

**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Dissertação de Mestrado**

**OBTENÇÃO DE FERTILIZANTE FOSFATADO DE ALTA SOLUBILIDADE A  
PARTIR DE CALCINADO DE OSSO BOVINO**

**Discente: Carolina Maria Ferreira dos Santos<sup>1</sup>**

**Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha, Demin/ UFMG<sup>2</sup>**

---

<sup>1</sup> Graduação em Engenharia Química (UFMG).

<sup>2</sup> Graduação em Engenharia Química (UFMG); Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG); Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG); Pós-doutorado em Processamento Aquoso (McGill University).

**Universidade Federal de Minas Gerais**  
**Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Carolina Maria Ferreira dos Santos**

**Obtenção de Fertilizante Fosfatado de Alta Solubilidade a Partir de Calcinado de Osso  
Bovino**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.**

**Área de Concentração: Tecnologia Mineral**

**Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha, DEMIN/UFMG**

**Belo Horizonte/ MG**  
**Escola de Engenharia/ UFMG**  
**Fevereiro/ 2012**

Dedico aos meus pais,  
Maria Ângela e Edson Augusto.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus por toda fé e força.

Aos meus pais por todo apoio.

Ao Saulo e aos meus familiares e amigos por acreditarem sempre.

Aos amigos, professores e funcionários do DEMIN, DEMET , DESA - UFMG e DEQ - UFLA, que colaboraram de forma ativa neste trabalho, em particular: Prof. Rísia Magriotis Papini, Igor Richielli, Balmer Menezes, Izabel Batista, Ilda Batista, Marcos Vinícius Ribeiro e Otávia Martins.

À Prof<sup>ª</sup>. Sônia Denise Ferreira Rocha por todo crescimento científico e profissional.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.1. Objetivo Específico .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
I. FERTILIZANTES .....	17
3.1. Fertilizantes e o solo brasileiro .....	17
3.2. Classificação .....	19
3.2.1. Física.....	20
3.2.2. Química.....	21
3.2.3. Nutrientes.....	21
3.3. Características de qualidade.....	22
II. FERTILIZANTES FOSFATADOS .....	26
3.4. Fósforo.....	26
3.5. Rochas fosfáticas brasileiras.....	28
3.6. Produção de fertilizantes convencionais.....	28
3.6.1. Tipos de fertilizantes fosfatados.....	29
3.7. Comportamento do fósforo no solo.....	32
3.7.1. Fertilizantes fosfatados solúveis.....	33
3.7.2. Fosfatos não-solúveis.....	34
3.7.3. Fosfatos parcialmente solúveis.....	34
3.8. Especificações padrões de fertilizantes .....	34
III. CALCINADO DE OSSOS BOVINOS.....	36
3.9. Farinha de ossos bovinos.....	36
3.10. Especificações de farinha de osso .....	38
3.11. Obtenção de fertilizante acidulado .....	38
4. METODOLOGIA .....	40
IV. CARACTERIZAÇÃO .....	41
4.1. Caracterização Química.....	42
4.1.1. Espectrofotometria de Fluorescência de raios-X.....	42
4.1.2. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS).....	42
4.1.3. Espectrometria de Absorção Atômica .....	43

4.1.4. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível.....	43
4.1.5. Análise Gravimétrica .....	43
4.1.6. Termogravimetria .....	43
4.2. Caracterização Física.....	44
4.2.1. Análise Granulométrica .....	44
4.2.2. Picnometria .....	45
4.2.3. Área Superficial Específica e Porosidade (BET) .....	45
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.3. Caracterização Mineralógica .....	45
4.3.1. Difração de raios-X .....	45
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho .....	46
4.4. Caracterização Fisico-Química .....	46
4.4.1. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível.....	46
V. SÍNTESE DO FERTILIZANTE.....	48
4.5. Processamento.....	49
4.5.1. Solubilização Total.....	49
4.5.2. Avaliação do Tempo.....	50
4.5.3. Avaliação do Tempo e da Granulometria .....	51
5. RESULTADOS.....	52
5.1. Caracterização do Calcinado.....	52
5.1.1. Termogravimetria .....	52
5.1.2. Difração de raios-X .....	53
5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho .....	53
5.1.4. Espectrofotometria de Fluorescência de raios-X.....	54
5.1.5. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.1.6. Espectrometria de Absorção Atômica .....	58
5.1.7. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível.....	59
5.1.8. Análise Gravimétrica .....	60
5.1.9. Análise Granulométrica .....	60
5.1.10. Picnometria .....	61
5.1.11. Área Superficial Específica e Porosidade (BET) .....	62
5.2. Síntese do Fertilizante .....	63
5.2.1. Avaliação do Tempo.....	63

5.2.2. Avaliação do Tempo e da Granulometria .....	63
5.2.3. Avaliação do Tempo com Calcinado.....	66
5.3. Caracterização do Fertilizante.....	67
5.3.1. Espectrofotometria de ultravioleta visível .....	67
5.3.2. Análise Gravimétrica .....	68
5.3.3. Espectrometria de Absorção Atômica .....	69
5.3.4. Análise Granulométrica .....	69
5.3.5. Picnometria .....	70
5.3.6. Área Superficial Específica e Porosidade (BET) .....	71
5.3.7. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
6. CONCLUSÃO .....	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
9. ANEXO .....	80
9.1. Resultados das Análises da Caracterização Calcinado.....	83
9.2. Resultados da Síntese do Fertilizante.....	86
9.3. Resultados das Análises da Caracterização do Fertilizante.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Tipos de nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal (MAPA, 2004).....	17
Tabela III.2 - Classificação dos fertilizantes (Adaptado de ALCARDE et al, 1998).....	20
Tabela III.3 - Classificação de fertilizantes sólidos (MAPA, 2007).....	20
Tabela III.4 - Classificação da granulometria de acordo com a natureza física e solubilidade em água do fertilizante .....	22
Tabela III.5 - Especificações dos fertilizantes minerais simples a partir rocha fosfática (MAPA, 2007) .....	35
Tabela III.6 - Especificações dos fertilizantes minerais simples a partir osso bovino (MAPA, 2007) .....	38
Tabela IV.1 - Tipos de análises e os métodos realizados.....	41
Tabela IV.2 - Aberturas de malhas de peneiras para análise granulométrica do calcinado de osso bovino.....	44
Tabela IV.3 - Planejamento experimental da acidulação do calcinado de osso bovino para avaliação do parâmetros granulometria e tempo .....	51
Tabela V.1 - Análise semi-quantitativa do calcinado de osso bovino por fluorescência de raios X.....	55
Tabela V.2 - Concentração de nutrientes e metais no calcinado de osso bovino .....	58
Tabela V.3 - Solubilidade do calcinado de osso bovino a 25°C .....	59
Tabela V.4 – Comparação entre as características físico-químicas do calcinado acidulado e o calcinado.....	68
Tabela V.5 - Parâmetros do calcinado acidulado em comparado aos teores mínimos exigidos para o superfosfato triplo.....	69
Tabela IX.1 - Resultado da análise granulométrica do calcinado de osso bovino .....	82
Tabela IX.2 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico: avaliação do tempo inicial 4,0 horas.....	83
Tabela IX.3 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico: avaliação do tempo e da granulometria.....	83
Tabela IX.4 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico: avaliação do tempo 1,0 hora.....	84
Tabela IX.5 - Resultado da análise granulométrica do fertilizante de calcinado de osso bovino .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Evolução do consumo de fertilizantes no Brasil (Adaptado de ANDA, 2012)....	19
Figura 3.2 - Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil de 1960 a 2010 (Adaptada de ANDA, 2012).....	26
Figura 3.4 - Esquema simplificado da produção de fertilizantes fosfatados minerais a partir de rocha fosfática (Adaptado de LAPIDO-LOUREIRO, 2008). ....	29
Figura 3.5 - Diagrama de Blocos do processo de produção geral de farinha de ossos bovinos. ....	37
Figura 4.1 - Efetividade do grau de acidulação do ácido sulfúrico e fosfórico.....	48
Figura 4.2 - Sistema de agitação rotacional da solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico. ....	50
Figura 5.1 - Termograma do calcinado de osso bovino, obtido em atmosfera de nitrogênio..	52
Figura 5.2 - Difratoograma do calcinado de osso bovino apresentado pela curva contínua, juntamente com algumas raias características do mineral hidroxiapatita, obtidas do ICDD...	53
Figura 5.3 - Espectrograma na região do infravermelho do calcinado de osso bovino. ....	54
Figura 5.4 - Imagem da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 35 vezes. ....	56
Figura 5.5 - Imagem da Partícula 1 da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.....	56
Figura 5.6 - Imagem da Partícula 2 da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.....	56
Figura 5.7 - Imagem da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 35 vezes. ....	57
Figura 5.8 - Imagem da Partícula 1 da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.....	57
Figura 5.9 - Imagem da Partícula 2 da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.....	57
Figura 5.10 - Distribuição granulométrica do calcinado de osso. ....	61
Figura 5.11 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico no intervalo de 4 horas. ....	63
Figura 5.12 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria menor que 0,150mm. ....	64

