros cátions metálicos.

Segundo Havlin *et al.* (2005) a disponibilidade do Co_2^+ diminui com o aumento da capacidade de adsorção dos óxidos de Fe/Al/Mn, em solos com correção de acidez recente e muito drenados, já que o Co_2^+ é facilmente lixiviado. Contudo, sua disponibilidade pode ser favorecida pelo aumento das condições de acidez.

O Co_2^+ é essencial para o crescimento de microorganismos simbióticos de vida livre que fixam N_2 .

2.4.3.2 – Sódio

A concentração de sódio na crosta terrestre, na forma de Na_2O , de acordo com Mason (1971) é de aproximadamente 3,91%, sendo proveniente principalmente de minerais como o feldspato. No solo, segundo Havlin *et al.* 2005, apresenta-se sob a forma de Na^+ .

A função do Na^+ nas plantas é contribuir para o seu crescimento e desenvolvimento.

2.4.3.3 – Silício

O silício é o elemento mais abundante da crosta terrestre, com aproximadamente 60,18% na forma de SiO_2 (Mason, 1971). É proveniente do intemperismo de minerais primários e secundários, sendo o principal representante o quartzo. Na solução do solo apresenta-se sob a forma de H_4SiO_4^0 (Havlin *et al.* 2005), sendo que sua presença pode ser reduzida em solos intensamente intemperizados, baixo pH e presença de óxidos de Fe/Al, já que o Si é adsorvido pela superfície desses minerais.

O silício contribui para uma remediação parcial dos efeitos tóxicos de elementos como Mn^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+} , aumento da resistência contra doenças e das hastes das plantas, aumento da disponibilidade do P e redução da transpiração.

2.4.3.4 – Selênio

A concentração de selênio na crosta terrestre é muito pequena, com cerca de 0,09ppm em rochas, sendo encontrado principalmente em minerais de origem sedimentar (Havlin *et al.* 2005).

No solo, pode-se apresentar em cinco estados diferentes de oxidação: (1) Se^{2-} , que é insolúvel e está associado ao S^{2-} em solos de regiões semi-áridas, (2) Se^0 , que está presente em pequenas quantidades em alguns solos, podendo ser oxidados para selenitos (SeO_3^{2-}) e selenatos (SeO_4^{2-}) por microorganismos em solos neutros ou básicos, (3) SeO_3^{2-} , que ocorre em grande parte dos solos ácidos formando complexos estáveis com os óxidos de Fe. As plantas absorvem os selenitos mas geralmente utilizam mais os selenatos, (4) SeO_4^{2-} , que estão freqüentemente associados com o SO_4^{2-} em solos de regiões áridas. As outras formas de Se acabam sendo oxidadas para SeO_4^{2-} . Os selenatos são altamente solúveis e prontamente

disponíveis para as plantas, sendo responsáveis pela toxicidade por Se nas plantas e (5) Se orgânico, que é responsável por cerca de 40% do Se presente em alguns solos, ocorrendo complexado em compostos orgânicos.

Em algumas espécies de plantas, de acordo com Havlin *et al.* (2005), o Se faz parte da composição de um aminoácido que atua no crescimento vegetal.

2.4.3.5 – Vanádio

Segundo Mason (1971), a concentração de vanádio na crosta é de aproximadamente 135 ppm, derivado do intemperismo de rochas ígneas. Havlin *et al.* (2005) não informa a forma iônica em que o vanádio é encontrado no solo.

Nas plantas, o vanádio contribui nas reações biológicas de oxidação e redução.

2.5 – O fósforo

O fósforo, um dos macronutrientes mais importantes no desenvolvimento das plantas, também é um dos mais problemáticos com relação ao seu comportamento no solo. Por possuir grande afinidade com certos íons como ferro e alumínio, presentes em grande quantidade nos solos tropicais, pode se tornar rapidamente indisponível quando adicionado aos mesmos.

O teor médio de fósforo presente na litosfera é de 0,3%, expresso como P_2O_5 (Mason, 1971).

O fósforo presente nos solos é proveniente de duas fontes:

- ✍ Minerais primários, principalmente apatita, com fórmula geral $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH, Cl)_2$. Apresenta-se como mineral acessório em vários tipos de rochas, mas concentrações para exploração econômica ocorrem comumente em rochas ígneas e em rochas sedimentares marinhas.
- ✍ Minerais secundários, formados durante o intemperismo de materiais com disponibilidade em fósforo, nos quais destacam-se, por sua abundância, os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, com fórmula geral simplificada $A.Al_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$, recebendo denominações específicas de acordo com o

cátion que entra na posição A (Ca: crandallita, Sr: goyazita, Ba: gorceixita, entre outros) (Toledo, 2000).

Nos solos, de acordo com Jorge (1983), o fósforo apresenta-se sob as seguintes formas:

- ✍ Na forma solúvel, quando o elemento é liberado na alteração dos minerais primários e secundários;
- ✍ Na forma de minerais secundários insolúveis, não contribuindo para o fornecimento de fósforo para o solo e conseqüentemente para as plantas;
- ✍ Adsorvidos nos argilominerais e nos óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio;
- ✍ Como elemento constituinte da matéria orgânica;

A matéria orgânica e os microorganismos podem auxiliar na disponibilização do fósforo, já que os ácidos orgânicos resultantes da decomposição de plantas produzem compostos com o ferro e com o alumínio, prendendo-os de forma a anular a adsorção do fósforo, mantendo-o livre para ser utilizado pelas plantas. Wolthoorn *et al.* (2004), em estudos de laboratório, confirmaram que em um meio onde estão presentes a matéria orgânica, o Fe^{2+} e o PO_4^{3-} , por exemplo, os ácidos orgânicos presentes passam a ter cargas negativas, atraindo os íons Fe^{2+} preferencialmente aos íons PO_4^{3-} , deixando-os livres para serem absorvidos pelas plantas. A matéria orgânica também atua na criação de condições propícias ao desenvolvimento dos microorganismos. Esses seres, ao se alimentarem de solo e restos vegetais, utilizam o fósforo presente no meio para a formação do seu tecido corporal e, com sua morte e conseqüente decomposição, o elemento vai sendo liberado gradualmente, podendo ser aproveitado pelas plantas.

O fósforo, para as plantas, é indispensável no crescimento das plantas, na conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo. Possui função chave na fotossíntese, metabolismo dos açúcares, armazenamento/transformação de energia, divisão celular e transferência de informação genética (Lapido-Loureiro & Nascimento, 2003).

2.5.1 – O problema do fósforo no solo

A questão do fósforo, segundo Buckmam & Brady (1968) e Havlin *et al.* (2005) possui grande importância pois a maior parte desse elemento presente no solo não está em forma assimilável pelas plantas, já que existem vários fatores que influenciam a fixação e a disponibilização do P no solo. Esses fatores são:

a) Pequena quantidade total existente no solo

A reduzida quantidade de fósforo no solo é devida à baixa porcentagem média desse elemento presente na crosta terrestre. Além disso, quando disponível, o íon fosfato forma compostos insolúveis.

b) Indisponibilidade do elemento para as plantas, que ocorre por influência dos seguintes fatores:

✍ pH e íons fosfato: a disponibilidade do fósforo está associada à sua forma iônica, que é influenciada pelo pH do solo. Assim, em condições ácidas, apenas os íons H_2PO_4^- acham-se presentes. Se o pH for aumentado, ou seja, em condições alcalinas, dominarão os íons HPO_4^{2-} e finalmente os PO_4^{3-} , de acordo com a reação abaixo:

Em geral, os íons H_2PO_4^- são considerados mais disponíveis para os vegetais que os íons HPO_4^{2-} , mas de acordo com os outros íons presentes no solo, essa situação de disponibilidade pode mudar. Por exemplo, na presença de íons alumínio em condições ácidas, como acontece normalmente nos solos tropicais, e íons cálcio em condições de alcalinidade, como é o caso de solos que sofreram calagem recente, esses elementos podem influenciar na disponibilidade do fósforo (Haynes & Naidu, 1998).

Nos solos ácidos, as reações do alumínio com os íons H_2PO_4^- ocorreriam imediatamente, formando fosfatos aluminosos e tornando o fósforo insolúvel e indisponível para o aproveitamento pelas plantas:

Como na maioria dos solos tropicais predominam os íons de ferro e de alumínio em relação às quantidades de H_2PO_4^- , formam-se fosfatos insolúveis com o fósforo disponível, sobrando ainda no sistema íons ferro e alumínio.

No caso dos solos alcalinos, a precipitação dos fosfatos é causada, principalmente, pelos compostos de cálcio, em especial o CaCO_3 , que é muito utilizado na correção da acidez. Os fosfatos disponíveis reagem com o CaCO_3 , formando produtos ainda mais insolúveis:

Os íons fosfato também reagem com o íon Ca^{2+} adsorvido nos argilominerais, originando produtos insolúveis:

(solúvel) (adsorvido) (insolúvel)

Sobre a influência do pH e de íons cálcio presentes no solo, Alvarez *et al.* (2004) estudaram a influência do ácido húmico, um dos ácidos formados durante a decomposição de materiais vegetais, na precipitação de fosfatos de cálcio em diferentes valores de pH. Essa preocupação advém do fato de que um dos insumos mais utilizados na agricultura são os adubos fosfatados e o CaCO_3 para a correção de acidez e, como esses produtos são aplicados em quantidades superiores à capacidade de utilização pelas plantas, acabam supersaturando o sistema, promovendo reações entre os íons fosfato (PO_4^{3-}) e cálcio (Ca^{2+}), originando fosfatos de cálcio insolúveis.

Segundo este autor, quando existe uma camada de matéria orgânica presente no solo, em pHs ácidos ou próximos da neutralidade, o processo de formação de fosfatos de cálcio insolúveis pode ser retardado e reduzido pelo ácido húmico produzido pela matéria orgânica em decomposição. Os resultados obtidos por Alvarez *et al.* (2004) mostraram que uma solução viável para manter o íon fosfato mais disponível no solo para absorção pelas plantas é através da aplicação de

fertilizantes fosfatados e CaCO_3 para correção de acidez associados à matéria orgânica, podendo diminuir assim a formação de fosfatos insolúveis.

- ✍ Matéria orgânica: os compostos orgânicos no solo aumentam a disponibilidade do P pela (1) formação de complexos organofosfatados que são mais facilmente assimilados pelas plantas, (2) a substituição dos ânions H_2PO_4^- dos locais de adsorção, (3) o recobrimento dos óxidos de Fe/Al pelo húmus, formando uma cobertura protetora e reduzindo a adsorção do P e (4) o aumento da quantidade de P orgânico mineralizado convertido para P inorgânico, que é a forma assimilável pelas plantas. Além disso, os ânions orgânicos produzidos pela decomposição da matéria orgânica formam complexos estáveis com o Fe e o Al, evitando sua reação com o H_2PO_4^- .
- ✍ Fixação pelos óxidos/hidróxidos: segundo Havlin *et al.* (2005), os óxidos de Fe e Al ocorrem como partículas discretas no solo ou como camada ou filme em outras partículas do solo, além de existirem compostos amorfos de hidróxido de alumínio entre as camadas expansivas dos aluminossilicatos. Em solos com significativo conteúdo desses elementos, como os solos tropicais, existe grande capacidade de fixação de P por causa da sua grande área superficial. Os óxidos de ferro e de alumínio, por serem carregados positivamente, acabam atraindo o íon H_2PO_4^- e outros ânions presentes, sendo assim adsorvidos. No caso dos hidróxidos, Wolthoorn *et al.* (2004) pesquisaram a adsorção do íon PO_4^{3-} pela goethita. Quando o íon PO_4^{3-} é adsorvido por este argilomineral, pode acontecer que sua superfície torna-se negativamente carregada quando o PO_4^{3-} é adsorvido, atraindo outros cátions presentes no meio.

c) Fixação dos fosfatos pelos argilominerais

A fixação por argilominerais pode ser explicada de várias maneiras (Mello *et al.* 1983):

- ✍ Substituição de grupos OH^- da superfície dos cristais, encontrando apoio no fato de que argilominerais com baixa relação $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$ (tipo 1:1) fixam maiores quantidades de fosfato que argilominerais com tal relação elevada (tipo 2:1). Isso está de acordo com o maior número de grupos OH^- expostos nas argilas 1:1.

- ✍ Formação de ligações argilominerais-cálcio-fosfato: os argilominerais saturados em Ca^{2+} fixam maiores quantidades de fosfato que as mesmas argilas saturadas com cátions monovalentes, já que para satisfazer o cálcio são necessários dois íons fosfatos:

- ✍ Reação com ferro e alumínio das bordas dos cristais: esses íons são removidos das bordas dos silicatos e reagem com H_2PO_4^- formando hidroxifosfatos.

- ✍ Substituição de hidroxilas da superfície da caulinita por tetraedros de fosfato: a camada de grupos OH^- da superfície externa é substituída por tetraedros de fosfato, sendo este fenômeno mais intenso em pH ácido, pois nessas condições as hidroxilas se dissociam em maiores quantidades.

A baixa eficiência do P na fertilização, de acordo com Ohno *et al.* (2005) é principalmente devido a fixação do P através dessas reações de adsorção e precipitação nos solos. A solubilidade natural dos principais compostos de P nos solos tem dificuldade para fornecer o P suficiente para um alto rendimento das culturas sem nenhuma adição adicional de fertilizantes inorgânicos. Embora essa prática promova altas produções, também conduz a eutrofização quando o solo, rico em P, erode dos campos e é carregado para as águas superficiais ou quando o P se movimenta lateral e verticalmente no perfil de solo. Embora as terras usadas para agricultura não sejam a única fonte de P envolvido na eutrofização, existe uma aceitação crescente que as atividades agrícolas como fertilização e aplicação de adubos químicos e, em menor escala, adubos orgânicos, representem uma fonte significativa de P para as águas superficiais (Ohno *et al.* 2005, Leinweber *et al.* 1999 e Domburg *et al.* 1998).

2.6 – Fertilizantes químicos fosfatados: produção e problemática nos processos industriais e nos solos

No Brasil, a quase totalidade do minério fosfático provém de concentrações apatíticas associadas a complexos ígneos carbonatíticos, sendo que apenas uma mina em operação aproveita a rocha sã (Jacupiranga – SP) e, nos demais casos, o minério utilizado é o residual, enriquecido pela alteração laterítica (Toledo, 1999). Essa autora ainda destaca que as características morfológicas, químicas e físicas das apatitas é que determinam seu comportamento durante a concentração e o beneficiamento dos minérios apatíticos. A concentração da apatita nas usinas de beneficiamento é realizada através de flotação aniônica, com uma associação de substâncias com propriedades coletoras e depressoras, e selecionadas e balanceadas conforme os minerais a serem separados (apatita e minerais de ganga). Assim, quanto mais homogêneo um minério, mais eficientes poderão ser estes processos. No entanto, diversos tipos de grãos de apatita são originados em diferentes etapas de desenvolvimento dos maciços, resultando em heterogeneidades de difícil controle no momento do beneficiamento, como ocorre em vários maciços brasileiros (Ferrari *et al.* 2001; Toledo *et al.*, 2004).

Além da ocorrência de diferentes gerações de apatitas, Toledo *et al.* (2004) ainda destacam que pode ocorrer modificação de tipos já existentes pela superposição de novos ambientes, o que pode incrementar a heterogeneidade, como o caso de alteração por dissolução incongruente, troca de íons ou por dissolução parcial durante o intemperismo da apatita não supérgena, modificando a densidade e o comportamento mecânico dos grãos apatíticos durante os processo industriais.

A grande maioria dos fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil origina-se principalmente do tratamento sulfúrico de concentrados de apatita, que requerem teores de aproximadamente 37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , o que inviabiliza a utilização de fosfatos secundários, por exemplo, além de apresentar alguns problemas, como a formação de grande volume de rejeitos, como o fosfogesso e a impossibilidade de recuperação de produtos de grande valor comercial, como os elementos terras raras (ETRs). A obtenção de concentrados que atendam às especificações de mercado, especialmente o elevado teor, inviabiliza a exploração mineira de muitos depósitos de rochas fosfáticas. Além disso, resulta em

grandes perdas de fósforo durante o rigoroso processo de concentração. Ou seja, grandes volumes de matérias primas minerais deixam de constituir jazidas, passando a serem considerados estéreis ou minérios marginais e porções significativas do material lavrado são desprezadas como rejeitos de beneficiamento.

Righi *et al.* (2005) em recente estudo, enfatizam, do ponto de vista ambiental, a importância da utilização de processos alternativos aos normalmente usados na produção de fertilizantes fosfatados. Esses autores mostraram que, com a rota nítrica, ou seja, o ataque do minério fosfático por HNO_3 ao invés de H_2SO_4 geram como produtos da reação $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e H_3PO_4 , que permanecem no fertilizante. Desse modo, além de se obter um fertilizante complexo (com nitrogênio e fósforo), ainda evita a produção de fosfogesso, produto residual do processo químico, que contém grande quantidade de elementos como urânio, cádmio, etc. e constitui-se uma das principais causas de poluição radioativa na produção de fertilizantes fosfatados.

Begun *et al.* (2004) enfatizaram a importância da utilização de rochas fosfáticas qualitativamente pobres que não sejam adequadas para a produção de fertilizantes convencionais. Esses autores fizeram a compactação a seco da rocha fosfática com fertilizante solúvel, na proporção 1:1. Obtiveram resultados interessantes, mostrando que a rocha fosfática mais o fertilizante solúvel apresentaram melhores resultados em comparação com fertilizante ou rocha fosfática aplicados isoladamente. Esses dados indicam que um fertilizante ideal seria o que oferecesse uma solubilidade média, ou seja, um fornecimento rápido de nutrientes em uma primeira fase de desenvolvimento da planta, e uma liberação posterior provocada, principalmente, pela ação de ácidos orgânicos produzidos pelas plantas que solubilizariam a parte menos solúvel do material.

Assim, torna-se imprescindível a busca por novos métodos de utilização das atuais jazidas de rochas fosfáticas, através de novos processos de beneficiamento e estudos sobre o aproveitamento de jazidas com baixo teor em P_2O_5 e dos fosfatos secundários, muito presentes na maioria dos complexos carbonatíticos brasileiros.

2.7 – Fertilização de solos: a busca por métodos alternativos

De acordo com Baligar *et al.* (1997) os solos ácidos ocupam aproximadamente 30% das terras emersas do globo e possuem um grande potencial para a produção agrícola e agroflorestal. Entretanto, a baixa disponibilidade de nutrientes, principalmente P, Ca, e Mg, entre outros, e acidez com relativa toxicidade, por causa do Al e do Mn presentes nesses solos, dificultam o crescimento normal das plantas. A aplicação de calcários, fertilizantes e adubos orgânicos é geralmente essencial para a redução da acidez e a melhoria da produção potencial das culturas.

No caso do Brasil, os solos tropicais ácidos são de extrema importância, já que, segundo Melfi (1997), recobrem cerca de 65% do território brasileiro e apresentam processos de transformação e propriedades mais complexos que os solos submetidos ao clima temperado. Assim, tendo em vista o estado crescente de degradação verificado nos solos brasileiros, é essencial a proposição de mudanças relacionadas às técnicas de manejo agrícola, com a utilização de insumos mais adequados às características físicas e químicas e ao tipo climático predominante.

Mesmo com toda a problemática existente na utilização dos solos tropicais para a agricultura, Lamon (2001 *apud* Lapido-Loureiro & Nascimento, 2003) afirma que o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais e com grande potencial para crescimento, já que dos 330 milhões de hectares de área agricultável, apenas 14% (45 milhões) estão em produção. Lapido-Loureiro & Nascimento (2003) acreditam que o país poderá ser um dos grandes produtores mundiais de alimentos em um cenário de crescimento e desenvolvimento de uma agricultura competitiva e sustentável, onde os métodos de fertilização utilizados terão grande relevância.

Mas o Brasil, para fortalecer tal posição, terá que buscar soluções para dois pontos frágeis: (1) a produção nacional de matérias primas e de produtos intermediários para fertilizantes é acentuadamente insuficiente para atender as necessidades de um país que é o 4º consumidor mundial de fertilizantes e (2) mesmo utilizando grandes quantidades de fertilizantes importados, os mesmos não são adequados para as condições de solo e clima presentes em nosso país, necessitando buscar alternativas de fertilização que garantem ao mesmo tempo a produtividade agrícola e a conservação da fertilidade e da sustentabilidade da cobertura pedológica.

2.7.1 – Fertilização tradicional

Os métodos de fertilização tradicional adotados na maior parte das propriedades agrícolas no Brasil são baseados na utilização de adubos químicos, que possuem maior solubilidade e são de fácil aplicação no solo.

A complementação dos principais macroelementos, quando deficientes no solo, é feita normalmente com o NPK, um dos insumos mais conhecido e utilizado, que é composto basicamente por sais de nitrogênio, fósforo e potássio. Estes fertilizantes químicos possuem como característica principal a alta solubilidade, sendo os macronutrientes rapidamente disponibilizados no solo e absorvidos pelas plantas. Por outro lado, devido a esta solubilidade, o que não é aproveitado pelas plantas é facilmente lixiviado, sendo transportado para rios e lençol freático, podendo provocar a poluição dos mesmos.

O aumento do intemperismo, de acordo com Andrade *et al.* (2003), provoca mudança gradual em algumas características do solo, aumentando a capacidade de adsorver ânions, como o fosfato, presente nas formulações convencionais de adubos químicos. Esse tipo de adsorção caracteriza-se pela troca de ligantes da superfície dos óxidos e hidróxidos presentes no solo pelos íons fosfato em solução. Tal fato promove a diminuição da concentração de fosfato disponível para as plantas e, como consequência, doses mais elevadas de fertilizantes fosfatados são novamente aplicadas para aumentar a disponibilidade desse elemento para as plantas.

Ainda com relação ao fósforo, estudos realizados por Borggaard *et al.* (2004) mostraram a grande problemática que esse elemento causa ao meio ambiente quando adicionado nas formas solúveis. Segundo os autores, o excesso de aplicação de fertilizantes químicos, em especial os fosfatados, podem causar exaustão da capacidade de adsorção do fosfato e aumento da saturação do solo por esses íons. Com a limitada capacidade de adsorção, associada a acumulação deste elemento no solo, o mesmo é facilmente transportado por águas superficiais para camadas mais profundas do solo, drenagens e água subterrânea.

Além disso, outra consequência do excesso de íons fosfato no solo diagnosticada por esses autores é que, quando são utilizados herbicidas associados a fertilizantes

solúveis, o íon fosfato compete pelo mesmo local de adsorção com os íons presentes nos herbicidas, provocando, assim, aumento da saturação de fosfato e a diminuição da retenção dos íons do herbicida pelo solo. Esses íons, que podem ser metais pesados, ficam livres para serem transportados para rios e lençol freático.

Além de todas as reações que ocorrem entre o P e outros elementos, Börling *et al.* (2004) estudaram o acúmulo de P originado de fertilizantes solúveis nas camadas do solo, mostrando que este elemento, dependendo da quantidade existente no solo, pode se acumular não somente nas camadas superficiais, mas nas camadas mais profundas do solo, constituindo-se assim mais uma fonte de perda desse elemento para água subterrânea e/ou sistemas de drenagem.

Com relação ao N, Domburg *et al.* (1998) chamam a atenção que o excesso desse elemento nos solos é derivado, principalmente, dos fertilizantes químicos, e em pequena escala, das alterações dos tipos de cultura e das práticas agrícolas ao longo do tempo, que podem modificar a reserva de N no solo, podendo diminuir ou aumentar a perda por lixiviação. O excesso de N no meio contribui para acelerar os processos de eutrofização.

As formulações de NPK foram elaboradas para as características presentes nos solos de clima temperado, onde há temperaturas amenas e baixas taxas de pluviosidade, fatores que favorecem a aplicação desses fertilizantes, já que os mesmos não serão facilmente lixiviados. Além disso, a baixa pluviosidade e temperatura ocasionam intemperismo químico menos intenso, preservando assim os nutrientes naturais presentes no solo, e diminuindo a quantidade necessária desses adubos a serem aplicados.

2.7.2 – Fertilização a partir de materiais orgânicos

2.7.2.1 – Agricultura orgânica

A agricultura orgânica e a compostagem são técnicas muito difundidas e utilizadas pela maioria dos pequenos e médios agricultores para fertilização de solos, especialmente por ser de baixo custo e de fácil manejo. Stockdale *et al.* (2001) e Gosling & Shepherd (2005) mostram que a agricultura orgânica tem se expandido rapidamente nesses anos e tem sido vista como uma alternativa sustentável para o sistema agrícola intensivo desenvolvido nos últimos 50 anos.

A agricultura orgânica consiste no aproveitamento de restos de culturas agrícolas, provenientes de podas, colheitas, etc., e fezes de animais como gado, porco, galinha e outros, aplicados diretamente no solo e na maioria das vezes, separadamente.

Entre os vários benefícios da adição de material orgânico, Wang & Yang (2003) sugerem que o uso de restos de culturas e adubos de animais podem ser uma importante fonte de nutrientes, além de aumentar a concentração de carbono orgânico, promovendo maior agregação, melhoria na capacidade de retenção de água e no padrão de infiltração e diminuição da densidade do solo.

Oorts *et al.* (2003) relatam que a presença de matéria orgânica nos solos tropicais é de fundamental importância, já que contribuem significativamente para a capacidade de troca catiônica, sendo responsável por 25-90% do total de troca de nutrientes nos horizontes superficiais do solo.

Outra função importante da matéria orgânica é a possibilidade do melhor aproveitamento do fósforo, já que a eficiência da sua decomposição pode afetar a disponibilidade do P com (1) o aumento do P em solução devido a competitividade vantajosa dos ânions orgânicos formados pela decomposição pelos lugares do P nos locais de adsorção dos solos, (2) as mudanças na taxa de difusão do P inorgânico da biomassa microbiana como na atividade dos microorganismos e (3) mudanças no equilíbrio entre P inorgânico na solução e nos locais de adsorção do solo (Kwabiah *et al.* 2003; Parfitt *et al.* 2005 e FAO, 2004).

Kwabiah *et al.* (2003) e Parfitt *et al.* (2005) através de experimentos em casa de vegetação, mostraram que o uso de material orgânico em solos tropicais pode possibilitar o aumento da reserva de P orgânico no solo, beneficiando não só às culturas, como também proporcionando vantagens ambientais, como o aumento do ciclo de nutrientes, taxas de mineralização do P e a transformação de formas inorgânicas do P em formas mais disponíveis para as plantas. Em adição, o uso de materiais orgânicos melhora as características físicas e químicas dos solos.

Nwoke *et al.* (2004) estudaram o uso de resíduos orgânicos para o fornecimento, em curto prazo, de fósforo. Os resultados indicaram que os resíduos com decomposição acelerada liberam rapidamente os nutrientes, apesar da quantidade não ser

suficiente para manter as plantas, sendo necessário utilizar fontes complementares de nutrientes.

Existem muitas pesquisas que envolvem materiais orgânicos com fertilizantes químicos, principalmente o NPK, na tentativa de buscar uma agricultura mais sustentável, associando produtos naturais a fertilizantes industrializados. Essa associação é chamada de adubação organomineral (Kiehl, 1985), sendo incluído também nessa categoria o uso de materiais rochosos e minerais associados à matéria orgânica. Segundo este autor, o uso da adubação organomineral é igual ou superior a adubação exclusivamente orgânica ou mineral.

Wang & Yang (2003) realizaram experimentos de campo com milho, arroz e trevo egípcio, com vários tratamentos, envolvendo fertilizante químico NPK, fertilizante químico nitrogenado + esterco de porco, esterco de porco associado a várias porcentagens de fertilizante químico nitrogenado e adubo verde também misturado com fertilizante nitrogenado. Os resultados mostraram que, de uma forma geral, os experimentos associados à compostos orgânicos tiveram melhor desempenho em todos os quesitos avaliados: troca catiônica, quantidade de carbono orgânico no solo, quantidade de água retida, densidade do solo, estabilidade dos agregados e rendimento das culturas. Na pesquisa, os valores de pH aumentaram na maioria dos ensaios. Stamatiadis *et al.* 1999 (*apud* Wang & Yang, 2003) justificam que o aumento do pH está associado à matéria orgânica, e é provocado pela presença do fertilizante químico nitrogenado, que estimula a nitrificação do solo (formação do nitrato NO_3^-) e a acidificação. No quesito rendimento das culturas, os experimentos onde foram aplicados NPK obtiveram melhores resultados, mas pouco significantes em comparação com os ensaios que receberam os compostos orgânicos associados ao fertilizante nitrogenado.

Saïdou *et al.* (2003) também realizaram experimentos envolvendo fertilizante químico NPK e matéria orgânica em solos ferralíticos da África, que possuíam como elemento limitante o fósforo. O milho foi utilizado como cultura teste e os ensaios envolveram experimentos com matéria orgânica, NPK e matéria orgânica + NPK. Os resultados obtidos por esses autores indicaram que os lotes tratados somente com matéria orgânica não tiveram melhores resultados em comparação aos ensaios com NPK e NPK e matéria orgânica, mas a utilização do fósforo pelas plantas nos

experimentos com matéria orgânica foi mais alta que nos outros tratamentos, pois a matéria orgânica absorve e disponibiliza mais facilmente o referido elemento. Além disso, a matéria orgânica atua como agente agregador das estruturas do solo, auxiliando na diminuição da erosão e das taxas de lixiviação dos nutrientes. Já os ensaios que receberam somente NPK obtiveram baixa utilização eficiente do fósforo, enquanto que os experimentos com matéria orgânica + NPK conseguiram taxas de rendimento um pouco maiores comparado com o experimento que utilizou somente matéria orgânica. Apesar desses resultados, os autores acima citados não afirmaram se seria vantajoso ou não a associação do NPK a fontes de matéria orgânica para a promoção de uma agricultura mais sustentável.

Andrade *et al.* (2003) realizaram experimentos com ácidos orgânicos e húmicos, liberados durante a decomposição de matéria orgânica aplicada no solo, na adsorção e precipitação de fosfato em amostras de latossolo, um dos solos mais utilizados para agricultura no Brasil. Segundo estes autores, o solo pode adsorver ácidos orgânicos com grande energia, ocupando os sítios de adsorção de fosfato e aumentando a disponibilidade deste elemento para as plantas. Esses ácidos podem também formar complexos organometálicos estáveis com ferro e/ou alumínio, em várias faixas de pH, diminuindo a presença desses elementos livres no solo.

Os grupos carboxílicos dos ácidos orgânicos e húmicos podem dissociar-se, liberando seus prótons facilmente em ampla faixa de pH do solo, atacando os minerais do solo, promovendo a liberação do ferro e do alumínio que formam óxidos/hidróxidos e os ânions orgânicos passam a formar compostos solúveis com cátions metálicos. Esse efeito de dissolução pode favorecer a adsorção competitiva entre o fósforo e os ácidos orgânicos, reduzindo a superfície de adsorção do solo para o fosfato.

Erenstein (2003) faz uma extensa revisão sobre o *mulching*. Segundo este autor, *mulching* é uma tecnologia promissora e uma das pedras fundamentais para uma agricultura sustentável para os trópicos e sub-trópicos, e baseia-se na utilização de restos de culturas agrícolas para cobrir o solo, sendo naturalmente decomposto de acordo com as condições ambientais. A porcentagem de cobertura do solo pelos materiais orgânicos não deve ultrapassar 30%.

O material vegetativo do *mulch* pode ter várias origens, de acordo com a figura 4:

Figura 4 – As origens do material orgânico para a técnica do *mulch*: (a) material *ex situ*; (b) material produzido *in situ*; (c) plantio de culturas de duração diferente, com o aproveitamento das plantas após sua morte; (d) resíduos *in situ*. (Erenstein, 2003).

O uso do *mulch*, de acordo com Erenstein (2003), possui grande potencial agroecológico, conservando o solo e melhorando suas características físicas e químicas, além de proporcionar o aumento do rendimento das plantas. Nas áreas tropicais, onde há alta pluviosidade e prolongados períodos de plantio e colheita, existe uma substancial produção de biomassa durante o ano, podendo ser aproveitada para o *mulching*. O prevalemento da umidade também implica na decomposição da biomassa, além das perdas muitas vezes mascaradas pela produção e reposição contínua de material orgânico. Mas mesmo com essas perdas, o *mulching*, para o Brasil, mostra boa viabilidade econômica, já que muitos restos de plantio de curta duração, por exemplo, são queimados ou inutilizados. Além disso, esta técnica é de fácil aplicação, já que consiste na cobertura do solo com o material vegetativo sem nenhum preparo prévio.

FAO (2004) e Pypers *et al.* (2005) afirmam que a aplicação de adubo verde (resto de culturas) em solos altamente intemperizados e com níveis elevados de Al, mostra-se altamente benéfica, pois ao longo da decomposição desses materiais, ácidos orgânicos foram liberados na solução do solo. Esses ânions competem com o ortofosfato pelos locais de adsorção das superfícies dos óxidos. Assim, a rápida fixação do P é prevenida e o P é melhor obtido e utilizado pelas culturas. Além desse

benefício da disponibilidade do P, os ácidos orgânicos reduzem a toxicidade do Al, já que inativam o Al livre através de reações de precipitação ou através da formação de complexos com esse íon.

Parkpian *et al.* (2003) realizaram experimentos em casa de vegetação associando lodo de esgoto com altos níveis de metais pesados a uma fonte de N (uréia). Os resultados obtidos mostraram que, nos ensaios envolvendo lodo + uréia houve um grande aumento de N, provocando o aumento no rendimento dos grãos. Entretanto, os experimentos que continham lodo a mineralização do N foi mais lenta. Com relação aos metais pesados, o acúmulo encontrado no solo após a aplicação do lodo foi baixo e os níveis encontrados nas plantas eram aceitáveis para o consumo humano, podendo constituir assim mais um material promissor para a utilização agrícola.

Rivero *et al.* (2004) realizaram a aplicação direta no solo de resíduos orgânicos e biossólidos proveniente de estação de tratamento de esgoto, mostrando que esses materiais podem melhorar propriedades do solo como estrutura, capacidade de troca catiônica, etc. Apesar desses resultados, os autores afirmam que os efeitos podem ser potencializados se o material orgânico passar pelo processo de compostagem.

Griffiths *et al.* (2005), McLaren *et al.* (2005) e Fernandes *et al.* (2005) estudaram a aplicação de lodo de esgoto e suas interações com as características físicas e biológicas dos solos. Os resultados obtidos mostraram que o lodo de esgoto contaminado com metais pesados, em um primeiro momento, reduz a biomassa microbiana, altera a estrutura da sua comunidade e, em um segundo momento, promove o aumento à tolerância dos metais pelos micróbios e esses voltam a se reproduzir, gerando seres adaptados às novas condições. Além disso, a quantidade de metais pesados lixiviada representa uma proporção muito pequena do que foi encontrado no lodo, e seus efeitos tem sido, muitas vezes, bastante transitório nos solos.

Duponnois *et al.* (2005) estudaram a utilização dos materiais expelidos por diferentes grupos de minhocas como inoculante microbiano natural, objetivando promover o crescimento da planta e aumentar o fornecimento de nutrientes de materiais orgânicos e inorgânicos. Esses autores realizaram experimentos com o material

expelido das minhocas, que foi previamente seco e moído, associados ou não à rocha fosfática. Os resultados obtidos mostraram um rendimento parecido entre o fertilizante químico utilizado para efeito de comparação e os ensaios de rocha fosfática combinado com o material das minhocas. Apesar destas constatações, a mistura rocha mais material das minhocas promoveu uma maior reprodução de outros microorganismos, contribuindo assim para a melhoria de outras características físicas e químicas do solo.

Pypers *et al.* (2005) estudaram a aplicação de restos de culturas (adubação verde) com espécies de plantas que, quando vivas, absorvem grandes quantidades de P, e com sua morte e posterior decomposição, liberam o P em formas prontamente disponíveis para as plantas. Os resultados obtidos mostraram que a aplicação desses materiais pode ser uma alternativa aos fertilizantes solúveis, já que dependendo da velocidade da decomposição, é possível fornecer o “gatilho” inicial para o crescimento das plantas, mas com a ressalva que o material orgânico não possui todos os elementos e em quantidades adequadas para as plantas, necessitando de outras complementações.

Suzuki *et al.* (2005) estudaram a recuperação de fósforo de efluentes proveniente de criação de suínos. Esses autores mostraram que os efluentes de suinocultura, além de conter PO_4 e NH_4 , também possuem altas concentrações de Mg e Ca. Através de uma separação mecânica sólido-líquido, a fração líquida é levada para um equipamento onde sofrerá cristalização através de separação e aeração, obtendo um produto similar ao MAP (fosfato monoamônio). O Ca, juntamente com o PO_4 , também poderá formar, por exemplo, hidroxiapatita. Como se tratam de produtos mais solúveis, podem constituir fertilizantes eficazes, oferecendo P e N mais rapidamente às plantas.

2.7.2.2 – Compostagem

A compostagem, segundo Kiehl (1985), é um processo biológico de transformação da matéria orgânica crua em substâncias húmicas, estabilizadas, com propriedades e características diferentes do material de origem. São feitas pilhas de materiais orgânicos variados, principalmente resto de podas, culturas, etc., podendo estar associado a fezes de animais como galinha, gado, porco, etc., que devem ter a

umidade, a aeração e a temperatura controladas para favorecer a atividade microbiana.

Rueda *et al.* (1992) realizaram experimentos envolvendo um composto produzido com esterco de galinha e matéria orgânica, objetivando observar a influência desses materiais em características do solo como umidade, textura, número de microorganismos presentes, estabilidade estrutural, incorporação de nutrientes, etc. Os resultados obtidos indicaram que houve um incremento da fertilidade do solo e mudanças positivas nas características físicas do solo, como melhor desenvolvimento das estruturas, aumento da troca catiônica, entre outros.

Atualmente, a técnica de compostagem pode apresenta-se também como uma alternativa viável e de baixo custo para o aproveitamento da parte orgânica de lixo urbano. Em estudos realizados por Teixeira *et al.* (2002) foi elaborado de um composto a partir de lixo orgânico urbano, caroço de açaí e capim. O composto orgânico resultante da decomposição desses materiais apresentou quantidades médias satisfatórias dos macronutrientes indispensáveis para o desenvolvimento das plantas, apesar de não ter sido testado agronomicamente.

Branco *et al.* (2001) pesquisaram a solubilização de rocha fosfática através de um processo de compostagem que associa rocha com fungos e bactérias com a capacidade de solubilizar o íon fosfato. Essa solubilização, segundo estes autores, seria possível através de dois processos: o primeiro, através de uma atividade secretora específica, liberando substâncias que provocariam a transformação dos compostos fosfáticos presentes em formas de assimilação fácil e imediata pelas plantas. Essa atividade, porém, seria limitada pela capacidade dos microrganismos de absorver fósforo, isto é, ela tenderia a diminuir ou cessar no momento em que estes seres estivessem satisfeitos ou saturados desse elemento. O segundo mecanismo seria resultante da presença do gás carbônico em excesso no meio. Em toda atividade decompositora microbiana há produção de CO₂, enriquecendo o solo com esse composto. Sua origem está associado ao metabolismo da glicose, que combina-se com o oxigênio, produzindo CO₂ e água:

O gás carbônico então produzido reage com o fosfato tricálcico, formando fosfato dicálcico:

O fosfato dicálcico, em presença de excesso de CO_2 , reage com este, formando fosfato bicálcico, solúvel:

Foram realizados ensaios agronômicos com o composto originado da compostagem e, para efeitos comparativos, ensaios com NPK. Os resultados obtidos nos experimentos de Branco *et al.* (2001) indicaram que, em termos de produção, houve diferenças estatísticas significativas entre os ensaios com o composto, que apresentou os melhores resultados, e com o adubo químico. Além desses resultados, o composto também beneficiou a composição foliar no que diz respeito aos teores de proteína, fator importante para a qualidade das gramineas.

2.7.3 – Aplicação direta de material rochoso no solo

A prática de aplicação direta de pó de rocha nos solos visando o fornecimento de nutrientes para plantas é denominada na literatura internacional como *soil remineralization*, ou seja, remineralização do solo (Leonardos *et al.* 2000). O objetivo básico da aplicação de pó de rocha é reconstruir a fertilidade dos solos a partir da aplicação de minerais não intemperizados ou semi-intemperizados, tentando reproduzir a fase inicial de formação de solos a partir da alteração de rochas. No Brasil, esta prática ficou conhecida como Rochagem (Leonardos *et al.* 1976) sendo definida como uma prática agrícola de incorporação de rochas e/ou minerais ao solo, sendo a calagem e a fosfatagem natural casos particulares desta prática.