Figura 5.13 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria entre 0,150 e 0,300 mm. ....	65
Figura 5.14 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria maior que 0,300 mm. ....	65
Figura 5.15 - Solubilização do calcinado de osso bovino no intervalo de 1 hora. ....	66
Figura 5.16 - Distribuição granulométrica do calcinado acidulado de osso bovino. ....	70
Figura 5.17 - Imagem da Partícula I de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes. ....	72
Figura 5.18 - Imagem da Partícula I de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes. ....	73
Figura 5.19 - Imagem Área 1 da Partícula II de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes. ....	73
Figura 9.1 – Primeira parte do espectro de fluorescência de raios-X do calcinado de osso bovino. ....	80
Figura 9.2 – Segunda parte do espectro de fluorescência de raios-X do calcinado de osso bovino. ....	81
Figura 9.3 - Distribuição de tamanhos de poros do calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção, a 77°K. ....	82
Figura 9.4 - Dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no calcinado de osso bovino, a 77°K. ....	82
Figura 9.5 - Distribuição de tamanhos de poros do fertilizante solúvel de calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção a 77°K. ....	85
Figura 9.6 - Dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no fertilizante solúvel de calcinado de osso bovino a 77°K. ....	86

## RESUMO

O fósforo é um macronutriente essencial para o desenvolvimento de plantas, o qual se encontra em quantidades insuficientes nos solos brasileiros, justificando o grande consumo no país. Os fertilizantes fosfatados tradicionais são produzidos a partir de rochas que apresentam os minerais fosfatados. Nesse contexto, surge o calcinado de osso bovino como uma nova alternativa de fonte de fósforo para a síntese de fertilizante fosfatado de alta solubilidade. O presente trabalho desenvolveu o estudo da solubilização do fósforo presente no calcinado utilizando ácido sulfúrico, além da caracterização do calcinado e do fertilizante produzido. Os resultados mostraram que o processo é bastante rápido, estabilizando-se a partir de 10 minutos, sem haver influência da granulometria do sólido. Além disso, foi possível verificar que as propriedades do calcinado de osso são adequadas para sua aplicação como fertilizante fosfatado de liberação lenta e, principalmente, que o produto calcinado acidulado obtido apresenta características adequadas para sua aplicação como fertilizante fosfatado de alta solubilidade, assim como o superfosfato triplo.

**ABSTRACT**

Phosphorus is an essential macronutrient for the development of plants, which is not found in sufficient amounts in Brazilian soils, justifying its large consumption in the country. The traditional phosphate's fertilizers are produced from rocks bearing phosphate minerals. In this context, the calcined bovine bone is evaluated as a new alternative of source of phosphorous for the synthesis of phosphate's fertilizer of high solubility. The present work studied the solubilization of the phosphorus present in the calcined powder using sulfuric acid. Further, the characterization of bovine ash and the fertilizer produced was carried out. The results showed that the process is very fast and the stability was observed in 10 minutes without the influence of solid particle size. The properties of the calcined are suitable for its application as a phosphate fertilizer of slow release, and, especially, the product obtained presents characteristics which makes it suitable for application as phosphate fertilizer of high solubility as well as triple superphosphate.

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um macronutriente essencial ao desenvolvimento das plantas e constituinte de diversos tipos de fertilizantes disponíveis no mercado. O Brasil é um grande produtor agrícola e, portanto, um grande consumidor de adubos. Em 2010, o consumo de fertilizantes fosfatados atingiu 24,5 milhões de toneladas e a importação do fertilizante correspondeu a 62% (ANDA, 2012).

O considerável percentual de consumo de fertilizantes fosfatados importados está associado à insuficiência da produção nacional para suprir o mercado agrícola interno. Isso se deve ao fato de que as reservas brasileiras de fosfato são limitadas, correspondendo a uma pequena parcela das reservas mundiais. As rochas fosfáticas nacionais apresentam baixa reatividade e maior conteúdo de impurezas, quando comparadas com as importadas, requerendo constante aprimoramento dos processos industriais (INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2004). Além disso, em sua maioria, os minérios contêm minerais pertencentes ao grupo da apatita  $\text{Ca}_5(\text{F,Cl,OH})(\text{PO}_4)_3$  e apresentam baixo teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , variando entre 4 e 15% (SOUZA, 2001).

É nesse contexto que surge o osso bovino como uma nova alternativa de fonte de fosfato para a síntese de fertilizantes, representada pelo calcinado fosfático. Esse fosfato de cálcio natural, também denominado farinha de osso calcinada, é rico em  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ , apresentando um teor de aproximadamente 43% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , valor significativamente mais elevado que o das rochas fosfáticas nacionais. Adicionalmente, o calcinado apresenta baixo teor de carbono, visto que é obtido através da calcinação de ossos sob uma temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , previamente submetidos a um processo de retirada dos tecidos animais e agregados (SANTOS e ROCHA, 2009).

O Brasil está entre os maiores produtores de carne bovina do mundo e, apenas no primeiro semestre de 2011, foram abatidas cerca de 14,2 milhões de cabeças de gado, gerando um total de aproximadamente 3,3 milhões de toneladas de carcaças (IBGE, 2011). O grande volume de ossos gerados é que possibilita a atual síntese de produtos fosfáticos a partir desses ossos, os quais são destinados à produção de ração animal, carvão de osso e farinha de osso - autoclavada e calcinada. Os ossos são fontes de cálcio

e fósforo, entretanto, apresentam pequenas quantidades de outros íons em sua composição, como sódio, potássio e ferro (MIYAHARA et al., 2007).