Para se ter uma idéia temporal do uso do pó de rocha, no século XVIII, James Hutton não só recomendava, como ele próprio utilizava margas e rochas similares em sua fazenda na Escócia, com o objetivo de aumentar a fertilidade do solo (Bailey, 1967 *apud* Leonardos *et al.* 1976).

A rocha mais utilizada para aplicação direta no solo é a rocha fosfática, e tem sido estudada por diversos autores em diversas partes do mundo, com uma ampla

variedade de jazimentos testados. Kanabo & Gilkes (1988) mostraram, através de experimentos em laboratório, que a aplicação direta de rocha fosfática apresenta maior liberação de P em solos submetidos ao clima tropical, que, por haver maiores índices pluviométricos, proporcionam uma maior umidade do solo e conseqüentemente maior velocidade de solubilização. Casanova *et al.* (2002) e Akintokun *et al.* (2003) também ressaltam que as rochas fosfáticas podem ser fontes promissoras de P para uma ampla variedade de solos. Contudo, esses autores ressaltam que o valor agrônômico dessas rochas depende da sua reatividade química, das propriedades do solo em que são aplicados e do tipo de cultura (curta ou longa duração). Németh *et al.* (2002) afirmam que essas rochas podem até serem comparadas com relação a qualidade de fornecimento de P com os fertilizantes tradicionais, através de análises de solubilidade em água ou ácido cítrico para determinar a eficiência do fósforo. Apesar dessa afirmação, Zapata & Zaharah (2002) e Kpombrekou-A & Tabatabai (2003) alertam que as rochas fosfáticas usualmente não possuem uma boa performance inicial como fertilizante, já que o primeiro suprimento de P requerido pelas culturas é o que se encontra solúvel em água, que é usado para o desenvolvimento inicial das raízes das plantas, e após essa etapa é que ocorreria a utilização mais eficiente das rochas fosfáticas.

Zapata & Zaharah (2002) realizaram experimentos agrônômicos em casa de vegetação envolvendo uma mistura de rocha fosfática e lodo de esgoto aplicado sozinho ou associado com superfosfato triplo. Os resultados mostraram que os ensaios envolvendo superfosfato triplo tiveram melhor desempenho que os experimentos realizados com rocha fosfática associado ao lodo de esgoto, mostrando que é necessário uma disponibilidade imediata inicial de P para o desenvolvimento da planta.

Várias tentativas têm sido realizadas para aumentar a eficiência agrônômica de rocha fosfática de baixa reatividade. De acordo com estudos realizados por Owusu-Bennoah *et al.* (2002), a acidulação parcial dessas rochas menos reativas mostraram um aumento de solubilidade tão efetivo quanto o superfosfato simples para certos tipos de culturas agrícolas e solos. Para Montenegro & Zapata (2002), a utilização de culturas agrícolas que liberem maiores quantidades de ácidos orgânicos para uma maior solubilização das rochas fosfáticas de baixa reatividade,

que geralmente não são adequadas para a aplicação direta no solo, pode proporcionar o aumento da utilização desses materiais.

Fardeau & Zapata (2002) através da utilização de isótopos traçadores (^{32}P) e Wendt & Jones (1997) e Siroka (2002), com experimentos em casa de vegetação envolvendo rocha fosfática com diferentes teores de P_2O_5 mostraram que esses materiais podem constituir fertilizantes potenciais em P, além da vantagem adicional de fornecer, junto com o P, o Ca, promovendo um “efeito calagem”, que também é recomendado por Lewis *et al.* (1997) e FAO (2004) para solos ácidos e com baixa fertilidade, como os tropicais. Segundo a FAO (2004), dependendo da reatividade da rocha fosfática, a dissolução da apatita consome os íons H^+ e, portanto, aumenta o pH do solo. Além disso, contém uma quantidade significativa de carbonatos livres, que também contribuem para o aumento do pH.

Baligar *et al.* (1997) realizaram experimentos associando rocha fosfática com calcário, cinzas produzidas pela queima de carvão para geração de energia e celulose. A adição de calcário com ou sem cinzas diminui consideravelmente a dissolução da rocha fosfática em solos ácidos. Essa diminuição pode ser contida com a adição de celulose que aumenta a atividade microbiana, aumentando assim a solubilização da rocha fosfática. Foram realizados ensaios agronômicos envolvendo somente cinza, cinza + rocha fosfática, cinza + rocha fosfática + calcário e cinza + rocha fosfática + calcário + celulose. Os resultados indicaram que quanto maior o número de materiais associados, melhor foi a solubilização da rocha fosfática e o desempenho dos ensaios agronômicos.

Zaharah & Bah (1997) fizeram experiências envolvendo rochas fosfáticas associadas a adubo verde (material que não passou por processo de decomposição). Foi escolhido a aplicação de material verde por que, com sua decomposição e a posterior liberação dos ácidos orgânicos, estes ajudariam a solubilizar a rocha fosfática. No caso dos experimentos realizados por esses autores, houve pouca diferença na liberação do P em rochas fosfáticas ou mesmo as associadas ao adubo verde. Estes resultados podem ser justificados pela possibilidade do P liberado pelas rochas ter sido incorporado pela fração orgânica, tornando-se momentaneamente indisponível.

Dentro dessa mesma linha, Wu *et al.* (2005) pesquisaram o uso de bactérias que seriam capazes de solubilizar o fósforo e o potássio presentes em minerais e rochas, através do consumo destes elementos e, posteriormente, sua liberação através das fezes, gerando produtos que foram chamados de biofertilizantes. A utilização de biofertilizantes possui algumas vantagens contra os processos químicos convencionais para propósitos agrícolas: (1) produtos microbianos são considerados seguros contra outros de origem química atualmente em uso; (2) nenhuma substância tóxica produzida por eles mesmos se acumula na cadeia alimentar; (3) a própria replicação dos micróbios pode diminuir a necessidade de repetidas aplicações; (4) raramente os organismos desenvolvem mecanismos de resistência, somente quando são usados agentes químicos para eliminação de pragas que são prejudiciais ao crescimento das plantas e o (5) controle de microorganismos não é considerado prejudicial para os processos ecológicos ou o meio ambiente. Os resultados obtidos por esses autores nos ensaios agronômicos mostraram que a aplicação de biofertilizantes pode ser viável, já que os mesmos apresentaram rendimento bem próximo aos ensaios com fertilizante químico.

Para potencializar a eficácia das rochas fosfáticas aplicadas no solo, Babare *et al.* (1998) realizaram estudos com várias granulometrias com o objetivo de obter o melhor desempenho dessas rochas. Os resultados obtidos mostraram que as frações mais finas apresentaram resultados promissores na disponibilização do P para as plantas. Além disso, frações menores são também mais facilmente solubilizadas pelos ácidos orgânicos liberados pelas plantas.

Bolland & Gilkes (1998) estudaram a aplicação de rocha fosfática em substituição aos fertilizantes solúveis para diminuir as perdas por lixiviação vertical e lateral em solos com horizonte superficial mais arenoso e submetido ao clima tropical. Os experimentos de campo foram conduzidos por quatro anos, e foram avaliados parâmetros como rendimento das culturas e conteúdo de P no solo. Os resultados mostraram que, com relação ao rendimento das culturas, o fertilizante químico obteve melhor performance, mas no quesito conteúdo de P no solo, os experimentos que receberam rocha fosfática tiveram melhores resultados. Observa-se com esses dados que a alta solubilidade, ao mesmo tempo em que promove um melhor rendimento inicial, favorece a perda principalmente em solos de áreas tropicais,

sendo necessário maiores reposições do que os ensaios com rocha fosfática, já que a mesma, por ser de baixa solubilidade, oferece o P de maneira gradual.

Dwairi (1998) realizou interessantes experimentos para dissolução da rocha fosfática, associando-as com zeólitas, que são um grupo de minerais que possuem grande capacidade de troca catiônica. O fosfato é liberado pela rocha fosfática quando é misturado à zeólita, que contém íons monovalentes disponíveis, como o NH_4^+ , como mostra a reação abaixo:

A zeólita adsorve a Ca^{2+} liberado na solução pela rocha fosfática, deste modo liberando tanto o íon fosfato quanto o amônio. Foram realizados ensaios agronômicos em casa de vegetação envolvendo experimentos com rocha fosfática + zeólitas e, para efeito comparativo, realizou-se experimentos com fosfato monocálcico. Os resultados obtidos mostraram que a mistura rocha fosfática + zeólitas superou os apresentados pelo fertilizante químico na liberação do P total, mostrando que pode ser possível superar a solubilidade dos fertilizantes químicos convencionais por materiais naturais.

Kpombrekou-A & Tabatabai (2003) estudaram a utilização de ácidos orgânicos de baixo peso molecular para solubilização de rocha fosfática. Ao contrário das longas e pesadas cadeias de ácidos orgânicos que persistem no solo por longos períodos de tempo e, conseqüentemente adsorvendo os elementos por mais tempo, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular possuem curta existência, liberando mais rapidamente os nutrientes. A partir desse princípio, esses autores fizeram experimentos envolvendo rocha fosfática misturadas aos ácidos orgânicos de baixo peso molecular, simulando condições de campo. As misturas que tiveram o melhor desempenho foram posteriormente aplicadas em vasos para ensaios agronômicos. Os resultados mostraram que a adição de ácidos orgânicos na rocha aumenta significativamente a disponibilidade de fósforo no solo e na planta, além de proporcionar um aumento no rendimento da produção de matéria seca. Esses dados comprovam que os ácidos orgânicos liberados pelas raízes são capazes de solubilizar a rocha fosfática e liberar o P para as plantas.

Costa Júnior (2002) estudou a dissolução química e biogeoquímica da apatita ígnea (hidroxifluorapatita) do complexo carbonatítico de Jacupiranga, SP. Os grãos de apatita foram submetidos a dissolução da apatita em ácido Mehlich III e ácido cítrico em sistema fechado, aberto e semi-aberto para simular as condições de solo e ensaios agrônômicos em casa de vegetação e no campo, com o objetivo de observar o efeito da atividade microbiológica na dissolução de minerais.

Os resultados obtidos mostraram que para a maioria dos experimentos de laboratório, a maior taxa de dissolução ocorreu no 20º dia de ataque. Já nos ensaios agrônômicos em casa de vegetação e no campo foi observado que a partir de 120 dias a biodisponibilização do P passou a ser mais eficiente. As diversas técnicas analíticas empregadas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) e microsonda eletrônica (ME), mostraram que a superfície dos grãos de apatita onde houve a ação microbiana apresentou-se mais dissolvidas, indicando que os processos químicos do solo e metabólico dos microorganismos alteraram significativamente a superfície do mineral, contribuindo para sua desestabilização e conseqüente liberação do fósforo.

No Brasil, os trabalhos pioneiros relacionados a aplicação direta de rocha no solo devem-se a Leonardos *et al.* (1987), que realizaram experiências misturando diferentes tipos de pó de rocha, inclusive com o fertilizante químico NPK, em culturas como feijão, capim napier e eucalipto, obtendo bons resultados. No experimento de pó de rocha com NPK foi observado que este último funciona como um estímulo inicial, graças a sua alta solubilidade, mas é o pó de rocha, com a sua lenta incorporação, que fornece os nutrientes necessários que serão utilizados no decorrer do desenvolvimento das plantas de ciclo mais longo.

Theodoro (2000) aplicou a técnica de Rochagem em solos intensamente cultivados do cerrado brasileiro, utilizando rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas, muito alteradas e friáveis, do município de Patos de Minas, no Estado de Minas Gerais.

Essa autora afirma que a aplicação do pó de rocha no solo é muito eficaz, na medida em que a rocha utilizada possua grande diversidade mineralógica e conseqüentemente química, contendo assim grande parte dos macronutrientes e

micronutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. Ainda destaca a importância da utilização do pó de rocha em comparação às formas tradicionais de adubação, que utilizam fertilizantes altamente solúveis, como o NPK, que, por possuírem ação efêmera, fornecem os nutrientes ao solo por pouco tempo e de forma rápida, sendo o restante carregado para os rios e o lençol freático. Além disso, o pó de rocha, ao contrário dos adubos químicos, pode fornecer os nutrientes ao solo de forma gradativa a medida em que passam pelo intemperismo, permitindo uma fertilização mais eficaz e duradoura.

Os resultados obtidos por Theodoro (2000) mostraram que a utilização do pó de rocha pode ser viável economicamente, já que a incorporação desse material ao solo pode ser realizada, em média, de quatro em quatro anos, ao contrário do adubo químico NPK, que deve ser aplicado anualmente. Concluiu-se, assim, que o uso de pó de rocha, além de ser uma maneira eficaz para a fertilização de solos, é também uma alternativa sustentável para a melhoria da fertilidade, à medida que utiliza o próprio material de origem, a rocha, para a sua recuperação.

Em pesquisa posterior, Theodoro *et al.* (2002) realizaram experimentos envolvendo pó de rocha e material orgânico proveniente de compostagem, obtendo resultados superiores aos ensaios realizados com fertilizante químico solúvel, atribuindo isto ao poder dos ácidos orgânicos presentes na matéria orgânica, que seriam capazes de solubilizar mais rapidamente o P e consequentemente liberá-lo para as plantas.

Apesar de existirem poucas pesquisas no país sobre aplicação direta de pó de rocha no solo, o aproveitamento na agricultura de rejeitos de mineração não é idéia nova, mas ainda é pouco difundido. Silverol (2004) realizou testes com pó de pedreira de brita de granito de Vitória, ES, que é considerado um rejeito, e manto de alteração de piroxenito, de Santa Teresa, ES. Foram realizados ensaios envolvendo pó de rocha e, para efeito de comparação, experimentos com fertilizante químico, sendo que na pesquisa foi utilizado somente o superfosfato simples e o cloreto de potássio. Nenhuma fonte de nitrogênio foi utilizada, já que, para os experimentos com pó de rocha, seriam necessários fontes naturais desse elemento, que geralmente encontram-se na matéria orgânica. Por se tratar, então, de mais uma variável, além da influência desse material na adsorção e absorção dos elementos, o mesmo foi desconsiderado. Os resultados obtidos foram satisfatórios, apesar dos experimentos

com fertilizante químico terem apresentado melhor desempenho, o que pode ser justificado pela maior solubilidade do adubo químico em comparação com os materiais pétreos. Contudo, a eficácia da técnica só poderia ser afirmada se fossem realizados experimentos sucessivos, para examinar a disponibilização dos nutrientes pelo pó de rocha ao longo do tempo.

2.8 – O Processo Humifert

A produção de fertilizantes fosfatados gera muitos rejeitos, em todas as suas etapas, desde a lavra e beneficiamento, passando pelos processos industriais de produção de fertilizantes e sua aplicação nos solos. Entre os rejeitos estão materiais ainda ricos em P, mas cujo aproveitamento não é possível pelos atuais métodos industriais, representando, portanto, um bem mineral não utilizado e um passivo ambiental preocupante, já que envolve grandes volumes de material. Além da grande geração de rejeitos, os fertilizantes fosfatados tradicionais têm uma grande solubilidade, que acabam disponibilizando nos solos mais P do que a quantidade aproveitada pelas plantas. Parte significativa deste P liberado é adsorvido pelos minerais comuns nos solos tropicais (óxidos e hidróxidos de ferro e argilominerais) ficando, assim, indisponível para culturas posteriores, obrigando a novas aplicações de fertilizantes, cujo P sempre é apenas parcialmente aproveitado pelas plantas. Além disso, parte do P não aproveitado acaba sendo perdido nas águas superficiais e subterrâneas, tanto a partir dos fertilizantes aplicados nos solos como a partir dos rejeitos das minas e usinas de beneficiamento estocados inadequadamente, podendo provocar e acelerar processos de eutrofização de corpos d'água.

Os materiais fosfáticos desprezados podem ser utilizados para a produção de compostos fertilizantes alternativos através do processo Humifert (Sternicha, 1988), que baseia-se em uma série de reações químicas envolvendo NH_3 , H_2O , materiais fosfáticos e orgânicos. O processo Humifert é uma tentativa de produzir compostos organo-fosfatados com liberação mais lenta do P neles contido, para serem utilizados não só como alternativa aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, como também para a valorização dos minérios fosfáticos de baixo teor, de difícil aproveitamento ou de rejeito de minas e usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento daqueles materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida

útil das jazidas e a exploração mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção.

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 determinantes do processo: combustão da amônia, que resulta na formação dos óxidos nitrosos, seguida da transformação oxidativa destes óxidos em óxidos nítricos e finalmente do ataque dos fosfatos.

A combustão da amônia é realizada através da oxidação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina, resultando no final monóxido de nitrogênio e água:

Os óxidos nitrosos se oxidam por meio do oxigênio, transformando-se em óxidos nítricos dentro do ambiente oxidante:

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

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. E o ácido nitroso passará por novas transformações, que conduzirão aos óxidos nitrosos iniciais:

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável, sendo impossível orientar a reação para formação de um ou outro composto.

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

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

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

Após maturação, o resultado final é um material constituído por complexos fósforo-húmicos, com características físico-químicas que determinam uma solubilidade mais lenta, comparada com os fertilizantes químicos, nos solos.

Rouquet (1989) avaliou o papel dos compostos húmicos na dissolução e cristalização do fosfato bicalcico, e os resultados obtidos foram aplicados para o entendimento da interação matéria orgânica mais fosfato e geração de novos produtos através do processo Humifert. Os compostos obtidos foram submetidos a várias temperaturas diferentes de secagem (20, 60, 80, 100, 120 e 150°C) para observar como esta variável influenciaria na “maturação” dos compostos e conseqüentemente na cristalização e na solubilidade. Através das análises de DRX foi constatado que na temperatura de 20° C há pouca cristalização, e os melhores resultados encontram-se entre 60 e 100°C, onde cristaliza fosfato monocalcico e

dicálcico, sendo que acima desta temperatura aparece somente fosfato bicálcico. Com relação a solubilidade, em água os valores máximos foram encontrados em 20°C (cerca de 90%) e a medida em que a temperatura aumenta a solubilidade decresce, apesar de haver aumento na cristalização dos compostos até uma determinada temperatura. Já em ácido cítrico a 2%, houve um aumento da solubilidade de 20 a 100°C, e depois dessa temperatura houve um decréscimo, igualmente ao que acontece na fase de cristalização, com aumento e depois de uma dada temperatura há um decréscimo. Apesar destas constatações, a autora não conseguiu explicar o fenômeno.

Bidegain (1995) estudou a parte experimental do processo Humifert, como detalhamento das reações entre os óxidos nitrosos e a matéria orgânica, cálculos teóricos sobre a quantidade de gases que devem entrar em contato com a mistura para solubilização do P e quantidades dos materiais que iriam compor a mistura. Neste aspecto, realiza importantes contribuições para o entendimento dos processos envolvidos e as problemáticas enfrentadas com o reator. Além disso, produziu compostos, utilizando celulose e lignina como material orgânico, CaCO_3 para avaliar o efeito tampão e hidroxiapatita sintética como fonte de P. Os objetivos foram de avaliar se o tipo de material orgânico influenciava no processo, se o ambiente, sendo mais ou menos ácido influenciaria na degradação da matéria orgânica e na solubilização do P. Foram utilizadas a extração de material húmico, lavagem dos compostos para análise da parte que ficou retida na água, fracionamento do material para-húmico para análise em espectroscopia UV e análises químicas. Os resultados obtidos por Bidegain (1995) mostraram que o processo Humifert é capaz de solubilizar o P presente na apatita, e que o efeito tampão proporcionado não só pelo CaCO_3 mas também pela apatita promove um ataque diferenciado, mais oxidante, além de diminuir a acidez do meio. Outro resultado interessante foi a respeito do tipo de matéria orgânica utilizada, já que os compostos feitos com lignina solubilizaram mais P, já que as funções ácidas criadas na superfície desse material aumentaram a solubilização do P, o que não ocorreu com a celulose. Apesar de todas as contribuições, Bidegain (1995) não menciona se encontrou algum composto neoformado durante o processo.

Oba (2000) produziu compostos organo-fosfatados a partir do processo Humifert utilizando onze amostras de fosfatos entre minérios marginais, rejeitos de lavra,

rejeitos da usina e minérios complexos ao beneficiamento, de três importantes complexos alcalino-carbonatíticos: Jacupiranga – SP, Catalão I – GO e Patos de Minas – MG, sendo todas estas áreas minas em operação atual. As diferentes amostras de fosfatos foram misturadas à turfa da região do baixo Ribeira de Iguape e a uma turfa comercial francesa, sendo depois esses materiais processados em equipamento micropiloto em escala de bancada, instalado na Universidade de Toulouse e do *Institut National Polytechnic* de Toulouse, França,.

Os ensaios foram divididos em duas fases: na primeira foram levantados os principais parâmetros dos experimentos e na segunda foram efetuados ensaios para a produção dos compostos que seriam utilizados para os testes agrônômicos, em vasos.

Para a produção dos compostos definitivos, Oba (2000) misturou o material na proporção de duas partes de matéria orgânica para uma parte de fosfatos e trabalhou em uma faixa de temperatura entre 750 e 800° C, visando uma máxima eficiência na produção dos óxidos nitrosos, com duração aproximada de 8 horas.

Na caracterização dos produtos obtidos, esse autor usou a difração de raios X (DRX), análise por espectroscopia de fotoelétrons (ESCA), microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV – EDS) e análises de solubilidade do fósforo em água e ácido cítrico 2% . Embora as análises de solubilidade do fósforo indicassem a presença de fases mais solúveis, as outras técnicas empregadas não confirmaram essas fases. Oba (2000) concluiu então 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 pelo autor foi o possível mascaramento dos compostos neoformados pela matéria orgânica.

Nos ensaios agrônômicos, Oba (2000) utilizou vasos com 500grs de um substrato inerte (areia silicosa), onde foi plantada um tipo de grama (*Lolium italicum*), e para essas culturas foram fornecidas duas soluções nutritivas, sendo uma completa e outra carente em fósforo. Após dez dias de cultivo, os vasos foram introduzidos dentro de um segundo vaso, que continha uma mistura de substrato inerte e o produto obtido pelo processo Humifert. Os ensaios duraram cerca de três meses, com a realização de três cortes nas partes aéreas das plantas.

Os resultados indicaram que a assimilação do P pelas plantas, em comparação com as soluções nutritivas utilizadas, é superior à solubilidade em ácido cítrico (2%). Este fato pode indicar uma transformação suplementar de apatita em fosfatos solúveis ou a transformação de fosfatos parcialmente solúveis em fases mais solúveis após a colocação do fertilizante nos vasos. O recobrimento dos fosfatos solúveis pela matéria orgânica, conforme mostrado pelos estudos feitos por este autor no MEV, também dificultaria a solubilização pelo ácido cítrico, explicando estes resultados. Em longo prazo, a reação ou decomposição desta matéria orgânica ocasionaria a liberação gradual do fósforo no solo.

A conclusão final do trabalho foi que o novo processo de produção de fertilizante organo-fosfatado pode gerar produtos agronomicamente eficazes, mais adequados aos solos tropicais, a partir de materiais fosfatados marginalizados para o processo de fabricação de fertilizante de alta solubilidade. Contudo, existe a necessidade da caracterização das fases neoformadas, para melhor entendimento da atuação do fertilizante na relação solo-planta.

Oba (2002) realizou a caracterização mineralógica, micromorfológica e cristalquímica dos produtos obtidos pelo mesmo autor em pesquisa anterior (Oba, 2000), com o minério fosfático de Patos de Minas, MG. Foram realizadas análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio, análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), difratometria de raios X (DRX), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados obtidos na análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio mostraram que houve um aumento significativo desses elementos. Segundo Oba (2002), a adição de carbono ao produto foi ocasionada pela incorporação da matéria orgânica. Já o hidrogênio foi adicionado primeiramente na forma de água (H_2O), para gerar o teor de umidade necessário à formação de ácido nítrico (HNO_3), enquanto que o nitrogênio, importante macronutriente, é devido à introdução de matéria orgânica e à formação de nitrato de cálcio $[Ca(NO_3)_2]$ durante o processo de produção do fertilizante.

Nas análises de ATD/TG, os produtos obtidos pelo processo Humifert apresentaram uma perda regular de massa até 550°C, enquanto que nas amostras com carbonato

esta perda estende-se até 700°C. Este fato, somado a presença constante de um pico exotérmico ao redor de 490/520°C nas amostras do produto pode indicar a formação de novos compostos orgânicos mais decompostos ou organo-minerálicos de difícil queima.

As análises de DRX realizadas nos produtos apresentaram resultados não conclusivos, como também foi relatado em trabalho anterior (Oba, 2000). O autor afirma que as fases fosfatadas neoformadas durante o processo podem ter sido mascaradas pela matéria orgânica. Outra possibilidade levantada com base nos resultados de ATD/TG seria a formação de um composto organo-minerálico, de composição química variável, tendendo a uma substância amorfa.

Já nas análises de MO e MEV, os grãos de apatita presentes nos produtos apresentavam-se com aspecto de corrosão, provavelmente gerados pela ação dos ácidos oriundos do processo Humifert. Também foi evidenciada a relação entre a matéria orgânica e os fosfatos residuais e os neoformados durante o processo.

Segundo Oba (2002), a cobertura protetora criada pela matéria orgânica nos grãos apatíticos seria responsável pelo maior prazo de disponibilização do fósforo para as plantas, conforme foi observado em ensaios agrônômicos pelo mesmo autor em pesquisa anterior (Oba, 2000), onde foi observado que o fertilizante organo-fosfatado disponibilizava o fósforo mesmo após mais de 60 dias de aplicação.

Na tentativa de se caracterizar as neoformações dos fertilizantes organo-fosfatados obtidos, Passos (2005) caracterizou a mineralogia, a micromorfologia e a geoquímica dos compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert por Oba (2000), utilizando as técnicas de microscopia óptica (MO), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV – EDS), microsonda eletrônica (ME), análise termo-diferencial e termo-gravimétrica (ATD/TG), catodoluminescência (CL), espectrofotometria de absorção no infravermelho (EIV) e análises de solubilidade do fósforo (água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico 2%).

Os resultados obtidos com o DRX para os produtos indicaram que houve diminuição na intensidade dos picos em comparação com as amostras naturais, principalmente dos minerais apatíticos e carbonáticos que estavam anteriormente presentes nas

amostras naturais e passaram a estar ausentes em alguns produtos. Entretanto, Passos (2005) não encontrou evidências de compostos neoformados nas curvas de DRX, atribuindo este fato à possibilidade de serem compostos não cristalinos ou que a quantidade formada esteja abaixo do limite de detecção do DRX, não sendo possível sua identificação.

Com relação aos resultados obtidos ao MO e ao MEV, os mesmos mostraram que a apatita presente nos produtos apresenta características texturais e morfológicas diferentes da apatita observada nas amostras naturais. Na avaliação visual ao MO e/ou ao MEV, Passos (2005) observou uma diminuição na quantidade dos grãos, tanto de apatita como nos outros minerais dos produtos, comparando com as amostras naturais.

As análises feitas à ME mostraram que os resultados encontrados nos pontos inalterados, tanto da apatita das amostras naturais quanto da apatita dos produtos exibiram resultados semelhantes. Já as análises nos pontos alterados da apatita dos produtos mostram resultados diferenciados. Os pontos alterados apresentaram os elementos Si, Al e Fe, que não estavam presentes na estrutura cristalina da apatita, já que não foram encontrados nos pontos sãos. Passos (2005) atribuiu a origem desses elementos à estruturas cristalinas de outros minerais, que, com o ataque nítrico, foram solubilizadas e conseqüentemente adsorvidos nas porções alteradas da apatita. Já as análises realizadas em alguns produtos para a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ obtiveram resultados muito distantes do valor de 1,32, valor normal para a apatita de estequiometria perfeita, indicando que os pontos não correspondiam a uma apatita propriamente dita, mas sim a um material de composição entre uma apatita normal e um composto neoformado durante o processo Humifert.

As análises de ATD/TG apresentaram termogramas para os produtos muito semelhantes entre si, devido à presença de picos de queima da matéria orgânica, e uma banda endotérmica inicial, ao redor de 50°C, decorrente, provavelmente, da perda de água livre dos produtos. A única informação encontrada por Passos (2005) que podem indicar a presença de compostos neoformados no produto, a partir dessas análises, é o pico exotérmico nos produtos ao redor de 490-520°C, pois estes picos não ocorrem nos termogramas das turfas utilizadas na obtenção dos compostos.

Com relação às análises de solubilidade do fósforo, Passos (2005) observou que os produtos obtidos pelo processo Humifert mostraram-se mais solúveis que as amostras naturais, indicando que existem compostos neoformados solúveis nos produtos. Contudo, esses resultados não permitiram que essa autora caracterizasse os compostos neoformados pelo processo Humifert com as técnicas analíticas empregadas, apesar das informações obtidas como maior solubilidade dos produtos e consumo dos grãos de apatita durante o processo indicarem que a apatita foi transformada em uma fase mais solúvel.

A análise conjunta dos resultados obtidos por todas as técnicas demonstra que houve uma diminuição na quantidade dos grãos em comparação com as amostras sem ataque, evidenciando o consumo de alguns minerais (apatita, carbonatos, argilominerais, etc) durante o ataque nítrico do processo Humifert, modificações nas características texturais e morfológicas dos grãos de apatita observados nas amostras sem ataque, e a formação de novos compostos organo-fosfatados associados à matéria orgânica.

Capítulo III – Materiais e Método

3.1 – Materiais

3.1.1 – Material fosfático

As amostras de material fosfático utilizada na obtenção dos compostos organofosfatados foram coletadas e caracterizadas em pesquisa anterior (Santos, 2001) e são provenientes do complexo carbonatítico de Angico dos Dias, que situa-se no noroeste do Estado da Bahia, no município de Campo Alegre de Lourdes, próximo à divisa com o Estado do Piauí.

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, chamado de apatitito.

De acordo com Santos (2001), o apatitito é resultante de processos de enriquecimento supergênico residual atuantes desde o Plioceno-Pleistoceno, sendo a sua formação devida à maior estabilidade da apatita em relação aos carbonatos e silicatos perante os processos intempéricos. 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 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 materiais estudados nesta pesquisa foram coletados na mina, em operação experimental desde o final de 2004, e são representativos do minério. Apesar de já

ser conhecido por trabalhos anteriores, foi novamente caracterizado para que fosse possível a comparação posterior com os produtos Humifert.

A amostra representativa do minério apatítico (Figura 5) é uma amostra de mina, ou seja, é composta (contém materiais de vários locais) e encontra-se fragmentada, com cor indicativa da presença de minerais ferruginosos e fragmentos de apatita perceptíveis a olho nu.

Figura 5 – Amostra representativa do minério apatítico de Angico dos Dias – BA

Os resultados de difração de raios X da amostra fragmentada (Figura 6) indicam a presença de apatita, goethita e caulinita. Apesar da presença de fosfatos secundários ter sido detectada por outras técnicas de estudo, a DRX não apresentou os picos correspondentes a esses minerais de forma clara.

Figura 6 – Difratoograma de raios X da amostra AD

Em estudos anteriores, Santos (2001) definiu em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura a existência de sete gerações de apatita, que representam apatita magmática primária (tipos A - apatita ovóide fraturada no carbonatito são, B - apatita ovóide fraturada no carbonatito micáceo e C - apatita ovóide fraturada no carbonatito silicificado, em rocha são, e D - apatita residual ovóide e 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 são 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 são 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, sendo estes últimos micrométricos, e só puderam ser detectados ao microscópio eletrônico de varredura com 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 ilustram essas descrições, e foram obtidas tanto de trabalhos anteriores, como a partir da amostra de Angico dos Dias especificamente coletada para o projeto Humifert.

Figura7 – Apatita primária residual ovóide em amostra alterada com apatita supérgena fibrorradiada ao redor (MO e MEV).

Figura 8 – Gorceixita formada nas descontinuidades de um grão de apatita residual em estágio avançado de alteração (MEV).

Figura 9 – Agregados de apatita fragmentada cimentados por compostos ferruginosos e fragmentos maiores de apatita, na amostra fragmentada de minério (MO – NP e NC).

Figura 10 – Cutãs fosfáticos e ferruginosos entre grãos de apatita residual e apatita supérgena, na amostra natural (MO – NP e NC).

3.1.2 – *Material orgânico*

O lodo de esgoto utilizado provém de uma estação de tratamento de esgoto doméstico em Jundiaí (SP). O lodo em questão é um biossólido, obtido em lagoas de decantação, onde foi submetido a condicionamento químico com um polímero sintético e seco com revolvimento periódico por 120 dias. A caracterização química parcial foi realizada na ESALQ – USP e mostra a composição do material orgânico (Tabela 1). Andrade (2004) fez análises de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni e Zn) e os valores obtidos encontraram-se dentro da faixa permitida pela norma P4.230 da CETESB, que regula o uso de biossólidos em áreas agrícolas no Estado de São Paulo.

Lodo de esgoto		
	Umidade natural	Base seca
pH CaCl ₂ 0,1M	3,9	
Densidade	0,78 g/cm ³	
Umidade a 60-65° C	57,88%	
Umidade a 110° C	3,45%	
Umidade total	61,33%	
Matéria orgânica total (combustão)	20,60%	53,27%
Matéria orgânica compostável	19,03%	49,21%
Matéria orgânica resistente à compostagem	1,57%	4,06%
Carbono total (org. e min.)	11,44%	29,58%
Carbono orgânico	10,57%	27,33%
Resíduo mineral total	18,07%	46,73%
Resíduo mineral insolúvel	8,89%	22,99%
Resíduo mineral solúvel	9,18%	23,74%
Nitrogênio total	0,9%	2,33%
Fósforo (P ₂ O ₅) total	0,77%	1,99%
Potássio (K ₂ O) total	0,08%	0,21%
Cálcio (Ca) total	0,89%	2,30%
Magnésio (Mg) total	0,10%	0,26%
Enxofre (S) total	0,75%	1,94%
Relação C/N (C e N totais)	13/1	13/1
Relação C/N (C org., N total)	12/1	12/1
Cobre (Cu) total	206ppm	533 ppm
Manganês (Mn) total	226 ppm	584 ppm
Zinco (Zn) total	298 ppm	771 ppm
Ferro (Fe) total	10793 ppm	27911 ppm
Boro (B) total	4 ppm	10 ppm
Sódio (Na) total	681 ppm	1761ppm

Tabela 1 – Resultados análise química parcial

No estudo ao MO (Figura 11), o lodo de esgoto apresenta minerais como o quartzo, mica, além de minerais secundários, como a caulinita. Esses minerais podem ser observados também à DRX (Figura 12).

Figura 11 – Lodo de esgoto (MO - NP).

Figura 12 – Difratoograma de raios X do lodo.

3.2 – Método

O método desta pesquisa incluiu a colocação em rotina do equipamento Humifert (reator em escala de bancada), a produção de compostos em diferentes condições de composição inicial e de tempo de exposição aos óxidos de nitrogênio, a caracterização dos produtos por técnicas consideradas úteis (de acordo com trabalhos anteriores) e, finalmente, um ensaio agrônômico de pequena escala, em casa de vegetação. Todos os resultados e observações, incluindo a caracterização inicial dos materiais fosfático e orgânico, foram utilizados para avançar na compreensão do processo Humifert e na tentativa de definição de formas de otimização do processo.

3.2.1 – Produção dos compostos organo-fosfatados pelo processo Humifert

3.2.1.1 - O equipamento

O equipamento foi construído conforme projeto original cedido pelo *Institut National Polytechnic de Toulouse* (INPT-França), pela empresa Tecnal, com auxílio financeiro da FAPESP (proc. 03/06545-7) e instalado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (Figura 13). Apesar do equipamento ter sido construído de acordo com o projeto do INPT, no decorrer da instalação foram necessárias uma série de adaptações visando o melhor aproveitamento dos óxidos e maior segurança na operação do equipamento.

Figura 13 – Equipamento micropiloto Humifert instalado no Instituto de Geociências – USP

O funcionamento do equipamento é baseado nas seguintes etapas:

- ✍ Acendimento da tela de platina, através da combustão da mistura $H_2 + O_2$, na proporção de aproximadamente 1:10 respectivamente, com a pressão do ar atingindo até cerca de 15 lbf/pol².
- ✍ Após o acendimento, esperar a estabilização da temperatura até cerca de 400° C.
- ✍ Após atingir essa temperatura, abrir o NH_3 na quantidade de 25 a 30nl/h, diminuir a pressão do ar para cerca de 5 lbf/pol² e quantidade do ar para 100 a 120nl/h. Os óxidos começam a ser produzidos a partir de 650°C e podem ser notados pela coloração castanha. A temperatura não deve ultrapassar 800°C, pois acima desse valor os óxidos dissociam-se.
- ✍ Após a utilização do equipamento, abrir o dreno para a saída dos líquidos gerados durante o processo, que permanecem dentro do ambiente oxidante, para descarte.

Uma primeira fase de testes foi realizada com o objetivo de observar o funcionamento do equipamento e buscar as condições ideais, de acordo com a

descrição dos trabalhos anteriores (Rouquet, 1989; Bidegain, 1995 e Oba, 2000), como a cor característica dos óxidos nitrosos e a formação de ácido nítrico. Após estas observações, foram realizados testes para determinar o fluxo de gases que seria utilizado, para o que foi necessária a adaptação de alguns componentes, a temperatura média em que seriam produzidos os compostos e a quantidade de material que seria colocado no recipiente de ataque.

3.2.1.2 – Produção dos compostos

A quantidade de material utilizada foi determinada de acordo com as condições do recipiente, como o alcance das pás responsáveis por revolver a mistura e as suas dimensões. Assim, foi escolhida a quantidade de 500g.

Para determinar a proporção entre os materiais da mistura, foi utilizada a relação Corg/MO = 2/1 (carbono orgânico /matéria orgânica). Foi também considerado que o teor de P_2O_5 total para o material fosfático não poderia ser muito baixo, sob pena de não se conseguir conduzir os experimentos agronômicos.

A mistura foi definida com a seguinte constituição: 213,75g de material fosfático de Angico dos Dias (teor médio de 18% de P_2O_5) e 286,25g de lodo de esgoto (teor médio de 2% de P_2O_5), resultando em 500g de mistura com 7,82% de P_2O_5 total.

Após essas etapas, foram realizados ensaios com a mistura para determinar o tempo de exposição; com base nos tempos exploratórios realizados por Oba (2000), foram selecionados períodos crescentes de tempo (2, 4, 6, 8, 10 e 12h) para obtenção de amostras de produtos Humifert para verificação da variação da solubilidade do P (análises em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água) de acordo com o tempo de ataque Humifert sofrido pelo material e determinação do tempo ideal, que seria depois utilizado nos ensaios agronômicos.

Os resultados obtidos com os testes de solubilidade do P nos extratores citados (Figura 14), mostraram que o ataque de 12h foi o mais efetivo, solubilizando cerca de 58% do P_2O_5 total da mistura em CNA + água, ou seja, 4,47% de P_2O_5 , e indicando que o ataque realizado pelo processo Humifert foi capaz de liberar uma parte significativa de fósforo.

Figura 14 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos nos testes exploratórios, em função do tempo de exposição.

Após a avaliação dos resultados preliminares que determinaram o melhor tempo de exposição da mistura ao processo, iniciou-se a produção dos compostos que foram utilizados nos ensaios agrônômicos. As misturas foram realizadas de acordo com os tratamentos definidos para os experimentos agrônômicos, que se encontram no item 3.2.3. Os compostos então foram produzidos com tempo de exposição de 12h, na quantidade de 500g para os materiais que passaram sozinhos e a mistura ADL foi composta por 315,31g de lodo e 184,69g de rocha fosfática (Angico dos Dias), respeitando a proporção 2:1 entre carbono orgânico e P. A quantidade de NH₃ utilizada foi de aproximadamente 25 a 30 nl/h, a de ar cerca de 100 a 120 nl/h e a temperatura permaneceu entre 750 e 780° C.

3.2.2 – Caracterização dos compostos obtidos e avaliação de eficiência agrônômica

Os compostos obtidos foram caracterizados para identificação das modificações mineralógicas, texturais e químicas promovidas pelo processo Humifert em relação aos materiais iniciais. Após Passos (2005), percebeu-se que a microscopia óptica, difração de raios-X, espectrofotometria de absorção no infravermelho e avaliação da solubilidade do P são as técnicas com menor relação custo/benefício para avaliação das modificações dos grãos de apatita e formação de agregados organo-fosfatados;

além delas, foi também aplicada a microscopia eletrônica de varredura, pelo grande detalhe e resolução das imagens, de grande utilidade para os objetivos pretendidos.

3.2.2.1– Microscopia óptica (MO)

O estudo ao microscópio óptico teve por objetivo uma caracterização dos minerais presentes, comparando tamanho e textura superficial dos grãos de apatita das amostras naturais com os grãos daquelas que passaram pelo processo Humifert. Além disso, foram escolhidos e assinalados os locais mais interessantes para estudo por microscopia eletrônica de varredura com análise química qualitativa (MEV-EDS).