As farinhas de ossos apresentam aplicações em diversas áreas, como na síntese de implantes dentários, porcelanas e adubos. Atualmente, cresce a aplicação do calcinado como fertilizante, a qual tem sido realizada através da adição do material em misturas minerais.

Atualmente, a fertilização natural de fosfato, utilização de fertilizantes fosfatados não-industrializados, tem sido desenvolvida através do estudo da aplicação de rochas fosfáticas moídas. A rochagem consiste na adição de fonte de macro e micronutrientes, no caso o fósforo, contribuindo para a redução no consumo de fertilizantes industriais, os quais necessitam de processos complexos de produção. Assim, é possível dinamizar a produtividade e a qualidade do pequeno agricultor (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Além da necessidade de novas fontes de fosfato para a fertilização natural, existe a necessidade de desenvolver fertilizantes de liberação controlada, ou seja, capazes de fornecer os nutrientes no solo por um período maior do que os adubos tradicionais, de alta solubilidade. Para isso, é realizada a acidulação parcial de rochas fosfáticas, a qual é um método intermediário entre a rochagem natural - aplicação de rocha fosfática moída - e acidulação total - síntese de fertilizantes solúveis (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Portanto, o desenvolvimento de novas técnicas de obtenção de fertilizantes fosfatados pode ser impulsionado pela aplicação da farinha de osso calcinada, visto que é um material com alto teor de fósforo e apresenta baixo conteúdo de impurezas, principalmente flúor.

O calcinado de osso bovino é uma fonte de fosfato de grande destaque a ser estudada, pois viabiliza a produção de insumos alternativos para a agricultura, fundamental para o desenvolvimento e produção da agropecuária brasileira. Além disso, a farinha de osso calcinada apresenta uma significativa importância ambiental no sistema de produção de fertilizantes do país, pois promove a preservação de recursos naturais primordiais - os

quais poderão ser utilizados de forma mais racional, aumentando o tempo de exploração das reservas minerais – e o aproveitamento de um subproduto da pecuária.

No presente trabalho, é estudada a solubilização do calcinado de osso bovino produzido pela Bonechar – Carvão Ativado do Brasil, visando à síntese de fertilizante fosfatado acidulado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

- Estudar a síntese de fertilizante fosfatado simples acidulado a partir de calcinado de osso bovino.

### **2.1. Objetivo Específico**

- Caracterizar as amostras de calcinado de osso bovino para identificar suas propriedades: química, física e físico-química e mineralógica; incluindo analisar a solubilidade do fósforo presente no calcinado de osso bovino;
- Estudar as condições de reação para a solubilização adequada do fosfato no calcinado de osso bovino;
- Caracterizar as amostras do fertilizante obtido, o calcinado parcialmente acidulado, para identificar as propriedades: química, física e físico-química e mineralógica; incluindo analisar a solubilidade do fósforo presente no fertilizante de calcinado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### I. FERTILIZANTES

##### 3.1. Fertilizantes e o solo brasileiro

O desenvolvimento das plantas se fundamenta na disponibilidade de luz, ar, água, temperatura adequada associada aos nutrientes vegetais, ou seja, elementos essenciais ou benéficos ao crescimento e à produção das mesmas (ALCARDE et al., 1998; MAPA, 2004). Esses nutrientes são classificados em micronutrientes - elementos fundamentais para a manutenção dos organismos em quantidades muito reduzidas - e macronutrientes primários e secundários - componentes fundamentais para estrutura dos organismos em grandes quantidades. A tabela III.1 apresenta os elementos pertencentes a cada tipo de nutriente e a maneira que devem ser expressos seus percentuais nos insumos agrícolas.

Tabela III.1 - Tipos de nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal (MAPA, 2004)

NUTRIENTES VEGETAIS	ELEMENTO	FORMA
<b>Macronutrientes Primários</b>	Nitrogênio	N
	Fósforo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Potássio	K <sub>2</sub> O
<b>Macronutrientes Secundários</b>	Cálcio	CaO
	Magnésio	Mg ou MgO
	Enxofre	S
<b>Micronutrientes</b>	Boro	B
	Cloro	Cl
	Cobre	Cu
	Ferro	Fe
	Manganês	Mn
	Molibdênio	Mo
	Zinco	Zn
	Cobalto	Co
Silício	Si	

O solo é o meio físico-químico responsável por garantir o armazenamento e o fornecimento desses nutrientes minerais e da água, além de ter a função de abrigar e fixar os vegetais, sendo fundamental para o cultivo de plantas em maior escala e com fins econômicos.

No Brasil, o clima é dos mais favoráveis para a produção agrícola, devido à disponibilidade abundante de radiação solar, temperatura adequada e água. Adicionalmente, a área agricultável é extensa, no entanto, os solos apresentam algumas deficiências - falta de uniformidade pluviométrica, acidez elevada e pobreza de nutrientes - as quais são corrigidas através da aplicação de técnicas agrícolas, como irrigação, calagem e adubação.

A adubação consiste na agregação de nutrientes ao solo através da adição de fertilizantes. Os fertilizantes são produtos de origem mineral ou orgânica, natural ou sintética, capazes de fornecer um ou mais nutrientes vegetais (BRASIL, 1980). Esses produtos, também conhecidos como adubos, são insumos essenciais para promover o aumento significativo da produtividade de uma cultura agrícola. Isso se deve ao fato de serem responsáveis por complementar o teor natural de nutrientes em um solo, suprir a perda de nutrientes devido a fenômenos como a lixiviação ou a perda gasosa nas culturas, além de reparar as condições não favoráveis do solo.

Essa técnica agrícola, amplamente empregada no país, deve ser realizada mediante prévia análise do solo a ser cultivado, visando estabelecer as doses de fertilizantes necessárias a serem aplicadas no mesmo. Segundo LAPIDO-LOUREIRO et al. (2009), os teores dos principais nutrientes do solo em dois grandes domínios morfoclimáticos do Brasil, Cerrado e Amazônia, apresentam valores inferiores aos teores adequados, o que fundamenta a necessidade dos solos brasileiros serem beneficiados a fim de garantir a produtividade das culturas agrícolas do país.

Devido à deficiência de nutrientes dos solos e a expansão do agronegócio do Brasil, verifica-se a elevação no consumo de fertilizantes durante as últimas duas décadas, como mostra a figura 3.1.