Todos os materiais foram embutidos em resina para a confecção de seções delgadas e polidas, já que os mesmos sofreram moagem parcial para aumentar a superfície de contato dos grãos de apatita ao processo Humifert. A moagem parcial deve-se às telas de inox que sustentam a mistura no recipiente de ataque, não podendo ser de granulometria muito fina pois obstruiria a malha, impossibilitaria a passagem dos óxidos e conseqüentemente comprometeria ao ataque.

O microscópio utilizado foi da marca Olympus modelo BX40, acoplado a um analisador de imagens (Leica 500) do Laboratório de Análises Mineralógicas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP).

3.2.2.2– Difratometria de raios X (DRX)

As análises de DRX tiveram como objetivo principal identificar os minerais presentes nas amostras naturais e em seus produtos, além de reconhecer possíveis compostos neoformados.

Todos os materiais e compostos submetidos à esta técnica foram pulverizados em moinho de bolas de cobalto-tungstênio.

O difratômetro utilizado foi um Philips PW1830 com monocromador e anticatodo de cobre, do Laboratório de Difração de Raios X do IGc-USP. Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 0 a 80 graus e contagem de 2 segundos por passo de $0,02\text{grau}/2\theta$. Na interpretação dos difratogramas e reconhecimento dos picos foi utilizada a coleção de fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data, 2001).

3.2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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 e a associação dos minerais apatíticos com outros materiais, como por exemplo, 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, o que foi fundamental para a identificação da presença de P nos materiais transformados pelo processo Humifert, orgânicos ou não.

Ao MEV, foi possível comparar os grãos de apatita presentes na amostra sem ataque Humifert e nas amostras que passaram pelo ataque em vários intervalos de tempo (2 a 12h).

Estas análises foram efetuadas no laboratório de Microscopia Eletrônica do Nupegel (Núcleo de Pesquisas em Geoquímica e Geofísica da Litosfera da USP) utilizando-se um equipamento da marca Jeol, modelo JSN 5600 LV, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) NORAN/Voyager.

3.2.2.4 – Espectrofotometria de absorção no infravermelho (EIV)

O objetivo da utilização desta técnica foi a investigação de fases neoformadas pelo processo Humifert. Vários estudos (Amir *et al.* 2000; Guignard *et al.* 2000; Ait Baddi *et al.* 2003 e 2004a e b; Lguirati *et al.* 2005 e Jouraiphy *et al.* (2005)) utilizam-se da EIV para caracterizar fases e compostos orgânicos, que são de difícil interpretação em técnicas como DRX, MEV, etc.

Todos os materiais e compostos submetidos à esta técnica foram pulverizados em moinho de bolas de cobalto-tungstênio.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro MAGNA IR 550 Spectrometer-Series II, marca Nicolet, com faixa de trabalho na região do

infravermelho de 4000 a 400cm⁻¹, da Central Analítica do Instituto de Química – USP.

3.2.2.5 – Análise elementar (C, N, e H)

O objetivo da utilização da análise elementar é tentar, com os resultados obtidos, estabelecer a natureza e a origem de compostos formados durante o processo Humifert, de acordo com os resultados apresentados por Amir *et al.* (2000), Guignard *et al.* (2000), Ait Baddi *et al.* (2003 e 2004a e b), Lguirati *et al.* (2005) e Jouraiphy *et al.* (2005).

Todos os materiais e compostos submetidos à esta técnica foram pulverizados em moinho de bolas de cobalto-tungstênio.

As análises foram realizadas em um Perkin – Elmer CNH 2400 da Central Analítica do Instituto de Química – USP.

3.2.2.6 – Solubilidade

O potencial agronômico de materiais utilizados como fonte de fósforo pode ser avaliado com a determinação da solubilidade deste elemento. A solubilidade das fontes em extratores químicos exprime seu significado quando correlacionada com a eficiência agronômica. Porém, este método não considera a eficiência agronômica de forma direta, nem as formas do fósforo no fertilizante (Alcarde & Prochnow, 2003).

De acordo com Raij (1991) a caracterização de fontes de P no Brasil tem sido feita mediante determinações do teor de P₂O₅ total, P₂O₅ solúvel em CNA + H₂O, P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2% e P₂O₅ solúvel em água.

Ácidos fortes como HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄ têm sido utilizados na avaliação do teor de P₂O₅ total, que tem como objetivo indicar o potencial de fósforo do material. A extração em água tem como função mostrar a quantidade de P₂O₅ prontamente disponível para as plantas. Já a extração com solução neutra de citrato neutro de amônio (CNA) avalia o fósforo disponível em curto prazo, contido em formas não solúveis em água, tendo como desvantagem superestimar a solubilização de fosfatos de ferro e de alumínio. A determinação dos teores de fósforo pelo método

do ácido cítrico a 2% é usada para avaliar o fósforo disponível dos fosfatos pouco solúveis em água, como os provenientes de rochas fosfáticas, tendo se mostrado eficaz como indicador da eficiência agrônômica desses materiais (Alcarde & Prochnow, 2003).

O processo de determinação do fósforo disponível incluiu três etapas: pulverização dos materiais, extração do fósforo pelas diferentes substâncias extratoras e a determinação da quantidade de fósforo extraído pelos métodos do fósforo total, solúvel em água, em citrato neutro de amônio + água e em ácido cítrico a 2%.

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

3.2.3 – Os ensaios agrônômicos

Os compostos organo-fosfatados produzidos a partir do processo Humifert foram testados quanto a sua eficiência agrônômica através de estudos conduzidos em condição de casa de vegetação, no período de 17 de agosto a 30 de setembro de 2005, no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ, USP, com o objetivo de avaliar o fornecimento de P dos compostos produzidos pelo processo Humifert.

O solo utilizado nos experimentos foi um Latossolo Vermelho Amarelo, coletado na localidade de Serra do Itaqueri, no município de Charqueada, SP. A escolha desse tipo de solo justifica-se por ser o mais representativo da maior parte dos solos brasileiros quanto às características físicas, químicas e físico-químicas e por conter baixo teor total de P, adequando-se assim ao método proposto por Raij & Quaggio (1983). O método de coleta consistiu primeiramente na escolha de um local onde o mesmo não tenha sido cultivado ou sofrido influência antrópica. A retirada do solo é realizada nos primeiros 20cm do perfil de solo, englobando os horizontes O e A. Após a coleta, o mesmo foi seco, peneirado para uniformizar a granulometria e submetido a análise química (Tabela 2). A partir dos resultados obtidos pela análise, foram realizados cálculos para se obter a quantidade de calcário e os elementos fertilizantes que seriam adicionados em cada vaso.

Análise química do solo	
M.O.	P
16	1
16	1

Tabela 2 – Análise química do solo

Para a realização dos ensaios agronômicos, foram utilizados vasos de plástico, que foram preenchidos com aproximadamente 3Kg de solo, anteriormente submetido a calagem, ficando sob incubação durante 15 dias para que o calcário reagisse com solo, sendo depois adicionados os compostos e realizado o plantio.

Os experimentos agronômicos foram planejados para que todas as possibilidades de misturas fossem contempladas a fim de investigar qual material ou mistura disponibilizaria mais fósforo para as plantas. Assim, os ensaios envolveram 10 tratamentos diferentes (Tabela 3), com quatro repetições cada, totalizando 40 vasos.

Tratamentos	Identificação
1 – Testemunha	SNA
2 – Fosfato monocálcico	FMC
3 – Angico dos Dias sem processo Humifert	AD
4 – Angico dos Dias com processo Humifert	ADPH
5 – Lodo sem processo Humifert	MO
6 – Lodo com processo Humifert	MOPH
7 – Angico dos Dias + Lodo sem processo Humifert	ADLO
8 – Angico dos Dias com processo + Lodo sem processo Humifert	AD+LOPH
9 – Angico dos Dias sem processo Humifert + Lodo com processo Humifert	AD+ LOPH
10 – Mistura passada pelo processo Humifert	ADLOPH

Tabela 3 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação.

A definição da dose de fósforo a ser utilizada nos ensaios de eficiência dos compostos Humifert foi obtida através de um experimento de curva de resposta, que teve por objetivo determinar a quantidade ideal de nutriente que seja o mínimo e menos que o máximo requerido pela cultura. Esse experimento foi conduzido em casa de vegetação no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas/ESALQ – USP, no período de março a abril de 2005, por um período de 30 dias. Para o mesmo foi cultivado milho e a fonte de fósforo utilizada foi o fosfato monocálcico (FMC). Foram feitas três repetições para cada tratamento, que consistiram nas seguintes doses de

P: 0 (testemunha), 25, 50 e 100 mg de P. kg⁻¹ de terra, constando portanto de quinze parcelas. Foi realizada a adubação com todos os demais nutrientes, para que não houvesse interferência de outras variáveis no crescimento das plantas. Os resultados obtidos foram plotados em um gráfico (Figura 15) e mostraram que a dose ideal de P total seria de 75 mg.kg⁻¹, já que a curva continuou subindo e como não saberíamos o valor máximo e que o valor de 50 mg.kg⁻¹ não proporcionaria o máximo desenvolvimento das plantas foi escolhido o de 75 mg.kg⁻¹, que correspondeu a 225 mg.vaso⁻¹ para 3kg de solo.

Figura 15 – Curva de resposta para o P.

A partir do valor do P total ideal (dado pela curva de resposta) e dos valores do P total obtidos do material AD e dos compostos ADPH e ADLOPH foram determinadas a quantidade de cada material e compostos que envolvessem rocha fosfática. No caso do material orgânico, a quantidade foi estabelecida a partir da quantidade de lodo presente no composto e a quantidade do composto aplicado em cada vaso.

As quantidades aplicadas em cada tratamento encontram-se na Tabela 4.

Tratamentos	Quantidade por vaso
1 – SNA	
2 – FMC	0,904g
3 – AD	2,21g
4 – ADPH	2,24g
5 – MO	3,10g
6 – MOPH	3,10g
7 – ADLO	2,21g + 3,10g
8 – AD+LOPH	2,24g + 3,10g
9 – AD+ LOPH	2,21g + 3,10g
10 – ADLOPH	4,91g

Tabela 4 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação.

Todos os tratamentos sofreram igual adubação com uréia, cloreto de potássio (KCl) e um solução contendo os micronutrientes B, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, para que o fósforo fosse o único elemento limitante. Para efeitos comparativos, foi também utilizada uma fonte de fósforo tradicionalmente usada em experimentos em casa de vegetação, o fosfato monocálcico monohidratado p.a. (FMC) – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que é praticamente 100% solúvel em água (tratamento 2 da tabela 2).

Com as quantidades e os tratamentos definidos, os materiais a serem experimentados foram adicionados ao solo, seguindo-se um processo de homogeneização. Após esta etapa, o solo foi colocado novamente nos vasos e foi realizado o plantio.

Como cultura teste foi utilizado o milho, por ser de curta duração e por possuir características fortemente extratoras de P. Plantas eficientes em P são definidas como aquelas que acumulam maiores concentrações de fósforo quando elas são cultivadas a um certo nível desse nutriente. O milho foi semeado na quantidade de seis sementes por vaso, a cerca de um centímetro de profundidade. Os vasos foram molhados diariamente, e a quantidade de água inicial foi determinada através da capacidade de campo, que foi calculada em 50%. Para o cálculo da quantidade de água, são necessários os seguintes procedimentos:

✍ Pesa-se 100g de solo seco;

✍ Coloca-se o solo em um funil e adiciona-se 100ml de água destilada;

- ✍ O solo permanece em repouso por 12 horas e após este período pesa-se a água recolhida;
- ✍ Calcula-se a quantidade de água recolhida (100%) e a quantidade para atingir 50%, em 100g de solo e,
- ✍ Calcula-se a quantidade de água para 3kg de solo.

O experimento foi conduzido por 40 dias, sendo que durante este período as folhas que se desprendiam das plantas foram sendo recolhidas e, com a finalização do experimento, o milho foi colhido e acondicionado em sacos de papel para posteriormente serem colocados na estufa a cerca de 60°C, onde permaneceram por 10 dias para a secagem. Após esta etapa foi realizada a pesagem da matéria seca e os dados foram submetidos a análise de variância. Os parâmetros qualitativos foram submetidos ao teste de comparação de médias por Tuckey e os dados quantitativos à análise de regressão, utilizando o pacote estatístico SAS (SAS, 1985) e os modelos matemáticos descritos abaixo:

$$EAR_i = \frac{Y_i}{Y_{FMC}} * 100$$

onde EAR = Eficiência Agronômica Relativa, Y_i = produção de matéria seca ou P acumulado pela fonte i , e Y_{FMC} = produção de matéria seca ou P acumulado pela fonte padrão, o FMC.

Três funções de resposta (linear, logarítmica e raiz quadrada) foram testadas para descrever a relação entre os parâmetros dose de P aplicada e produção de matéria seca ou P acumulado pelas plantas, e aquela com o maior valor de R^2 escolhida.

Os modelos testados foram:

$$Y_i = a + bX + e_i, X \geq 0,$$

$$Y_i = a + b \ln X + e_i, X \geq 1 \text{ ou}$$

$$Y_i = a + bX^{1/2} + e_i, X \geq 0$$

onde Y_i é a produção de matéria seca ou P acumulado com a fonte i , X a dose de P aplicada, β_i é o coeficiente angular da regressão para a fonte i , β_o é o ponto comum de intercepção das regressões com o eixo Y, e ϵ_i o termo de erro para a regressão proposta.

A eficiência agrônômica relativa (EAR), no conjunto das doses aplicadas, foi calculada para cada fonte. A EAR foi definida como a razão entre dois coeficientes angulares:

$$EAR_i = \frac{\beta_i}{\beta_{FMC}} \times 100$$

onde β_i é o coeficiente angular da regressão para a fonte i e β_{FMC} o coeficiente angular da regressão para a fonte padrão de P, o FMC. A comparação destas razões permitiu classificar as fontes de P em relação a fonte padrão de P em termos de eficiência potencial para produzir resposta (Chien *et al.* 1990).

De forma a poder avaliar diferenças significativas entre duas fontes de P na amplitude de doses testadas um valor $F (= t^2)$ foi calculado de acordo com a fórmula:

$$t = \frac{|\beta_{ia} - \beta_{ib}|}{\sqrt{(SE(\beta_{ia}))^2 + (SE(\beta_{ib}))^2}}$$

onde β_{ia} é o coeficiente angular da regressão para a primeira fonte de P testada, β_{ib} o coeficiente angular da regressão para a segunda fonte, $SE(\beta_{ia})$ é o erro padrão para β_{ia} e $SE(\beta_{ib})$ o erro padrão para a fonte β_{ib} .

Capítulo IV – Resultados e Discussões

Como a obtenção dos compostos foi realizada em duas etapas, sendo a primeira para testes de tempo e a segunda para a produção dos compostos definitivos que seriam utilizados nos ensaios agronômicos, optou-se por mostrar os resultados de acordo com essas etapas.

Os estudos à DRX, ao MO e de solubilidade do fósforo foram feitos em todas as amostras. Ao MEV, foram submetidas as amostras de testes de tempo, e ao EIV e à análise elementar (C, N e H), foram submetidos os compostos usados nos ensaios agronômicos.

4.1 – Produtos utilizados no estudo do tempo de exposição

Os compostos ADL (mistura minério AD com lodo, sem tratamento), ADL2, ADL4, ADL6, ADL8, ADL10 E ADL12 (a numeração corresponde ao tempo de tratamento no reator, em horas) foram preparados com o objetivo de investigar o melhor tempo de exposição ao processo Humifert para, posteriormente, serem fabricados os compostos a serem utilizados nos ensaios agronômicos.

4.1.1 – Estudo mineralógico

Para melhor visualização dos resultados, optou-se por apresentar os difratogramas dos compostos de determinação do tempo juntos (Figura 16), a fim de que pudessem ser comparados.

A DRX indica para as misturas tratadas no reator, além dos minerais originais dos materiais misturados, picos a 2,96 e 2,25 a 2,28Å, para algumas amostras. Estes picos fazem parte do conjunto de reflexões que poderiam corresponder ao fosfato bicálcico (JCPDS, ficha 77-128), já identificado em outros trabalhos sobre o processo Humifert (Rouquet, 1989) em experimentos com temperaturas variadas para secagem dos compostos. O reconhecimento conclusivo deste composto não foi possível pelos seguintes motivos: o pico principal do fosfato bicálcico é o mesmo pico principal do quartzo, o pico a 2,25Å (de intensidade 18) pode aparecer muito intenso mas sem o pico principal ou com o principal muito fraco para caracterizar o

fosfato bicálcico (ADL2, ADL8, ADL10 e ADL12). Rouquet (1989) também não encontrou o padrão difratométrico completo do fosfato bicálcico em suas análises.

Com relação à apatita, os picos apresentam diminuição de intensidade, em relação a ADL, em geral proporcional ao tempo de exposição, sugerindo consumo crescente da apatita durante o processo Humifert. Os outros minerais originais do minério apresentam comportamento diferenciado; caulinita aparece em todos os materiais, com exceção no de 12h; quartzo varia, apresentando picos expressivos ou não, sem relação com o tempo de exposição. A amostra ADL apresenta um pequeno pico de fosfato do grupo da crandallita, que desaparece já no composto com 2h de tratamento.

Figura 16 - Curvas de DRX para ADL e os compostos tratados em diferentes períodos de tempo (ADL2 a ADL12), mostrando as diferenças de padrão difratométrico, como tendência a diminuição dos picos dos minerais iniciais e aparecimento de picos novos ($2,96$ e $2,25\text{\AA}$).

4.1.2 – Estudo micromorfológico

4.1.2.1 – ADL

A mistura ADL foi feita com 213,75g de minério fosfático de Angico dos Dias (18,3% P_2O_5) e 286,25g de lodo de esgoto (2% P_2O_5), ficando a mistura final com cerca de 7,82% de P_2O_5 .

O composto ADL apresenta grãos de apatita de dimensões variando entre 50 e 300 μm (Figura 17), determinadas ao MO, incluindo grãos arredondados e angulosos e fraturados. Na amostra estudada também são encontrados minerais opacos, como magnetita, e apatita secundária, oxihidróxidos de ferro e caulinita recobrando os grãos de apatita. Os grãos de quartzo e muscovita presentes no material são, em sua maior parte, provenientes do lodo de esgoto, embora ocorra quartzo também na amostra do minério apatítico, em menor quantidade. Esses minerais encontram-se nos aglomerados de matéria orgânica, formados provavelmente durante a mistura dos materiais. Além desses minerais, a DRX (Figura 16) indica a presença de fosfatos do grupo da crandallita, além dos acima citados.

Figura 17 – Grãos de apatita encontrados na mistura sem ataque Humifert, com presença de oxihidróxidos de ferro recobrindo os grãos (MO – NP e NC).

No estudo ao MEV – EDS foi observado a presença de Fe, Al, Si, P, Ca e Cl nos materiais que envolvem os grãos de apatita (Figura 18). Como o composto ADL não sofreu tratamento Humifert, estes materiais foram interpretados como plasma secundário mal cristalizado existente já 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. Já o cloro é proveniente da resina utilizada na impregnação da amostra para confecção da lâmina delgada.

MO (NP e NC).

Figura 18: Grãos de apatita cercados por material secundário em ADL.

4.1.2.2 – ADL2

O composto apresenta como mineral predominante a apatita, com grãos entre 50 a 300 μ m, como pode ser observado nos estudos ao MO (Figura 19). Não foram observadas modificações significativas nos grãos, em relação ao composto ADL, que pudessem ser atribuídas ao ataque ácido do processo Humifert, já que os grãos apresentam fraturamento parecido, e são ainda encontrados grãos preservados. Além da apatita, são também encontrados minerais opacos, quartzo, mica, apatita secundária em torno de alguns grãos de apatita, produtos ferruginosos secundários e caulinita. Os materiais ferruginosos que circundam os grãos são também originais do minério, constituídos por mistura de minerais secundários, especialmente caulinita e oxihidróxidos de ferro, como indicado pelos espectros EDS, com Al, Si e Fe (Figura 20).

Figura 19 – Grãos de apatita preservados e fraturados, com recobrimento de material ferruginoso, na mistura ADL2 (MO – NP e NC).

Figura 20: Grão de apatita cercado por material secundário em ADL2.