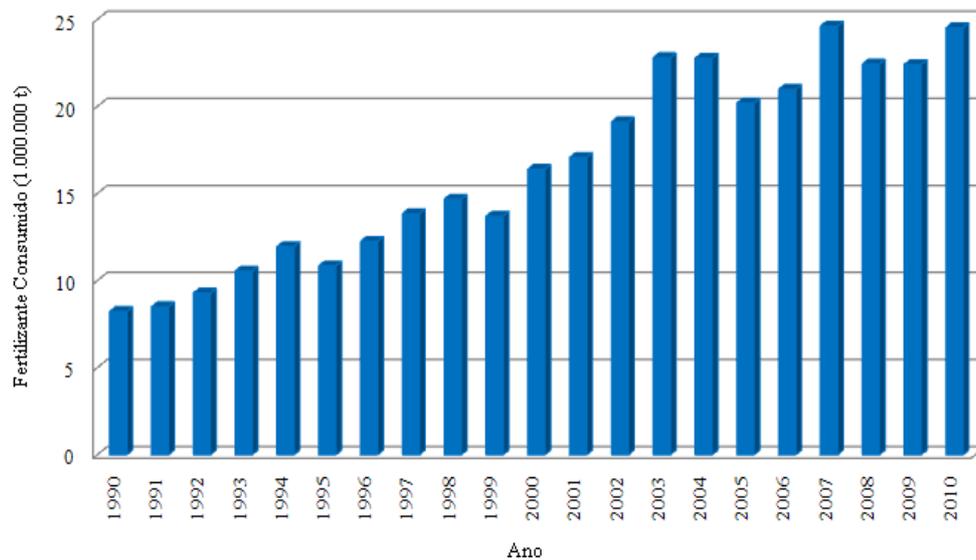


Figura 3.1 - Evolução do consumo de fertilizantes no Brasil (Adaptado de ANDA, 2012).

O gráfico da figura 3.1 permite a visualização de uma tendência de crescimento da utilização de fertilizantes nos últimos vinte anos, evidenciando o potencial de consumo brasileiro. Em 2010, o consumo total de fertilizantes atingiu cerca de 24,5 milhões de toneladas (ANDA, 2012). Assim sendo, os fertilizantes representam um fator importante para impulsionar o agronegócio do Brasil, garantindo a produção de alimentos para abastecimento interno e externo, além da produção de energia renovável.

### 3.2. Classificação

Segundo ALCARDE et al. (1998), existem diversos tipos de fertilizantes, os quais podem ser classificados segundo dois tipos de análise: física e química; além desses, o grau de liberação e o número de nutrientes são também considerados, conforme mostra a tabela III.2.

Tabela III.2 - Classificação dos fertilizantes (Adaptado de ALCARDE et al, 1998)

<b>FÍSICA</b>	Sólidos	
	Fluidos	
	Gasosos	
<b>QUÍMICA</b>	Minerais	simples
		mistos/ misturas de fertilizantes
		complexos
	Orgânicos	
	Organo-Minerais	
<b>NUTRIENTES</b>	Mononutriente	
	Binário	
	Terário	
	Com outros macronutrientes	
	Com micronutrientes	

### 3.2.1. Física

De acordo com BRASIL (2004), a classificação segundo o estado físico considera três classes: sólido, líquido e gasoso. No Brasil, a aplicação de fertilizantes sólidos é predominante, o consumo dos líquidos é recente e mostra-se em crescimento, por outro lado, os gasosos são pouco difundidos. Como o foco do presente trabalho é a síntese de um fertilizante sólido, sua classificação está descrita pela tabela III.3.

Tabela III.3 - Classificação de fertilizantes sólidos (MAPA, 2007)

NATUREZA FÍSICA	ESPECIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA		
	Peneira (mm)	Passante	
		Mínimo (%)	Máximo (%)
<b>Pó</b>	2,00	100	-
	0,84	70	-
	0,30	-	50
<b>Microgranulado</b>	2,80	90	-
	1,00	-	10
<b>Farelado</b>	3,36	95	-
	0,50	-	25
<b>Granulado ou Mistura granulada:</b> Partículas em que cada grânulo contém os elementos declarados ou garantidos do produto.	4,00	100	-
	1,00	-	5
<b>Mistura de Grânulos:</b> Grânulos contém os elementos declarados ou garantidos do produto separadamente ou não.	4,00	95	-
	1,00	-	5
<b>Farelado Grosso</b>	4,80	100	-
	1,00	-	20

### 3.2.2. Química

Segundo MAPA (2004), a classificação química dos fertilizantes é realizada considerando a composição das fases presentes no produto, a qual determina três tipos:

**1. Minerais:** fertilizantes constituídos por substâncias inorgânicas ou compostos orgânicos sintéticos, como a uréia –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , a cianamida de cálcio e os quelatos, podendo esses fornecerem um ou mais nutrientes às plantas.

**1. A. Simples:** apresentam fundamentalmente um composto químico, os quais podem conter um ou mais nutrientes vegetais, macro e/ou micronutrientes.

**1. B. Mistos:** chamados também misturas de fertilizantes, são produtos da mistura de dois ou mais fertilizantes minerais simples.

**1. C. Complexos:** consistem em misturas de fertilizantes resultantes de processo tecnológico em que são formados dois ou mais compostos químicos.

**2. Orgânicos:** são constituídos por compostos orgânicos de origem natural, vegetal ou animal, e apresentam nutrientes vegetais em baixíssimas concentrações, no entanto, promovem a melhoria das propriedades físicas e físico-químicas do solo.

**3. Organo-minerais:** são insumos resultantes da mistura de fertilizantes minerais e orgânicos, os quais possuem a finalidade de enriquecer os adubos orgânicos com nutrientes vegetais.

### 3.2.3. Nutrientes

Os fertilizantes podem ser classificados segundo o número de nutrientes vegetais contidos - macro e micronutrientes (MAPA, 2004).

**1. Mononutriente:** apenas um dos macronutrientes primários, N, P ou K;

**2. Binário:** dois macronutrientes primários;

**3. Ternário:** três macronutrientes primários, conhecidos como NPK;

**4. Fertilizante com outros macronutrientes:** macronutrientes secundários, isoladamente, em misturas dos mesmos ou com outros nutrientes;

### 3.3. Características de qualidade

Segundo RODELLA et al. (2010), os fertilizantes apresentam propriedades naturais ou artificiais específicas que determinam suas características de qualidade, as quais possuem relação direta ou indireta com a sua eficiência. Essas características podem ser classificadas de acordo com sua natureza: física – tamanho, uniformidade e forma das partículas, fluidez e densidade; química – número de nutrientes, forma química do nutriente, concentração dos nutrientes, compostos nocivos ; físico-química – solubilidade em água (perda de nutrientes e controle de solubilidade), higroscopicidade e empedramento. As principais características de qualidade estão descritas a seguir.

**Granulometria:** esta propriedade é aplicável a fertilizantes sólidos e se relaciona com o tamanho, a uniformidade e a forma de suas partículas (fertilizantes sólidos).

**A. Tamanho:** o tamanho das partículas é um parâmetro fundamental nas características dos fertilizantes sólidos, pois a redução do volume das partículas está vinculado ao aumento de sua superfície de exposição por unidade de massa, que influencia fenômenos como a velocidade de dissolução do nutriente no solo. Dessa forma, a granulometria do fertilizante deve ser definida segundo a solubilidade do nutriente em água, como ocorre com o fósforo. A relação entre a solubilidade em água do fertilizante e a granulometria, considerando a natureza física, está apresentada na tabela III.4.

Tabela III.4 - Classificação da granulometria de acordo com a natureza física e solubilidade do nutriente em água do fertilizante.

GRANULOMETRIA	NATUREZA FÍSICA	SOLIBILIDADE DO NUTRIENTE DO FERTILIZANTE EM ÁGUA
Fina	Pó Microgranulado	Baixa
Grosseira	Farelado Granulado Mistura Granulada Farelado Grosso	Alta

**B. Uniformidade do Tamanho:** este parâmetro é necessário para evitar a segregação das partículas de fertilizantes, havendo movimentação e trepidação do produto. Esse fenômeno pode afetar drasticamente a homogeneidade do produto, em especial da mistura de grânulos devido à possível segregação dos nutrientes, e promover a distribuição irregular dos fertilizantes nas adubações de forma quantitativa ou qualitativa.