4.1.2.3 – ADL4

O composto ADL4 apresentou, ao MO, grãos de apatita de aparência variada, ora arredondados (Figura 21), ora angulosos, com fraturamento (Figura 22), ou preservados, mas sempre com dimensões entre 50 e 300 μ m. Quartzo, mica, minerais opacos e produtos ferruginosos secundários recobrindo os grãos de apatita também foram observados.

Figura 21 – Grãos de apatita arredondados, pouco alterados e com recobrimento de material ferruginoso secundário em ADL4 (MO – NP e NC).

Figura 22 – Grão de apatita fraturado e invadido por produto ferruginoso em ADL4 (MO – NP e NC).

Esta amostra não foi estudada ao MEV, já que as mudanças observadas ao MO não foram muito significativas.

4.1.2.4 – ADL6

O composto ADL6 contém grãos de apatita de tamanhos variados, também entre 50 e 300 μ m, arredondados (Figura 23) e alguns angulosos, conforme estudo microscópico. Há grãos de apatita preservados, mas, em sua maioria, encontram-se fraturados. A partir dessa amostra os grãos de apatita apresentam fraturas mais intensificadas, diferentes do padrão encontrado na amostra sem ataque Humifert (ADL) e uma diminuição na quantidade de grãos de apatita (estimativa visual ao MO), podendo esses fatos serem atribuídos à ação dos ácidos gerados pelo processo Humifert. Também são encontrados na mistura quartzo, minerais opacos, mica e produtos ferruginosos secundários recobrindo os grãos de apatita (Figura 24).

Figura 23 – Grão de apatita preservado em ADL6 (MO – NP e NC).

Figura 24 – Grão de apatita com fraturas aparentemente intensificadas pelo processo Humifert (MO – NP e NC).

Os grãos observados ao MEV (Figura 25) apresentaram-se mais porosos, talvez por consequência do ataque ácido. Os espectros EDS realizados em pontos alterados da apatita e nos materiais em torno dos grãos mostram a participação de diferentes elementos químicos, provavelmente originados do conjunto das fases presentes, que foram parcialmente atacadas pelo processo Humifert, como Si, Al, Fe e Ti, além de P e Ca, aparentemente liberados da apatita durante o ataque.

Figura 25 – Grão de apatita recoberto por compostos ferruginosos secundários em ADL6.

4.1.2.5 – ADL8

No estudo ao MO, foram observados grãos de apatita de dimensões entre 50 e 300 μ m e formas variadas, sendo também notada uma diminuição na quantidade de grãos, apesar de ainda existem grãos preservados (Figura 26). A partir deste tempo de ataque nota-se a presença de fragmentos de apatita dispostos de tal forma a mostrar que formaram um único grão que sofreu transformação química ao longo de algumas descontinuidades (Figura 27), que devem ter representado caminhos preferenciais para a percolação dos óxidos de N, formando o ácido nítrico. Além da apatita, também foram encontrados quartzo, minerais opacos, mica e produtos ferruginosos secundários.

Figura 26 – Grão de apatita preservado em ADL8 (MO – NP e NC).

Figura 27 – Grão de apatita fraturado e transformado em ADL8 (MO – NP e NC).

Ao MEV, para ADL8, foram observados não só os grãos de apatita, mas também os aglomerados de matéria orgânica, onde provavelmente o fósforo e os outros elementos liberados durante o processo Humifert estão presentes.

No caso do grão de apatita (Figura 28) que está alterado, fraturado e recoberto com materiais ferruginosos secundários, foi realizado EDS na parte alterada do grão. Os elementos P e Ca presentes na apatita aparecem, além do Al e Si, sugerindo que após a liberação do P e do Ca da apatita através do processo Humifert, esses elementos ficaram dispersos nos materiais ferruginosos secundários que estavam recobrindo o grão.

MO (NP e NC).

MEV - EDS

Figura 28 – Grão de apatita com aparência de ataque pelo processo Humifert, com espectro EDS de zona modificada do grão.

Com relação a matéria orgânica, os espectros EDS fornecem informações úteis a respeito da fase orgânica do composto. Como pode ser observado nas figuras 29 e 30, a matéria orgânica concentra alguns elementos, provavelmente originados da desestabilização de minerais presentes na mistura, que se associam à fase orgânica, talvez por adsorção.

Figura 29 – Imagem de aglomerado de matéria orgânica, à direita (com espectro EDS) e, à esquerda, grão de apatita em ADL8 (MEV).

MO (NP e NC).

MEV – EDS

Figura 30 – Aglomerado de matéria orgânica em ADL8.

4.1.2.6 – ADL10

O composto ADL10 apresenta grãos de apatita de dimensões entre 50 e 300 µm e formas variadas, alguns arredondados, outros mais angulosos, de acordo com as observações em MO. Neste material foi observada uma diminuição da quantidade de grãos de apatita em relação aos compostos ADL, ADL2, 4, 6 e 8, por estimativa visual nos estudos em microscopia, apesar de ainda existirem grãos quase sem alteração (Figura 31 e 32). Predominam grãos fraturados, chamando à atenção a presença de grãos com fraturas que podem ter sido intensificadas com o ataque ácido do processo Humifert, em comparação com as fraturas observadas na mistura sem ataque (Figura 33). Também são encontrados na amostra quartzo, mica, minerais opacos e produtos ferruginosos secundários.

Figura 31 – Grão de apatita recoberto por material ferruginoso em ADL10 (MO – NP e NC).

Figura 32 – Grão de apatita pouco alterado em ADL10 (MO – NP e NC).

Figura 33 – Grão de apatita fraturado em ADL10 (MO – NP e NC).

Ao MEV, foram estudados os aglomerados de matéria orgânica presentes no composto (Figura 34), com o objetivo investigar sua composição, que pode indicar os efeitos do ataque Humifert, solubilizando a apatita e liberando P e Ca para a associação com o material orgânico. Estes aglomerados de matéria orgânica apresentam concentração de elementos como P e Ca, presentes na apatita, e Si e Al, presentes nos silicatos. Fe, K e S também podem aparecer na matéria orgânica, como indicado pelos espectros EDS da figura 34, provenientes das várias fases minerais dos materiais iniciais, bem como da própria matéria orgânica. Já na figura 35, que representa outro aglomerado em outro ponto da mesma amostra, aparecem novos elementos, como o K, que pode ter sido liberado da mica, o Fe, presente nos produtos ferruginosos secundários e o S, da própria matéria orgânica. A presença desses elementos indicam que o processo Humifert pode desestabilizar os minerais presentes e liberar os elementos.

Figura 34 - Aspecto de aglomerado de matéria orgânica em ADL10 (MEV).

Figura 35 – Aglomerado de matéria orgânica de ADL 10 (MEV).

4.1.2.7 – ADL12

O composto ADL12 apresenta, como os outros compostos, grãos de apatita de dimensões entre 50 e 300 μm . Apesar de alguns grãos conservarem o tamanho após o ataque, os mesmos mostram a superfície alterada, podendo ser devido ao ataque ácido do processo Humifert (Figura 36). Há também grãos com fraturamento mais intenso, possivelmente consequência do processo Humifert. Em comparação com o composto ADL10, observa-se uma diminuição na quantidade dos grãos de apatita. Também aparecem no composto quartzo, mica, minerais opacos e produtos ferruginosos secundários, herdados dos materiais iniciais.

Figura 36 – Grãos de apatita encontrados em ADL12 (MO – NP e NC).

No composto ADL12, foram observados, ao MEV, grãos de apatita recobertos com produtos ferruginosos mais matéria orgânica no seu entorno (Figura 37). Nestes grãos, foram notadas feições de dissolução e fraturas com invasão de materiais

secundários. Estas feições até poderiam ter ocorrido antes do processo Humifert, mas, levando-se em conta a comparação com as amostras dos compostos com menor tempo de ataque, a diminuição de picos na DRX e os resultados obtidos na solubilidade, que serão discutidos posteriormente, as alterações ocorridas nos grãos podem ter sido intensificadas ou até mesmo realizadas pelo ataque ácido do processo Humifert.

Os aglomerados de matéria orgânica e os pontos alterados nos grãos de apatita observados ao MEV e analisados por EDS (Figuras 38), mostraram, como os de ADL10, em alguns pontos, grande variedade de elementos presentes, como o P e Ca da apatita, Al, Si e Fe que podem provir dos silicatos e dos minerais com ferro, Ba, que pode ser proveniente da barita, existente em Angico dos Dias, além do S, proveniente também da barita e da própria matéria orgânica.

Figura 37 – Grãos de apatita recobertos por produtos ferruginosos mais matéria orgânica (MEV)

Figura 38 – Grãos de apatita recobertos por produtos ferruginosos secundários e matéria orgânica (MEV).

4.2 – Produtos utilizados nos ensaios agronômicos

Após a escolha do melhor tempo de exposição ao processo Humifert mais eficiente para aumento da solubilidade do P nos compostos, foram preparados os materiais para os ensaios agronômicos, contemplando as diferentes possibilidades de mistura entre o material fosfático e o material orgânico, com tratamento no reator separadamente ou em conjunto, de forma a investigar a influência separadamente dos resultados do processo Humifert. Assim, foram preparadas os seguintes compostos: AD (minério de Angico dos Dias sem processo Humifert), ADPH (minério AD com processo Humifert), LO (lodo sem processo Humifert), LOPH (lodo com processo Humifert) e a mistura ADLOPH (mistura minério AD com lodo, com processo Humifert) para utilização nos ensaios agronômicos, com 12h horas de tratamento no reator. Os compostos foram estudados em microscopia óptica e difração de raios-X para investigação do consumo dos grãos de apatita e AD, ADPH e ADLOPH foram submetidos à análises de solubilidade.

4.2.1 – AD e ADPH

O minério de Angico dos Dias (AD) que foi utilizado nesta etapa provém de outra amostra representativa do minério, e apresentou algumas diferenças com relação ao material usado nos testes de determinação do tempo. O segundo minério foi coletado quase um ano depois, com as mesmas características do anterior (amostra composta), mas com teor de P_2O_5 total um pouco maior (23%).

Os compostos AD e ADPH também foram estudados, ao MO, na forma moída, maneira como foram aplicados nos ensaios agronômicos, para comparação do tamanho dos grãos de apatita antes e depois do processo Humifert.

Este minério AD apresenta grãos de apatita de dimensões entre 70 a 400 μm , arredondados, angulosos e fraturados (Figuras 39 e 40). Na amostra também são encontrados minerais opacos, quartzo, apatita secundária, e materiais secundários ferruginosos, estes últimos também recobrindo os grãos de apatita.

Figura 39 – Grão de apatita parcialmente alterado em AD (MO – NP).

Figura 40 – Grão de apatita fraturado, recoberto por material ferruginoso secundário em AD (MO – NP e NC).

A mistura ADPH possui, naturalmente, a mesma mineralogia do minério AD, já que não foi misturada com matéria orgânica. Os grãos de apatita em ADPH apresentam feições que podem ter sido promovidas pelo ataque Humifert, como bordas de grãos com alteração aparentemente promovida pelo ataque ácido (Figura 41), aumento do fraturamento (Figura 42) e presença de fragmentos de grãos em posição espacial indicativa de que podem ter formado um único grão (Figura 43).

Figura 41 – Grão de apatita com borda alterada (MO – NP e NC)

Figura 42 – Grão de apatita com fraturas possivelmente intensificadas pelo processo Humifert (MO – NP e NC).

Figura 43 – Grãos de apatita que aparentemente podem ter sido um único grãos (MO – NC e NP).

No estudo de AD e ADPH pulverizados ao MO, observa-se, por estimativa visual, que houve diminuição na quantidade e na dimensão dos grãos, comprovando que o processo Humifert ataca os grãos de apatita, dissolvendo-os e consequentemente liberando o fósforo (Figuras 44 e 45).

Figura 44 – Grãos de apatita encontrados em AD (MO – NP e NC).

Figura 45 – Grãos de apatita encontrados em ADPH (MO – NP e NC).

Os difratogramas de AD e ADPH (Figura 46) apresentam os minerais vistos ao MO. Fazendo uma comparação entre eles, observa-se que os picos da apatita diminuíram de intensidade em ADPH, mostrando que o processo Humifert conseguiu atacar a apatita, como também é observado na comparação das imagens de AD e ADPH ao MO.

Figura 46 – Difratogramas de raios X da amostra AD e ADPH

4.2.2 – LO e LOPH

Não foram observadas mudanças de composição mineral e de aspecto microscópico no material orgânico tratado pelo processo Humifert, em relação ao material orgânico original, como pode ser também observado à DRX (Figura 47). Contudo, houve modificações nas cores da matéria orgânica, notadas por Souza (1998) e Passos (2005). O material orgânico original, LO, apresenta cor marrom-avermelhada no exame ao MO com nicóis paralelos (Figura 48). Já após passagem no reator, LOPH, com nicóis paralelos, apresenta cor marrom mais clara.

Figura 47 - Difrátogramas de raios X da amostra LO e LOPH.

Figura 48 – Aspecto da alteração de cor de LO e LOPH (MO – NP)

4.2.3 – ADLOPH

A mistura ADLOPH foi feita com 184,69g de minério fosfático (23,3% P_2O_5) mais 315,31g de lodo (2% P_2O_5), ficando a mistura final com cerca de 8,6% de P_2O_5 .

O composto ADLOPH apresenta grãos de apatita com dimensões entre 50 e 350 μm , incluindo grãos pouco alterados, que ainda preservam suas dimensões mesmo após o ataque Humifert (Figura 49) e fraturados, que se dispõem de tal forma que parecem que anteriormente formavam um único grão (Figura 50). Tanto os grãos de apatita pouco alterados ou fraturados são recobertos por materiais ferruginosos secundários. Na amostra também são encontrados quartzo, mica, apatita secundária, materiais ferruginosos secundários e caulinita.

A mineralogia encontrada nos difratogramas de raios X é a mesma observada ao MO, além de dois picos (3,34 e 2,45Å) que podem ser do fosfato bicálcico. Comparando os difratogramas de ADLO e ADLOPH observa-se que alguns picos de apatita diminuem de intensidade (Figura 51).

Figura 49 – Grão de apatita pouco alterado (MO – NP e NC).

Figura 50 – Grão de apatita alterado e fraturado (MO – NP e NC).

Figura 51 – Difratogramas de raios X da amostra ADLO e ADLOPH.

4.3 – Síntese comparativa dos compostos

Os compostos fabricados para indicar o tempo de exposição ao processo Humifert (ADL, ADL2, 4, 6, 8, 10 e 12) mostraram, ao MO, uma pequena evolução na alteração dos grãos de apatita do menor para o maior tempo de exposição, especialmente a partir do composto ADL8, como pode ser observado no quadro síntese (Tabela 3). A partir de ADL8, ocorrem mudanças no tamanho das fraturas da apatita, que podem ter sido intensificadas com o ataque ácido promovido pelo processo Humifert. Esse ataque também é responsável por modificações na superfície e na borda dos grãos, ocasionando a desestabilização da apatita e consequentemente a liberação do P. Nos espectros EDS obtidos ao MEV, foi possível confirmar que o P havia sido liberado da apatita, e encontrava-se associado tanto à matéria orgânica quanto aos materiais ferruginosos secundários que recobrem os grãos de apatita.

As observações realizadas ao MO e ao MEV consolidam os resultados obtidos nas análises de solubilidade do P. Como foi verificado ao MO, onde as alterações mais perceptíveis nos grãos de apatita ocorrem a partir de ADL8, o aumento de solubilidade mais significativo também aparece a partir de ADL8, em todos os extratores, como pode ser observado na figura 52 e no quadro síntese (Tabela 3), onde encontram-se os valores, em porcentagem, do P_2O_5 total de cada amostra e o P_2O_5 solúvel nos três extratores utilizados (água, ácido cítrico e citrato neutro de amônio – CNA).

A mistura exposta 12h ao ataque Humifert solubilizou em CNA, cerca de 43,7% do P_2O_5 total, mostrando que o ataque ácido Humifert é capaz de liberar o P para a matéria orgânica e posteriormente disponibilizá-lo para as plantas.

	Dimensão dos grãos de apatita (?m)	Aparência dos grãos de apatita	Descrição	P ₂ O ₅ total (%)	P ₂ O ₅ (%) solúvel em		
					Água	Ácido cítrico 2%	CNA
ADL	50 - 300	Pouco alterados, angulosos e fraturados, com recobrimento de materiais ferruginosos secundários e/ou matéria orgânica.	Apatita, quartzo, mica, caulinita	10,76%	0,03% (0,3% do total de P ₂ O ₅)	0,66% (6,2% do total de P ₂ O ₅)	0,71% (6,6% do total de P ₂ O ₅)
ADL2	50 - 300	Idem ao anterior	Apatita, quartzo, mica, caulinita e dois picos de fosfato bicálcico (?)	9,30%	0,04% (0,4 % do total de P ₂ O ₅)	0,63% (6,8% do total de P ₂ O ₅)	1,23% (13,2% do total de P ₂ O ₅)
ADL4	50 - 300	Idem ao anterior	Apatita, quartzo, mica, caulinita e três picos de fosfato bicálcico (?)	9,33%	0,10% (1,1% do total de P ₂ O ₅)	0,59% (6,3% do total de P ₂ O ₅)	1,91% (20,5% do total de P ₂ O ₅)
ADL6	50 - 300	Idem ao anterior	Apatita, quartzo, mica, caulinita e um pico de fosfato bicálcico (?)	10,88%	0,07% (0,7% do total de P ₂ O ₅)	0,64% (5,9% do total de P ₂ O ₅)	2,11% (19,5% do total de P ₂ O ₅)
ADL8	Ainda são encontrados grãos de apatita entre 50 – 300, mas a quantidade começa a diminuir.	Começam a aparecer as primeiras evidências, nos grãos de apatita, do ataque Humifert, como alteração das fraturas e na superfície dos grãos.	Apatita, quartzo, mica, caulinita e três picos de fosfato bicálcico (?)	10,29%	0,17% (1,65% do total de P ₂ O ₅)	0,78% (7,6% do total de P ₂ O ₅)	2,29% (22,2% do total de P ₂ O ₅)
ADL10	Ainda são encontrados grãos de apatita entre 50 – 300, mas a quantidade é menor que em ADL8.	Aumentam as evidências, nos grãos de apatita, do ataque Humifert, como alteração das fraturas e na superfície dos grãos.	Apatita, quartzo, mica, caulinita e dois picos de fosfato bicálcico (?)	8,49%	0,21% (2,5% do total de P ₂ O ₅)	1,04% (12,4% do total de P ₂ O ₅)	2,92% (34,7% do total de P ₂ O ₅)
ADL12	Ainda são encontrados grãos de apatita entre 50 – 300, mas a quantidade é menor que em ADL10.	Idem ao anterior	Apatita, quartzo, mica, caulinita e um pico de fosfato bicálcico (?)	10,30%	0,32% (3,1% do total de P ₂ O ₅)	1,12% (10,9% do total de P ₂ O ₅)	4,47% (43,4% do total de P ₂ O ₅)

Tabela 5 – Quadro síntese dos resultados obtidos para os compostos fabricados para a determinação do tempo. Os teores de P₂O₅ solúvel nos diferentes extratores estão indicados em sua % em peso em relação à massa da amostra inicial e em relação ao total de P₂O₅ contido na amostra.

Figura 52 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos nos testes exploratórios, em função do tempo de exposição.

O minério AD, o minério passado pelo processo Humifert (ADPH) e a mistura minério fosfático mais lodo (ADLOPH) foram submetidos ao ataque Humifert por 12h, de acordo com os resultados obtidos nos testes de tempo.

Os grãos de apatita encontrados em ADPH, que foram estudados ao MO, apresentam-se mais alterados, com fraturas possivelmente intensificadas pelo ataque ácido do processo Humifert e em menor quantidade que a amostra AD. Isso mostra que houve dissolução de uma parte dos grãos de apatita, resultado também observado quando compara-se os difratogramas de AD e ADPH, onde ocorre uma diminuição na intensidade dos picos da apatita.

Esses resultados também se refletem nos valores obtidos nas análises de solubilidade, onde ADPH apresenta melhores resultados em ácido cítrico e em CNA, como pode ser observado no quadro síntese (Tabela 4) e na figura 53.

Os grãos de apatita encontrados em ADLOPH, vistos ao MO, também apresentam-se mais alterados, em menor quantidade e com fraturamento mais evidente que a apatita da mistura sem processo Humifert. As mudanças ocorridas nos grãos de apatita também são observadas à DRX, já que os picos desse mineral diminuíram de intensidade.

Essas alterações nos grãos de apatita, que promovem a desestabilização do mineral e a liberação do P, acaba consequentemente aumentando a solubilidade do

composto nos extratores utilizados, fato que pode ser observado no quadro síntese (Tabela 4) e na figura 53.

Figura 53 – Resultados de solubilidade de P em citrato neutro de amônio (CNA), ácido cítrico 2% e água, obtidos para os compostos usados nos ensaios agrônômicos.

	MO		DRX	Ensaio de solubilidade do P			
	Dimensão dos grãos de apatita	Aparência dos grãos de apatita	Descrição	P ₂ O ₅ total (%)	P ₂ O ₅ (%) solúvel em		
					Água	Ác. cítrico 2%	CNA
AD	50 - 300	Pouco alterados, angulosos e fraturados, com recobrimento de materiais ferruginosos secundários e/ou matéria orgânica	Apatita, quartzo, mica, caulinita	23	0,38 (1,65% do total de P ₂ O ₅)	4,03 (17,52% do total de P ₂ O ₅)	1,78 (7,74% do total de P ₂ O ₅)
ADPH	Ainda são encontrados grãos de apatita entre 50 – 300, mas a quantidade é bem menor que em AD	Evidências, nos grãos de apatita, do ataque Humifert, como alteração das fraturas e na superfície dos grãos	Apatita	23	0,12 (0,52% do total de P ₂ O ₅)	5,37 (23,3% do total de P ₂ O ₅)	2,57 (11,2% do total de P ₂ O ₅)
ADLOPH	Ainda são encontrados grãos de apatita entre 50 – 300, mas a quantidade é menor que em AD e maior que ADPH	Evidências, nos grãos de apatita, do ataque Humifert, como alteração das fraturas e na superfície dos grãos	Apatita, quartzo, mica, caulinita e dois picos de fosfato bicálcico (?)	10,48	0,77 (7,4% do total de P ₂ O ₅)	4,95 (47,6% do total de P ₂ O ₅)	3,98 (38,3% do total de P ₂ O ₅)

Tabela 6 – Quadro síntese dos resultados obtidos para os compostos fabricados para os ensaios agrônômicos. Os teores de P₂O₅ solúvel nos diferentes extratores estão indicados em sua % em peso em relação à massa da amostra inicial e em relação ao total de P₂O₅ contido na amostra.

4.4 – Espectrofotometria de absorção no infravermelho (EIV)

Como já mencionado, foram investigados os espectros de infravermelho dos compostos utilizados nos ensaios agronômicos (AD, ADPH, LO, LOPH e ADLOPH). As interpretações das curvas obtidas (Figuras 54, 55 e 56) foram baseadas nos trabalhos de Guignard *et al.* (2000), Ait Baddi *et al.* (2003), Ait Baddi *et al.* (2004a e b), Amir *et al.* (2005), Jouraiphy *et al.* (2005) e Lguirati *et al.* (2005), que fornecem padrões e informações sobre os comprimentos de onda das vibrações de ligações químicas de ácidos orgânicos formados durante a compostagem de diversos materiais. No processo Humifert, de acordo com Bidegain *et al.* (2000), ocorrem reações semelhantes ao processo de compostagem tradicional, que se baseia na oxidação do material por microorganismos; no caso Humifert, essa oxidação é realizada pelos óxidos nitrosos e pelo ácido nítrico. Segundo Bidegain (1995), os efeitos dos óxidos nitrosos associados à matéria orgânica seriam a liberação de oxigênio em um meio agressivo de ácido nítrico e nitroso. Este oxigênio tem a propriedade de se fixar à matéria orgânica, realizando um processo de oxidação, e transformar as extremidades dos hidrocarbonetos em ácidos do grupo – COOH.

Nos compostos LOPH e ADLOPH (Figuras 55 e 56), as bandas entre 3697, 3619 e 3407 cm^{-1} encontram-se no padrão entre 3770 e 3300 cm^{-1} , centrado em cerca de 3400 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de hidrogênio dos grupos OH dos álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos e água, podendo ser também devida às vibrações do hidrogênio das amidas. No material orgânico sem processo Humifert (LO), também aparecem bandas próximas ao intervalo padrão de 3700 a 3300 cm^{-1} , mas com algumas deformações diferentes do material que foi submetido ao processo Humifert, mostrando que podem ter ocorrido contribuições de hidrogênios e nitrogênios do ácido nítrico, dos óxidos e da água formada durante as reações do processo ou, no caso da mistura ADLOPH, interferência nas bandas devido ao íon fosfato. (Guignard *et al.* 2000; Ait Baddi *et al.* 2003; Ait Baddi *et al.* 2004a e b; Amir *et al.* 2005; Jouraiphy *et al.* 2005 e Lguirati *et al.* 2005).

As bandas ao redor de 2925 e 2860-2850 cm^{-1} , encontradas em LO, LOPH e ADLOPH, com alguma variação de valores, podem ser atribuídas respectivamente a estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C – H presentes no – CH₃ e no – CH₂ das cadeias alifáticas presentes em algum componente do material orgânico.

As bandas entre $1654 - 1640 \text{ cm}^{-1}$, presentes somente na mistura ADLOPH, podem ser atribuídas às vibrações nas ligações $\text{C} = \text{C}$ das estruturas aromáticas, possivelmente conjugadas com $\text{C} = \text{O}$. Outros grupos também podem contribuir com essas bandas, incluindo o estiramento da $\text{C} = \text{O}$ das quinonas e/ ou cetonas conjugadas e grupos amida (amidas primárias), podendo ser originadas da incorporação das proteínas existentes nos materiais orgânicos e/ou uma possível contribuição do ácido nítrico para a formação/desestruturação das amidas.

As bandas entre 1460 e 1420 cm^{-1} são geradas pela deformação dos radicais $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, aparecendo somente em AD, ADPH, LO e LOPH.

Segundo Ait Baddi *et al.* (2004a), o aparecimento de um pico acentuado em 1384 cm^{-1} pode corresponder a alguns constituintes minerais formados durante a compostagem ou, no nosso caso, pelo processo Humifert, como o bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3). Bidegain (1995) sugere que a origem do bicarbonato de amônio pode ser atribuída a ação do ácido nítrico e do ácido carbônico sobre a apatita, reagindo com este e liberando nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], ácido fosfórico (H_3PO_4) e bicarbonato de amônio. Esse pico também aparece em LO e LOPH de forma tímida, não devendo ser atribuída a compostos gerados pelo processo Humifert, e sim a deformação das ligações OH e CH das cadeias alifáticas e o estiramento das ligações $\text{C} = \text{O}$ dos fenóis e dos COO^- , como recomendam Lguirati *et al.* (2005).

A banda entre 1200 e 900 cm^{-1} é referente à absorção dos silicatos, sendo que até 1100 cm^{-1} ainda podem ser referentes a compostos orgânicos. O pico de 1100 cm^{-1} , encontrado na mistura ADLOPH, de acordo com Amir *et al.* (2005), pode ser de amidas terciárias, da deformação das ligações $\text{C} - \text{O}$ e OH dos grupos carboxílicos dos carboidratos e/ou de compostos organo-sulfurados formados durante o processo Humifert. Isso pode ser possível já que foi detectada, nos aglomerados de matéria orgânica analisados pontualmente ao MEV, a presença de enxofre e outros elementos químicos nos aglomerados.

Figura 54 – EIV das amostras AD e ADPH.

Figura 55 – EIV das amostras LO e LOPH.

Figura 56 – EIV da amostra ADLOPH.

4.5 – Análise elementar (C, N e H)

As interpretações dos dados obtidos (Tabela 5) foram baseadas nos trabalhos de Amir *et al.* (2000), Guignard *et al.* (2000), Ait Baddi *et al.* (2003 e 2004a e b), Lguirati *et al.* (2005) e Jouraiphy *et al.* (2005), que utilizaram a análise elementar para tentar estabelecer a natureza e a origem de compostos formados durante o processo de compostagem.

No par AD e ADPH, os valores de N e H aumentaram da amostra sem processo para a amostra com processo, evidenciando uma possível contribuição dos ácidos nítrico (HNO_3) e nitroso (HNO_2) e da água formada durante a reação. A diminuição nos valores do C pode ser explicada pela formação de CO_2 durante o ataque à matéria orgânica. Sendo volátil, o CO_2 é perdido para a atmosfera.

No par LO e LOPH, ocorre a diminuição dos valores de C, N e H da amostra sem processo para a amostra com processo. A redução nos valores de N e H pode ser atribuída a uma degradação dos compostos formados e a liberação desses elementos para a atmosfera, como sugerem Amir *et al.* (2000), Guignard *et al.* (2000), Ait Baddi *et al.* (2003 e 2004a e b), Lguirati *et al.* (2005) e Jouraiphy *et al.* (2005).

Já no par ADLO e ADLOPH, ocorre o aumento do C, N e H, que pode ser explicado de duas formas: a primeira, que se aplica aos elementos N e H, na qual o aumento

pode estar relacionado aos ácidos nítrico (HNO_3) e nitroso (HNO_2), que, além da água, são formados durante o processo e acabam sendo incorporados ao composto. A segunda explicação, baseada em Ait Baddi *et al.* (2003), aplica-se aos três elementos: durante o processo Humifert, as moléculas seriam degradadas pela ação intensa do ácido nítrico, e formariam 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 de solubilidade em ADLOPH.

Amostra	%C	%H	%N
AD	0,11	0,63	1,05
ADPH	0,07	0,96	1,19
LO	23,48	3,27	2,88
LOPH	21,16	2,91	2,72
ADLO	13,47	2,13	2,69
ADLOPH	14,04	2,47	3,89

Tabela 7 – Resultados de análise elementar para C, N e H.

4.6 – Ensaio agrônômico

Nos primeiros três dias após a semeadura houve a germinação das sementes, e cinco dias após a germinação foi realizado o desbaste para deixar apenas três plantas por vaso (Figura 57). Cerca de 15 dias após o desbaste, foi realizada a adubação de cobertura para nitrogênio, pois, como o N é perdido rapidamente e é muito requerido pelas plantas para o seu desenvolvimento vegetativo, ele deve ser reaplicado para não limitar o crescimento e, assim, prejudicar os ensaios.

Figura 57 – Detalhe dos vasos antes do desbaste das plantas.

Os resultados obtidos nos experimentos serão descritos a seguir, de acordo com a numeração dos tratamentos, encontrada na tabela abaixo.

Tratamentos	Identificação
1 – Testemunha	SNA
2 – Fosfato monocálcico	FMC
3 – Angico dos Dias sem processo Humifert	AD
4 – Angico dos Dias com processo Humifert	ADPH
5 – Lodo sem processo Humifert	LO
6 – Lodo com processo Humifert	LOPH
7 – Angico dos Dias + Lodo sem processo Humifert	ADLO
8 – Angico dos Dias com processo + Lodo sem processo Humifert	AD+LOPH
9 – Angico dos Dias sem processo Humifert + Lodo com processo Humifert	AD+ LOPH
10 – Mistura passada pelo processo Humifert	ADLOPH

Tabela 8 – Tratamentos aplicados nos ensaios de casa de vegetação.

A análise estatística realizada com os dados de pesagem da matéria seca (Tabela 9) e figura 58, foi realizada pelo programa SAS (SAS, 1985). As colunas referem-se à quantidade de vasos.

Tratamentos	1	2	3	4	Média
1 – SNA	1,56	1,87	1,75	1,84	1,75
2 – FMC	15,95	20,79	20,05	19,10	18,97
3 – AD	2,28	1,66	1,95	1,70	1,89
4 – ADPH	1,74	2,15	1,59	1,92	1,85
5 – LO	1,44	2,25	1,80	1,85	1,83
6 – LOPH	1,69	1,85	1,73	1,34	1,65
7 – ADLO	2,02	1,85	2,03	1,76	1,91
8 – AD+LOPH	2,38	1,75	1,90	1,91	1,98
9 – LO+ ADPH	1,87	2,02	1,87	1,69	1,86
10 – ADLOPH	5,98	3,77	4,02	3,84	4,40

Tabela 9 – Resultado da pesagem da matéria seca.

Figura 58 – Média da pesagem da matéria seca

Através dos resultados da pesagem observa-se que existem três grupos, entre os tratamentos, que apresentaram diferenças significativas: o primeiro grupo incluiu o tratamento 2 (FMC), o segundo grupo o tratamento 10 (ADLOPH) e o terceiro grupo engloba os tratamentos restantes.

O FMC obteve o melhor desempenho entre todos os tratamentos (Figura 59), em virtude da maior quantidade de P_2O_5 (cerca de 57%), além de sua alta solubilidade em água, tornando o P prontamente disponível para as plantas. Mesmo com toda essa solubilidade em água, as plantas já apresentavam deficiência em fósforo, no experimento com FMC, provavelmente por causa de reações que acontecem no próprio solo, como a adsorção, fixando o P e indisponibilizando-o.

Figura 59 – Panorama geral de todos os tratamentos.

O composto ADLOPH alcançou o segundo melhor desempenho, já que possuía baixa solubilidade em água (7,35% do P_2O_5), além de conter cerca de 10,5% de P_2O_5 total. Apesar do menor teor inicial em P e da menor solubilidade, o composto ADLOPH apresentou maior rendimento que os outros tratamentos (Figuras 59 e 60), com exceção do tratamento 2 (com FMC), mostrando que o processo Humifert é capaz de liberar o fósforo e assim obter melhores resultados do que a mistura rocha fosfática + lodo sem ataque e do que os materiais aplicados isoladamente, mesmo que tratados com o processo Humifert.

Figura 60 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 10 (composto Humifert - ADLOPH).

Com relação aos outros tratamentos (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9), que concentraram-se em um único grupo no tratamento estatístico, há algumas considerações a serem feitas. O tratamento 7 (Figura 61) que envolveu a mistura ADLO sem passar pelo processo Humifert, obteve um menor desempenho em comparação ao tratamento que envolveu a mistura ADLOPH, que passou pelo processo Humifert.

Figura 61 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 7 (sem ataque Humifert - ADLO) e 10 (ADLOPH).

Os ensaios que envolveram somente AD (com e sem processo Humifert) não apresentaram resultados satisfatórios em comparação ao tratamento 2, mas tiveram

melhor desempenho que o tratamento 1. A mesma observação aplica-se aos tratamentos 5 e 6 (Figura 63), que abrangeram LO com e sem processo Humifert.

Figura 62 - Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 3 (sem ataque Humifert - AD) e 4 (com ataque Humifert - ADPH).

Figura 63 - Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 7 (sem ataque Humifert - LO) e 6 (com ataque Humifert - LOPH).

Já os tratamentos 8 e 9 (Figura 63), que referem-se respectivamente às misturas ADPH + LO e LOPH + AD, também mostraram rendimento inferior ao tratamento 2 e superior ao tratamento 1.

Figura 64 – Tratamentos 1 (sem adição de P), 2 (FMC) e 8 (sem ataque Humifert – AD e com ataque Humifert - LOPH) e 9 (sem ataque Humifert – LO e com ataque Humifert - ADPH)

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

Contudo, o composto Humifert ADLOPH mostrou um relevante desempenho em comparação aos outros tratamentos, com exceção, obviamente, do número 2. Além de ter apresentado maior solubilidade em CNA e água, apresentou, à DRX, possíveis picos de fosfato bicálcico, não confirmados, que pode ter sido fonte de fósforo para as plantas, mas ainda com solubilidade e em quantidade insuficiente para suprir completamente esta necessidade.

Capítulo V – Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo a instalação e colocação em funcionamento rotineiro do reator Humifert, a fabricação dos compostos organo-fosfatados a partir do minério fosfático de Angico dos Dias (BA) e de lodo de esgoto, a caracterização mineralógica, micromorfológica e química dos materiais antes e depois do processo Humifert e a avaliação da eficiência agrônômica dos compostos.

A colocação em rotina do equipamento Humifert, em modelo de bancada, construído pela primeira vez no Brasil, os testes realizados tanto para esta pesquisa quanto outros, de caráter exploratório, e o estudo dos trabalhos anteriores de franceses e brasileiros permitiram um maior entendimento do equipamento e das transformações que ocorrem no processo, como o momento em que os óxidos nitrosos são formados, fundamentais para o ataque ocorrer. Com base nesta primeira experiência, já foi proposta a continuidade da pesquisa do processo Humifert, no âmbito de um Doutorado a ser desenvolvido pela mesma aluna.

Os compostos fabricados para investigação do melhor tempo de exposição ao processo Humifert (ADL, ADL2, 4, 6, 8 10 e 12h) foram caracterizados ao MO, ao MEV, à DRX e análises de solubilidade. Os resultados, sintetizados a seguir, indicaram aumento progressivo do ataque aos grãos apatíticos e da solubilidade em P com o tempo de exposição ao processo; assim, o tempo de 12h foi considerado suficiente para esta etapa da pesquisa, já que havia grande dificuldade em manter a estabilidade do reator por longos períodos.

Os resultados dos estudos em micromorfologia (microscopia óptica e eletrônica de varredura) mostraram evolução na alteração dos grãos de apatita a partir de 8h de ataque (composto ADL8), aumentado progressivamente até 12h (composto ADL12). Essas alterações referem-se ao aumento do fraturamento e das feições de dissolução dos grãos ao longo de suas descontinuidades, e até diminuição da quantidade total de grãos de apatita (indicando dissolução total) , em comparação com o composto ADL (mistura sem ataque). Os espectros EDS correspondentes à matéria orgânica indicam a presença de vários elementos, como o P e o Ca, da apatita, Al e Si, dos silicatos, K, da mica, entre outros, evidenciando que o ataque promovido pelo processo Humifert foi capaz de desestabilizar também os outros

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

As curvas de DRX dos produtos mostram diminuição na intensidade e até desaparecimento de alguns picos da apatita, em comparação com a mistura ADL. Isso pode ser atribuído ao consumo da apatita pelo ataque ácido do processo Humifert, o que também é confirmado pela composição da matéria orgânica e dos materiais ferruginosos secundários, que contêm P, certamente liberado da apatita, e pelo aumento de solubilidade dos compostos.

Nos difratogramas dos produtos ADL2, 8, 10 e 12h são encontrados picos que fazem parte do padrão difratométrico de fosfato bicálcico (2.96, 2.25 e 2.28 Å), composto que pode ter sido formado durante o processo Humifert. Trabalhos anteriores (Roquet, 1989; Bidegain, 1995; Oba, 2000; Passos, 2005) mencionam a possível formação deste composto, entre outros, que são mais solúveis que a apatita, e que poderiam contribuir para o aumento de solubilidade dos produtos.

Os resultados obtidos nas análises de solubilidade dos compostos de teste de tempo confirmam as observações realizadas ao MO, ao MEV e à DRX. A alteração e o consumo dos grãos de apatita, que evoluiu à medida em que o tempo de exposição ao processo Humifert aumenta, promoveu uma elevação dos valores de P_2O_5 solúvel em água, ácido cítrico e CNA, como pode ser observado no quadro síntese (Tabela 3).

Os materiais preparados para os ensaios agronômicos, AD e LO (sem processo Humifert) e ADPH, LOPH e ADLOPH (com processo Humifert) foram caracterizados ao MO, à DRX, ao EIV e por análise multielementar, e também antes da avaliação quanto à sua eficiência agronômica, através de ensaios em casa de vegetação.

Os grãos de apatita de ADPH e ADLOPH mostraram, no estudo micromorfológico, como esperado, nos grãos de apatita, feições indicativas de dissolução causada pelo processo Humifert.. No estudo dos materiais orgânicos, LO e LOPH, que não continham rocha fosfática, foi verificada modificação na cor do material orgânico que passou pelo processo Humifert, de escura para marrom avermelhada mais clara, como também foi observado por Souza (1998) e Passos (2005).

As curvas de DRX de ADPH e ADLOPH também indicam diminuição na quantidade de apatita dos compostos, com diminuição na intensidade e na quantidade dos picos da apatita, em comparação aos materiais não submetidos ao processo Humifert. O composto ADLOPH apresenta dois picos que poderiam ser atribuídos ao fosfato bicálcico (3.34 e 2.45Å), potencialmente formados durante as reações químicas após o ataque nítrico.

O estudo por EIV dos materiais ADPH e LOPH e o composto ADLOPH mostrou que há alteração em algumas bandas de absorção, em relação aos mesmos materiais que não passaram pelo reator que podem ser devido à contribuição de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio do ácido nítrico, dos óxidos nitrosos e da água, durante as transformações do processo Humifert. Além disso, o íon fosfato, liberado pela apatita, pode também ter interferido em algumas bandas. O aparecimento de um pico em 1384 cm^{-1} , em ADLOPH, segundo Ait Baddi *et al.* (2004a) e Bidegain (1995), pode corresponder ao bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3), que pode ser formado devido à ação do ácido nítrico e do ácido carbônico sobre a apatita, liberando nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$], ácido fosfórico (H_3PO_4) e o bicarbonato de amônio NH_4HCO_3 .