Dessa maneira, é de fundamental importância que os fertilizantes apresentem distribuições granulométricas de acordo com as faixas especificadas para cada tipo de fertilizante sólido, como descrito na seção 3.2.1, tabela III.3.

**C. Número de nutrientes:** um fertilizante pode apresentar um ou mais macronutrientes primários, além de macronutrientes secundários e micronutrientes. A quantidade de nutrientes é determinante na qualidade do fertilizante, desde que esses sejam necessários para certa cultura.

Como os solos brasileiros apresentam teores de nutrientes menores que os valores adequados, ou seja, na maioria das condições de cultivo, é necessário mais de um macronutriente primário, isso justifica o crescente uso de fertilizantes contendo vários nutrientes, especialmente os macronutrientes - o nitrogênio, o fósforo e o potássio - sendo possível obter os mesmos através da mistura de fertilizantes simples (ALCARDE et al., 1998).

Por outro lado, os fertilizantes que apresentam apenas um ou dois nutrientes, conhecidos como fertilizantes simples, possuem particularidades importantes por permitirem o preparo de misturas específicas pelo consumidor e o parcelamento na aplicação de certos nutrientes.

**D. Concentração dos nutrientes:** pode ser considerada uma das principais características determinantes da qualidade dos fertilizantes, justamente por consistir na quantidade de nutrientes que o produto pode disponibilizar, ou seja, o que realmente contém.

**E. Solubilidade:** pode ser considerado o parâmetro físico-químico de qualidade mais importante. A solubilidade em água é o teor de nutriente, em relação ao contido no produto, que pode se integrar à solução do solo prontamente, ou seja, se tornar disponível para assimilação pelas plantas.

Segundo (MAPA, 2007), é necessário que os fertilizantes apresentem apenas a garantia do teor total de todos os nutrientes, exceto para o potássio e o fósforo. No caso de fertilizantes fosfatados, são exigidas as seguintes especificações:

- Alta solubilidade ou solubilidade parcial (fertilizantes acidulados ou parcialmente acidulados): teores de fósforo total, solúvel em água e em solução neutra de citrato de amônio;
- Baixa solubilidade em água: teores de fósforo total e em solução de ácido cítrico a 2% (relação 1:100), sendo que os teores exigidos são dados relativos às quantidades de fosfatos capazes de serem assimilados pelas plantas.

No entanto, existem duas considerações associadas à solubilidade em água (ALCARDE et al, 1998):

**E.1. Perda de nutrientes:** ocorre devido aos nutrientes solubilizados no solo sofrerem:

- Erosão - desagregação e arraste de um solo pela ação da água principalmente;
- Fixação - passagem da forma solúvel de um nutriente para forma insolúvel, como ocorre com fertilizantes fosfatados nos quais há a associação do fósforo ao ferro (Fe) e alumínio (Al) presentes no solo ou no próprio fertilizante;
- Lixiviação - perda de nutrientes devido à lavagem do solo no sentido vertical, sendo mais suscetíveis os ânions negativos, como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , a qual apresenta grande efeito nas culturas agrícolas.

Estima-se que, para fertilizantes de alta solubilidade o aproveitamento de nutrientes seja baixo, como ocorre com o fósforo que apresenta um aproveitamento entre 5 a 20%. Desse modo, a perda de nutrientes é significativa, o que acarreta na utilização de grande volume de fertilizantes para garantir a produtividade de uma cultura.

**E.2. Controle da solubilização:** é uma importante alternativa para se evitar as possíveis perdas de nutrientes. Esse consiste no emprego de fertilizantes não solúveis em água, mas, com granulometrias pequenas, a fim de garantir certa velocidade de dissolução no solo, como ocorre com os termofosfatos, o fosfato natural e as farinhas de ossos. Isso se viabiliza devido ao fato dos solos brasileiros serem ácidos, ou seja, é possível ocorrer a solubilização lenta dos nutrientes vegetais presentes na matriz de um fertilizante sólido insolúvel.

## II. FERTILIZANTES FOSFATADOS

### 3.4. Fósforo

O fósforo é o elemento químico de número atômico 15 da Tabela Periódica dos Elementos, mineral não-metálico que não se encontra livre na natureza (SOUZA, 2001). Uma das principais importâncias do fósforo está associada ao seu papel na agricultura por ser um macronutriente, nutriente essencial ao desenvolvimento das plantas, o que justifica sua presença em diversos tipos de fertilizantes.

O Brasil é um grande produtor agropecuário e, conseqüentemente, um grande consumidor de adubos. O consumo brasileiro de fósforo atingiu cerca de 3,5 milhões de toneladas em 2010, como mostra a figura 3.2.

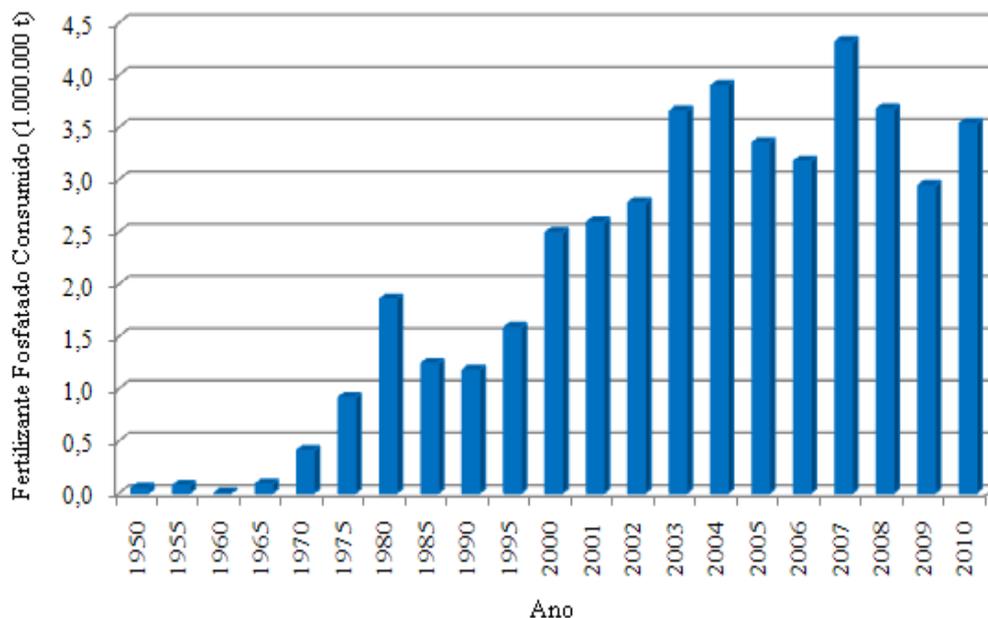


Figura 3.2 - Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil de 1960 a 2010  
(Adaptada de ANDA, 2012).

No gráfico da figura 3.2 é mostrado o aumento do consumo aparente nos últimos sessenta anos no Brasil, valores que estão relacionados ao desenvolvimento agropecuário brasileiro e aumento da produção agrícola. Além disso, é importante destacar que a importação de fertilizantes fosfatados atingiu 43% em 2010, o que evidencia a insuficiência da produção nacional para suprir o mercado interno (IPNI,

2012). As principais fontes de fósforo, aplicadas como fertilizantes nos solos, são os fosfatos naturais, os parcialmente acidulados e os solúveis. Esses produtos são obtidos tradicionalmente a partir de rochas fosfáticas, as quais podem pertencer a depósitos de origem ígnea, sedimentar e biogênica (SOUZA, 2001). Segundo ARAÚJO (2002), como se trata de um processo de extração mineral (não-metálico), a produção de fertilizantes fosfatados simples envolve diversas etapas: lavra; beneficiamento – britagem, moagem, homogeneização, deslamagem e concentração; reação – obtenção de ácido fosfórico ou produtos parcialmente solubilizados; e síntese do produto final – adição de outros nutrientes vegetais e granulação do material se necessário. Na figura 3.3 está apresentado o fluxograma do processo geral de produção de fertilizantes fosfatados a partir da rocha fosfática.

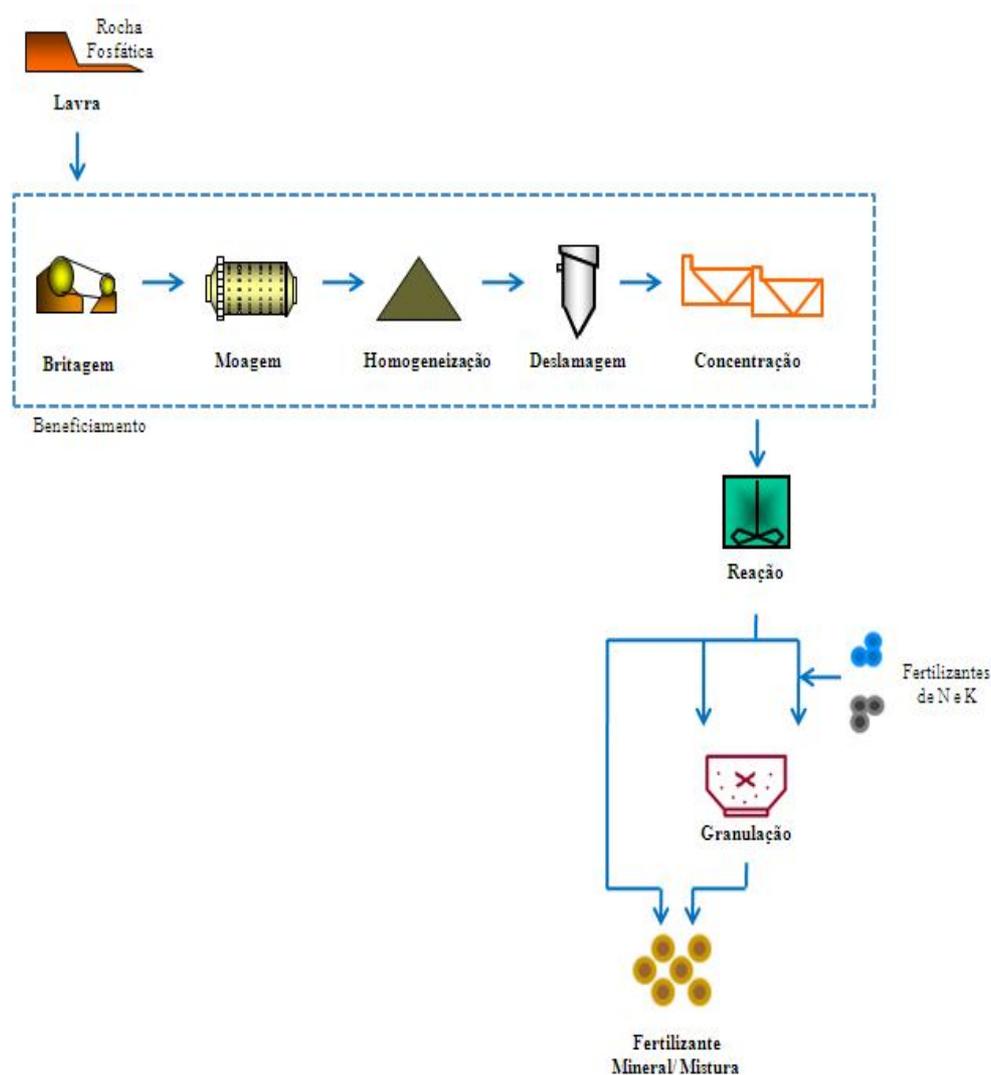


Figura 3.3 - Processo simplificado de produção de fertilizantes fosfatados minerais (Adaptada de ARAÚJO, 2002).

### 3.5. Rochas fosfáticas brasileiras

O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de fosfato, no entanto, suas reservas de rochas fosfáticas correspondem a apenas 4% da reserva mundial. Os principais países produtores de concentrado, responsáveis por aproximadamente 65% de toda produção, são: Marrocos, China e Estados Unidos (MME, 2010).

Os minérios fosfáticos brasileiros são, em sua maioria, de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos (INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2004). Esses minérios apresentam teor médio de apenas 9,02% de  $P_2O_5$ .

O teor de fósforo das rochas fosfáticas brasileiras pode ser considerado um fator limitante na extração do mineral apatita para a síntese de produtos derivados. Além disso, as rochas fosfáticas brasileiras apresentam baixa reatividade e alto conteúdo de impurezas em relação às importadas, como ferro e alumínio, o que requer um constante aprimoramento dos processos industriais (INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2004).

Os minerais de fósforo presentes nas rochas nacionais pertencem ao grupo da apatita, a qual apresenta as seguintes variedades em rochas de origem ígnea: a fluorapatita  $[Ca_5(PO_4,CO_3,OH)_3.(F,OH)]$ , a hidroxiapatita  $[Ca_5(PO_4)_3.(OH)]$  e a cloroapatita  $[Ca_5(PO_4)_3.(Cl,OH)]$ , em menor frequência. Os depósitos de apatita possuem uma mineralogia extremamente complexa, contendo impurezas que influenciam na recuperação de fósforo durante o beneficiamento desses minérios, o que gera alto custo de produção, apesar das melhorias tecnológicas já desenvolvidas (LAPIDOLOUREIRO et al., 2008; SOUZA, 2009).

A principal aplicação da rocha fosfática é a produção de fertilizantes. No entanto é essencial na produção de condicionadores e corretivos de solos, ração animal, produtos de limpeza e outros produtos químicos.

### 3.6. Produção de fertilizantes convencionais

A produção de fosfato no Brasil é impulsionada pelas empresas Vale, Galvani, Coopebrás, Social e Itafós, sendo que a primeira incorporou a Bunge Fertilizantes e a

Fosfertil em 2009, o que permitiu que se tornasse a principal produtora de fosfato do país (MME, 2010).

O processo convencional de produção de fertilizantes fosfatados consiste, inicialmente, na solubilização da rocha fosfática ou concentrado com uma mistura de ácido sulfúrico e/ ou fosfórico (SECKLER, 1989). Posteriormente, o ácido fosfórico ou o fosfato parcialmente solubilizado é processado com outros substratos (macronutrientes), como a amônia, ou puro para síntese do fertilizante. Essa variedade de rotas é que viabiliza a síntese de diferentes tipos de fertilizantes fosfatados, como é apresentado pela figura 3.4.