Em relação à análise multielementar de C, N e H, os dados mais relevantes foram obtidos no composto ADLOPH, que apresentou um pequeno aumento nos valores de C, N e H, em relação a ADLO. Esses resultados podem ser atribuídos à incorporação de N e H do ácido nítrico e da água formada durante o ataque.

Os ensaios de eficiência agronômica, efetuado em 10 tratamentos, com 40 vasos e conduzido durante 40 dias, mostraram que o composto organo-fosfatado obtido pelo processo Humifert, apesar de não ter apresentado resultados comparáveis ao FMC (fosfato monocálcico), usado para efeito de comparação, destacou-se entre os demais tratamentos. A massa de matéria seca distribuiu-se em três grupos: o primeiro, com o FMC (tratamento 2); o segundo, com o ADLOPH (tratamento 10); e o terceiro, com os demais tratamentos (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9).

O desempenho de ADLOPH (10,5% de P_2O_5 total e solubilidade em água de 7,4%), apesar de ter sido bem inferior ao FMC (57% de P_2O_5 total, com 100% solúvel em água), foi considerado razoável, já que a quantidade de P disponibilizada nos

ensaios agronômicos foi suficiente para conduzir o experimento por 40 dias, sem perda de nenhuma planta. Deve-se destacar que a alta solubilidade apresentada pelo FMC também não é ideal, já que o P liberado é preferencialmente fixado nos solos tropicais, ricos em argilominerais do tipo 1:1 e oxihidróxidos de Fe e Al.

Com relação à identificação das fases fosfatadas ou organo-fosfatados neoformadas durante as transformações do processo Humifert, verificou-se que as técnicas analíticas utilizadas, a exemplo de Passos (2005), não apresentaram resultados conclusivos. Pode-se pensar que a parcela bem cristalizada destes compostos é quantitativamente pouco significativa, se é que existe, e este fato realmente limita sua identificação precisa. Independentemente desta identificação, os experimentos efetuados nesta pesquisa demonstraram que o P liberado da apatita no composto Humifert associa-se à matéria orgânica da mistura, que adsorve preferencialmente este elemento em detrimento dos argilominerais e oxihidróxidos de Fe e Al presentes no solo, liberando-o mais facilmente para as plantas, alcançando uma eficiência que permitiu levar o experimento os 40 dias previstos.

Finalmente, deve-se destacar que todas as dificuldades encontradas no desenvolvimento deste trabalho relacionam-se a pontos que devem ser aprofundados em pesquisas futuras com os objetivos de a) otimizar as reações no reator, talvez com modificações na sua geometria, de modo a ocorrer maior tempo de contato dos gases de N com a mistura úmida, para diminuir o tempo de exposição e aumentar a solubilidade dos compostos, b) identificar os compostos neoformados, e, principalmente, as transformações específicas dos materiais orgânicos, tendo em vista a importância desta fase na interação com o P, e, ainda, c) efetuar experimentos agronômicos de maior duração e com repetições, para avaliar o efeito residual do composto Humifert ao longo do tempo, e ainda com estudo do P no solo após os experimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; GILARD, V. & REVEL, J.C. 2003. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analysis (FTIR and ^{13}C -NMR). *Agronomie* 23, 661-666.
- AIT BADDI, G.; ALBURQUERQUE, J.A.; GONZÁLVEZ, J.; CEGARRA, J. & HAFIDI, M. 2004a. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 54, 39-44.
- AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; CEGARRA, J.; ALBURQUERQUE, J.A.; GONZÁLVEZ, J.; GILARD, V. & REVEL, J.C. 2004b. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ^{13}C -NMR) analysis during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresource Technology* 93, 285-290.
- AKINTOKUN, O. O.; ADETUNJI, M. T. & AKINTOKUN, P. O. 2003. Phosphorus availability to soyabean from an indigenous phosphate rock sample in soil from southwest Nigeria. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 65, 35-41.
- ALCARDE, J.C. & PROCHNOW, L.I. 2003. Metodologias de extração para avaliar a eficiência de fertilizantes. In: SIMPÓSIO DE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1 São Pedro. *Anais...* São Pedro: POTAFOS/ANDA.
- ALVAREZ, R.; EVANS, L. A.; MILHAM, P. J.; WILSON, M. A. 2004. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma* 118, 245 – 260.
- AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERILINA, G. & REVEL, J.C. 2005. Structural characterization of fulvic acids during composting of sewage sludge. *Process Biochemistry* 40, 1693-1700.
- ANDRADE, C.A. 2004. *Fração orgânica de biossólidos e efeito de estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto*. Tese (Doutorado) ESALQ, Universidade de São Paulo, 95p.

ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H.; NOVAIS, R. F. 2003. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27, 1003-1011.

BABARE, A.M.; SALE, P.W.G.; FLEMING, N.; GARDEN, D.L. & JOHNSON, D. 1998. The agronomic effectiveness of reactive phosphate rocks. 5. The effect of particle size of a moderately reactive phosphate rock. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38, 969-984.

BALIGAR, V.; HE, Z.L.; MARTENS, D.C. RITCHEY, K.D. & KEMPER, W.D. 1997. Effect of phosphate rock, coal combustion by product, lime and cellulose on ryegrass in an acidic soils. *Plant and Soil*, 195, 129-13.

BEGUN, M.; NARAYANASAMY, G. & BISWAS, D. R. 2004. Phosphorus supplying capacity of phosphate rocks as influenced by compaction with water-soluble P fertilizers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 68, 73-84.

BIDEGAIN, R. 1995. *Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Valeur agronomique comparée à un compost*. Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 201p.

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

BOLLAND, M.D.A. & GILKES, R.J. 1998. The relative effectiveness of superphosphate and rock phosphate for soils where vertical and lateral leaching of phosphate rock. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51, 139-153.

BORGGGAARD, O. K.; SZILAS, C.; GIMSING, A. L.; RASMUSSEN, L.H. 2004. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedo-transfer function. *Geoderma* 118, 55-61.

BORLING, K.; BARBERIS, E. & OTABBONG, E. 2004. Impact of long-term inorganic phosphorus fertilization on accumulation, sorption and release of phosphorus in five Swedish soil profiles. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 69, 11-21

BRANCO, S.M.; MURGEL, P.H. & CAVINATTO, V.M. 2001. Compostagem: solubilização biológica de rocha fosfática na produção de fertilizante organomineral. *Engenharia sanitária e ambiental* 3, 115-122.

BRONICK, C. J.; LAL, R. 2005. Soil structure and management: a review. *Geoderma* 124, 3-22.

BUCKNAM, H. O.; BRADY, N.C. 1968. *Natureza e propriedades dos solos: compêndio universitário sobre edafologia*. São Paulo: Livraria Freitas Bastos.

CASANOVA, E. SALAS, A. M. & TORO, M. 2002. Evaluating the effectiveness of phosphate fertilizers in some Venezuelan soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 13-20.

CARTER, M.R. Researching structural complexity in agricultural soils. *Soil & Tillage Research*, 79, 1-6, 2004.

CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; FRIESEN, D.K. 1990. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. *Fertilizer Research*, 24, 149-157.

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

DOMBURG, P.; EDWARDS, A.C.; SINCLAIR, A.H. ; WRIGHT, G.G. & FERRIER, R.C. 1998. Changes in fertilizer and manorial practices during 190-1990: implications for N and P inputs to the Ythan catchment, N.E. Scotland. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 52, 19-29.

DUPONNOIS, R.; PAUGY, M.; THIOULOUSE, J.; MASSE, D. & LEPAGE, M. 2005. Functional diversity of soil microbial community, rock phosphate dissolution and

growth of *Acacia seyal* as influenced by grass-litter na soil feeding termite nest struture amendments. *Geoderma* 124, 349-361.

DWAIRI, I.M. 1998. Renewable, controlled and environmentally safe phosphorus release in soils from mixtures of NH_4^+ - phillipsite tuff and phosphate rocks. *Environmental Geology* 34, 293-296.

ERENSTEIN, O. 2003. Smallholder conservation farming in the tropics and sub-tropics: a guide to the development and dissemination of mulching with crop residues na cover crops. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 100, 17-37.

FAO. 2004. *Use of phosphate rocks for sustainable agriculture*. Zapata, F. and Roy, R. N. eds. Land na Water Development Division, Rome, Italy.

FARDEAU, J-C. & ZAPATA, F. 2002. Phosphorus fertility recapitalization of nutrient-depleted tropical acid soils with reactive phosphate rock: na assessment using the isotopic exchange technique. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 69-79.

FERNADES, S.A.P.; BETTIOL, W. & CERRI, C.C. 2005. Effect of sewage slugde on microbial biomass, basal respiration, metabolic quotient and soil enzymatic activity. *Applied Soil Ecology* 30, 65-77.

FERRARI, V. C ; TOLEDO, M. C. M. de ; SANTOS, C. N. ; KAHN, H. 2001. Aspectos cristalquímicos, mineralógicos e tecnológicos da apatita de Tapira. MG. *Geochimica Brasiliensis*, v. 15, n. 1/2, p. 093-112.

GOSLING, P. & SHEPHERD, M. 2005. Long-term changes in soil fertility in organic arable farming systems in England, with particular reference to phosphorus and potassium. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 105, 425-432.

GRIFFITHS, B.S.; HALLETT, P.D.; KUAN, H.L.; PITKIN, Y. & AITKEN, M.N. 2005. Biological and physical resilience of soil amended with heavy metal contaminated sewage slugde. *European Journal of Soil Science*, 56, 197-205.

GUINARD, C.; LEMÉE, L. & AMBLÈS, A. 2000. Structural characterization humic substances from a acidic peat using thermochemolysis techniques. *Agronomie* 20, 465-475.

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.

HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L. & NELSON, W.L. 2005. *Soil fertility and fertilizers*. 7ed. New Jersey, Prentice Hall. 515p.

HAYNES, R.J. & NAIDU, R. 1998. Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51, 123-137.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Newtown Square, Pennsylvania. 2001. 1CD-ROM.

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; GHAROUS, M.; REVEL, J.C. & HAFIDI, M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 101-108.

KANABO, I. A. K & GILKES, R.J. 1988. The effects of moisture regime and incubation period on the dissolution of North Carolina phosphate rock in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 26, 153-13.

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.

KWABIAH, A. B.; STOSKOPF, N.C.; PALM, C. A. & VORONEY, R. P. 2003. Soil P availability as affected by the chemical compoition of plants materials: implications for P-limiting agriculture in tropical agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 100, 53-61.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; NASCIMENTO, M. 2003. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável. *Série Estudos e Documentos*. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT.

LEINWEBER, P.; MEISSNER, R.; ECKHART, K.-U. & SEEGER, J. 1999. Management effects on forms of phosphorus in soil and leaching losses. *European Journal of Soil Science* 50, 413-424.

LEONARDOS, O. H. KRONBERG, B. I. FYFE, W.S. Rochagem: método de aumento de fertilidade em solos lixiviados e arenosos. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 19. , 1976, Ouro Preto. *Anais...Ouro Preto*: SBG, 1976, v. 1, p. 137-145.

LEONARDOS, O. H. THEODORO, S. C. H. ASSAD, M. L. 2000. Remineralization for sustainable agriculture: a tropical perspective from a Brazilian viewpoint. *Nutrient Cycling in Agroecosystems – Formerly Fertilizer Research*, 56, 3-9.

LEWIS, D.C.; HINDEL, R.P. & HUNTER, J. 1997. Effects of phosphite rock on soil pH. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 37, 1003-1008.

LGURATI, A.; AIT BADDI, G.; EL MOUSADIK, A.; GILARD, V.; REVEL, J.C. & HAFIDI, M. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts. *International Biodeterioration & Biodegradation* 56, 08-16.

MANSON, B. H. 1971. *Princípios de Geoquímica*. São Paulo: Polígono/ EDUSP.

MCLAREN, R.G.; CLUCAS, L.M. & TAYLOR, M.D. 2005. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal spiked sewage sludge. 3. Distribution of residual metals. *Australian Journal of Soil Research*, 45, 159-170.

MELFI, A. 1997. *Formação e transformação (degradação) dos sistemas pedológicos lateríticos*. Simpósio: "A importância da ciência para o desenvolvimento nacional" São Paulo: Academia Brasileira de Ciências.

MELLO, F. de A. F. de.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S. SILVEIRA, R.I.; COBRA NETTO, A. 1983. *Fertilidade do Solo*. São Paulo: Nobel.

MONTENEGRO, A. & ZAPATA, F. Rape genotypic differences in P uptake and utilization from phosphate rocks in an Andisol of Chile. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 27-33.

NÉMETH, T.; MAGYAR, M.; CSATHÓ, P.; OSZTOICS, E.; BACZÓ, G.; HOLLO, S. & NÉMETH, I. 2002. Long-term field evaluation of phosphate rock and

superphosphate use strategies in acid soils of Hungary: two comparative field trials. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 81-89.

NWOKE, O. C.; VANLAUWE, B.; DIELS, J.; SANGINGA, N. & OSONUBI, O. 2004. Impact of residue characteristics on phosphorus availability in West African moist savanna soils. *Biology and Fertility of Soil*, 39, 422-428.

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)*. Relatório de pós-doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 56p.

OHNO, T.; GRIFFIN, T.S.; LIEBMAN, M. & PORTER, G.A. 2005. Chemical characterization of soil phosphorus and organic matter in different cropping systems in Maine, U.S.A. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 105, 625 - 634.

OORTS, K.; VANLAUWE, B. & MERCKX, R. 2003. Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 100, 161 - 171.

OWUSU-BENNOAH, E.; ZAPATA, F. & FADEAU, J.C. 2002. Comparison of greenhouse and ³²P isotopic laboratory methods for evaluating the agronomic effectiveness of natural and modified rock phosphates in some acid soils of Ghana. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 1-12.

PARFITT, R. L.; YEATES, G.W.; ROSS, D. J.; MACKAY, A. D. & BUDDING, P.J. 2005. Relationships between soil biota, nitrogen and phosphorus availability and pasture growth under organic and conventional management. *Applied Soil Ecology*, 28, 1-13.

PARKPIAN, P.; RANAMUKHAARACHCHI, S.L.; HANSEN, G.K.; MESKUNTAVON, W. & JUGSUJINDA, A. 2003. Benefits and risks of using a combination of sewage

slugde and chemical fertilizer on rice in acid sulfate soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 65, 173-182.

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

PYPERS, P.; VERSTRAETE, S.; THI, C.P. & MERCKX, R. 2005. Changes in mineral nitrogen, phosphorus availability and salt extractable aluminium following the application of green manure residues in two weathered soils of South Vietnam. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 163 - 172.

RAIJ, B.V. 1991. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba: Ceres Potafos.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. 1999. *Pedologia: bases para a distinção de ambientes*. Viçosa: NEPUT.

RESENDE, A. D. 2005. Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas. *Série Estudos e Documentos*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.

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

RIVERO, C.; CHIRENJE, T.; MA, L.Q. & MARTINEZ, G. 2004. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma*, 123, 355-361.

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

RUEDA, J. R. J.; TORNISIELO, S. M. T.; BARBOSA, I. F.; BENATTI, M. T.; UEMURA, A. N. 1992. Aspectos físicos, químicos e microbiológicos de latossolo vermelho amarelo tratado com doses cumulativas de esterco de granja. *Revista Brasileira de Geociências*. 6 (3) 321-328.

SAÏDOU, A.; JANSSEN, B. H.; TEMMINGHOFF, E.J.M. 2003. Effects of soil properties, mulch and NPK fertilizer on maize yields and nutrient bridgets on ferralitic soils in souther Benin. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 100, 265-276.

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.

SAS INSTITUTE. 1985. *SAS for linear models: a guide to the ANOVA and GLM procedures*. Cary.

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.

SCHULTEN, H.R. & LEINWEBER, P. 2000. New insighths into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular strutures. *Biology Fertilizer Soil*, 30, 399 – 432.

SILVEROL, A. C. 2004. *Rochagem: aproveitamento de pó de rocha para fertilização de solos degradados*. 68f. Monografia (Graduação em Geografia) – Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SILVEROL, A.C.; TOLEDO, M.C.M. DE; BENEDITO, D. DA S. & PROCHNOW, L.I. 2005. Caracterização dos compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert – resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 10., *Anais.....*Porto de Galinhas, Pernambuco.

SIROKA, F. J. 2002. Evaluating and quantifying the liming potential of phosphate rocks. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 59-67.

SIX, J.; BOSSUYT, H.; DEGRYZE, S.; DENEFF, K. 2004. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil & Tillage Research* 79, 7-31.

SOUZA, K. E. 1998. *Contribution a la valorization de la bagasse par transformations biologique et quimique. Valeur agronomique des composts et propriétés suppressives*

vis-à-vis du champignon phytopathogène Fusarium solani. Thèse Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 260p.

STERNICHA, F. 1988. *Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels*. Brevet nº 87 13177.

STOCKDALE, E. A.; LAMPKIN, N. H.; HOVI, M.; KEATINGE, R.; LENNARTSSON, E. K. M.; MACDONALD, D. W.; PADEL, S.; TATTERSALL, F. H.; WOLFE, M. S.; WATSON, C. A. 2001. Agronomic and environmental implications of organic farming systems. *Advantage Agronomic* 70, 261-325.

SUZUKI, K.; TANAKA, Y.; KURODA, K.; HANAJIMA, D. & FUKUMOTO, Y. 2005. Recovery of phosphorus from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technology*, 96, 1544 – 1550.

TEIXEIRA, L. B.; GERMANO, V. L. C.; OLIVEIRA, R. F.; FURLAN JÚNIOR, J. 2002. Processo de compostagem a partir de lixo orgânico urbano e caroço de açaí. *Circular técnica* 29. Embrapa.

THEODORO, S. C. H. 2000. *Fertilização da terra pela terra: uma alternativa de sustentabilidade para o pequeno produtor rural*. 225f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília, Brasília.

THEODORO, S. H. LEONARDOS, O. H. DUBOIS, A. M. 2002. Rochagem e compostagem: uma maneira ambientalmente correta de recuperar e fertilizar áreas degradadas. In: THEODORO, S. H. (Org) *Conflitos e uso sustentável dos recursos naturais*. Rio de Janeiro: Garamond, 85-101.

TOLEDO, M. C. M., OLIVEIRA, S. M. B., FONTAN, F., FERRARI, V. C., PARSEVAL, P.. 2004. Mineralogia, micromorfologia e cristalochimica da monazita em Catalão I (GO, Brasil). In *Revista Brasileira de Geociências*. no. 1, 34, 135-146. Brasília.

TOLEDO, M.C.M de. 2000. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I, GO – Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 14 (1), 71-95.

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

TOLEDO, M.C.M. de ; DE PARSEVAL, Ph.; FONTAN, F. ; LEROY, G. & RIBEIRO, C.C. 1998. Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil). *Bol. Soc. Esp. de Mineralogia*, vol. 21^A, p. 202-203.

VIEIRA, L. S. *Manual de ciência do solo*. 2. ed São Paulo: Agronomia Ceres, 1988.

WANG, M.C., YANG, C.H. Type of fertilizer applied to a paddy upland rotation affects selected soil quality attributes. *Geoderma* 114, 93-108, 2003.

WENDT, J.W. & JONES, R.B. 1997. Evaluation of the efficacy of Malawi Tundulu phosphate rock for maize production. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48, 161 – 170.

WOLTHOORN, A.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Colloid formation in groundwater: effect of phosphate, manganese, silicate and dissolved organic matter on the dynamic heterogeneous oxidation of ferrous iron. *Applied Geochemistry* 19, 611-622, 2004.

WU, S.C.; CAO, Z.H.; LI, Z.G.; CHEUNG, K.C. & WONG, M.N. 2005. Effects of biofertilizer containing N-fixer, P and K solubilizers and AM fungi on maize growth: a greenhouse trial. *Geoderma*, 125, 155 – 166.

ZAPATA, F. & ZAHARAH, A. R. 2002. Phosphorus availability from phosphate rock and sewage sludge as influenced by the addition of water soluble phosphate fertilizer. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 63, 43-48.

ZAHARAH, A.R. & BAH, A.R. 1997. Effect of green manures on P solubilization and uptake from phosphate rock. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48, 247-255.