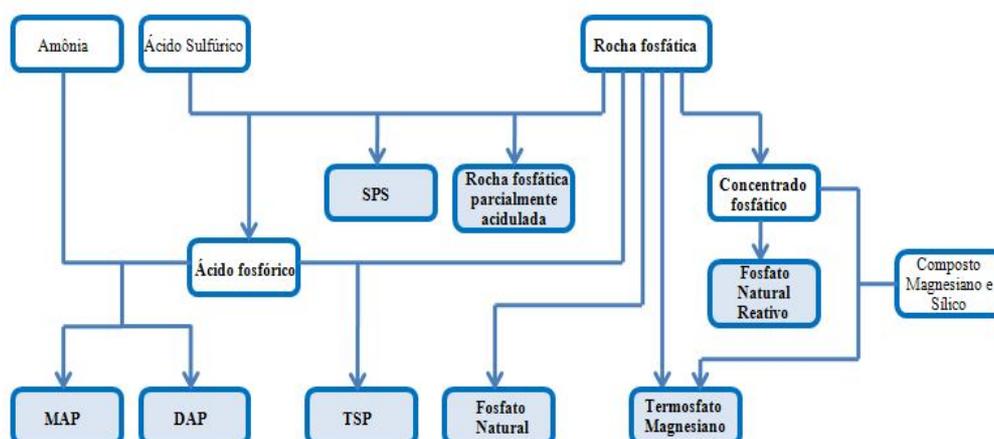


Figura 3.4 - Esquema simplificado da produção de fertilizantes fosfatados minerais a partir de rocha fosfática (Adaptado de LAPIDO-LOUREIRO, 2008).

### 3.6.1. Tipos de fertilizantes fosfatados

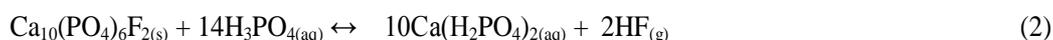
Os fertilizantes fosfatados simples convencionais são obtidos através de processos de solubilização de rochas, minério fosfático, ou seus concentrados e podem ser misturados a outros fertilizantes de macronutrientes primários (nitrogênio e potássio) para a formulação de fertilizantes NPK. Os principais tipos de fertilizantes fosfatados são descritos, de maneira geral, a seguir.

**1. Superfosfato Simples (SSP):** consiste no principal fertilizante de fósforo disponível, constituído de fosfato monocálcio e gesso, sendo o mais antigo a ser produzido, o qual é

comercializado na forma pulverizada ou granulada. O SSP é composto pelos seguintes nutrientes: fósforo (macronutriente primário), cálcio e enxofre (macronutrientes secundários). Suas vantagens estão associadas ao fornecimento de enxofre, macronutriente secundário, e ao fato da produção depender de unidades industriais de pequena capacidade produtiva e de baixo investimento. A obtenção do superfosfato simples se baseia na solubilização ácida da rocha fosfática finamente moída (representado pelo mineral fluorapatita), como descrita pela reação 1 (KULAIF, 1999; MACHADO, 2001).

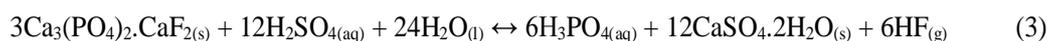


**2. Superfosfato Triplo (TSP):** esse fertilizante é produzido através da acidulação do concentrado de rocha fosfática com o ácido fosfórico, como mostra a reação 2. O TSP é composto pelos nutrientes fósforo e cálcio. Outra diferença em relação ao superfosfato simples é que a massa resultante da mistura, produto, se solidifica mais rapidamente (KULAIF, 1999; MACHADO, 2001).



**3. Fosfatos de Amônio:** existem dois tipos de fertilizantes fosfatados, os quais são produzidos através da reação entre o ácido fosfórico e a amônia anidra.

O processo de obtenção do ácido fosfórico mais utilizado no Brasil e no mundo é o processo dihidrato, visto que opera em condições mais brandas de temperatura e concentração de ácido (ROCHA & CIMINELLI, 1995). A solubilização da apatita é mostrada pela reação 3, realizada em reatores contínuos sob temperaturas na faixa de 70-80°C (ABU-EISHAH & ABU-JABAL, 2001).



**3.A. Fosfato Monoamônio (MAP):** é um fertilizante com alta concentração de nutrientes - fósforo, nitrogênio e cálcio - o qual é utilizado na aplicação direta e como componente de fertilizantes NPK, substituindo o superfosfato simples. Esse fertilizante se caracteriza por apresentar alto teor de macronutrientes, alta solubilidade em água,

além de apresentar boa compatibilidade com os demais componentes na formulação de fertilizantes mistos. O processo de obtenção do MAP é descrito pela reação 4 (KULAIF, 1999; MACHADO, 2001).



**3.B. Fosfato Diamônio (DAP):** este fertilizante se diferencia do fosfato monoamônio, pois seu teor de nitrogênio é mais elevado, ou seja, apresenta maior relação N/P, o que justifica seu grande consumo no mercado exterior, atendendo às necessidades dos solos de clima temperado. O DAP, assim como o MAP, é composto por: fósforo, nitrogênio e cálcio. O processo de obtenção do DAP é descrito pela reação 5 (KULAIF, 1999; MACHADO, 2001).



**4. Termofosfato Magnésiano:** é um fertilizante obtido através do aquecimento da rocha fosfática a temperaturas elevadas que variam entre 1000 e 1450°C ou pela adição de compostos de magnésio e de silício ao concentrado apatítico. O termofosfato se caracteriza por ser fonte de fósforo, além de macronutrientes secundários, Mg e Ca, e micronutrientes, como Mn, Fe e Si, sendo assim, um fertilizante interessante para os solos brasileiros. Esse insumo não é solúvel em água, no entanto, apresenta alta solubilidade em ácido cítrico (MACHADO, 2001).

**5. Fosfato Natural:** conhecido como pó de rocha, consiste na aplicação de rocha fosfática como fertilizante natural, fonte de fósforo e cálcio, método chamado por remineralização, tipo de rochagem. Essa técnica agrícola consiste em um processo alternativo ou complementar de fertilização, a qual é indicada para a agricultura familiar (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009). A rocha é processada para redução de tamanho de partículas, como moagem, garantindo o aumento da área de contato entre o mineral e os íons  $\text{H}^+$  do solo e, assim, o aumento da solubilização do fósforo presente nos minerais. Esse processo de solubilização é que permite que o fósforo presente nos minerais apatitas se torne disponível para as plantas.

As vantagens da aplicação do pó de rocha estão associadas, principalmente, ao fornecimento lento de nutrientes e à disponibilidade elevada dos mesmos no solo adubado, devido à baixa solubilidade do fertilizante em água. Esse processo se baseia no fato dos solos brasileiros estarem em um estágio avançado de intemperismo - caracterizado pela presença de óxido de ferro e alumínio - que favorecem a perda de nutrientes por fixação. Além disso, ocorre a perda por lixiviação, principalmente em períodos chuvosos, visto que a agricultura de sequeiro é a mais aplicada no país - agricultura que não utiliza irrigação, conta apenas com a água das chuvas para completar o ciclo de uma cultura (MELAMED, 2007; MACHADO, 2001).

**6. Fosfato Natural Reativo:** esse fertilizante se diferencia do fosfato natural apenas por ser submetido ao processo de beneficiamento do minério fosfático após a extração mineral, o qual visa aumentar a concentração de fósforo do material, e consequentemente de cálcio, através da eliminação dos minerais de ganga que podem ser indesejáveis na adubação.

**7. Rocha Fosfática Parcialmente Acidulada:** este insumo, também conhecido como fosfato parcialmente acidulado, é obtido pela reação da fração fina do concentrado fosfático - teor de  $P_2O_5$  em torno de 33%, sendo teor total mínimo correspondente a 24% - com o ácido sulfúrico (VALE, 2010; MAPA, 2007).

A reação de solubilização parcial da rocha fosfática pode ser descrita pelo processo de obtenção do superfosfato simples, representado pela reação 1, porém a quantidade de ácido sulfúrico adicionado é consideravelmente inferior (KULAIF, 1999). O objetivo é transformar parte da apatita em fosfato monocalcico, ou seja, em uma forma solúvel em água (solubilidade expressa em PAPR - *Partial Acidulated Phosphate Rock*), e preservar uma quantidade de apatita, insolúvel, capaz de se comportar como fertilizante de liberação lenta.

### 3.7. Comportamento do fósforo no solo

O fósforo do solo se apresenta de duas formas, fósforo inorgânico e orgânico, o que está associado à natureza do composto ligante (GATIBONI, 2003). Esse nutriente pode ser

adicionado ao solo pela aplicação de fertilizantes, os quais apresentam solubilidades diferenciadas, determinantes do seu comportamento.

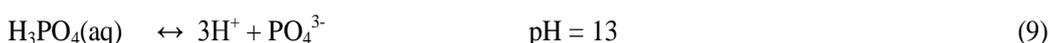
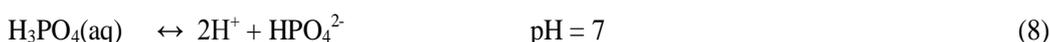
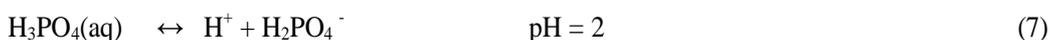
### 3.7.1. Fertilizantes fosfatados solúveis

Segundo MACHADO (2001), o comportamento dos fertilizantes de alta solubilidade em água é caracterizado pela ação da acidez do solo brasileiro e pela presença de água. Os fertilizantes superfosfato simples e triplo além da rocha parcialmente acidulada são compostos por fosfato monocálcio e sofrem hidrólise, descrita pela reação 6.



Essa reação ocorre de maneira similar com os compostos de fosfatos de amônio, referentes aos fertilizantes MAP e DAP.

Além disso, o pH natural do solo é responsável pela dissociação do ácido fosfórico, resultando num abaixamento do pH ao redor do grânulo, como mostram as reações 7, 8 e 9 (SENGIK, 2005; MACHADO, 2001).



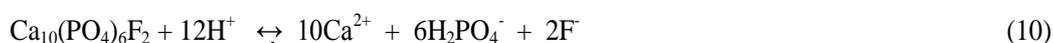
Além disso, ocorre a solubilização dos óxidos de ferro e alumínio do solo que é prejudicial às culturas agrícolas, pois esses metais formam fosfatos de alumínio e de ferro, produtos insolúveis - fixação, como mencionado na seção 3.3.3. Esse tipo de problema pode ser minimizado através da calagem, técnica agrícola para aumento do pH do solo, a qual promove a precipitação desses metais (ALCARDE et al., 1998; MACHADO, 2001).

A marcante característica dos fertilizantes solúveis é a capacidade de fornecer ao solo grande quantidade de fósforo imediato, estando esse nutriente na forma química própria para ser assimilado pela planta. No entanto, os processos de perda de nutrientes, principalmente a fixação e lixiviação, são rápidos em relação a taxa de assimilação do

nutriente pela planta, o que resulta numa baixa taxa de aproveitamento. Sendo assim, são necessárias super dosagens de fertilizantes nas culturas, o que pode aumentar o risco de contaminação do solo e da água.

### 3.7.2. Fosfatos não-solúveis

O comportamento dos fertilizantes fosfatados insolúveis em água, os fosfatos naturais, pó de rocha, fundamenta-se no pH ácido do solo, em torno de 5. A acidez natural e a água presente no solo são responsáveis pela solubilização lenta do fósforo presente no mineral apatita, como descrito pela reação 10 (MACHADO, 2001).



Esse tipo de fertilizante se diferencia dos adubos de solubilidade alta por promover uma menor perda de nutrientes por lixiviação, visto que o fósforo se torna solúvel gradualmente à medida que se torna assimilável pela planta.

### 3.7.3. Fosfatos parcialmente solúveis

O fertilizante parcialmente acidulado, neste caso, pode-se considerar a rocha fosfática parcialmente acidulada, apresenta uma importante característica: fósforo solúvel e fósforo insolúvel em água (liberação lenta) em um mesmo grânulo, ou seja, é capaz de suprir uma demanda imediata desse nutriente ao solo e promover o fornecimento gradual do mesmo. Estudos mostram que o desempenho desse tipo de fertilizante tem sido favorável, além de se tratar de produto de menor custo (GOLDEN, 1991).

Dessa maneira, os fertilizantes parcialmente acidulados apresentam um comportamento diferencial para impulsionar a produção agrícola.

## 3.8. Especificações padrões de fertilizantes

Os fertilizantes fosfatados minerais simples de alta e de baixa solubilidade devem atender as especificações padrões, conforme mostra a tabela III.5.

Tabela III.5 - Especificações dos fertilizantes minerais simples a partir de rocha fosfática (MAPA, 2007)

FERTILIZANTE	GARANTIA MÍNIMA (% p/p)								DETERMINAR	OBTENÇÃO
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca	S	N	Mg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em ácido cítrico	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA e água		
Superfosfato simples	18	16	8	-	-	15	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) mais água	Reação de concentrado apatítico moído com ácido sulfúrico.
Superfosfato triplo	41	10	-	-	-	36	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) mais água	Reação de ácido fosfórico com concentrado apatítico moído.
Fosfato monoamônio	48	-	-	9	-	44	-	-	Nitrogênio na forma amoniacal	Reação do ácido fosfórico com amônia
Fosfato diamônio	45	-	-	17	-	38	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) mais água Nitrogênio na forma amoniacal	Reação do ácido fosfórico com amônia
Termofosfato magnésiano	17	16	-	-	7	-	11	11	Granulometria: Passante Acumulado em peneira de 0,15 mm (deve ser 75%)	Tratamento térmico do Fosfato Natural ou concentrado apatítico com adição de compostos magnésianos e sílicos.
Fosfato natural	24	20	-	-	-	-	4	4	Granulometria: Passante acumulado em peneira de 0,075 mm (deve ser 85%)	Moagem da rocha fosfática
Fosfato natural reativo	27	28	-	-	-	-	30	30	Granulometria: Passante acumulado na peneira de 4,8 mm (deve ser 100%) e de 2,8 mm (deve ser 80%)	Extração natural e beneficiamento por meio do processo de homogeneização hidropneumática ou flotação.
Fosfato parcialmente acidulado	20	16				5	11	9	S total (deve ser ≤ 6%) Mg total (deve ser ≤ 2%)	Acidulação parcial do fosfato natural ou concentrado apatítico com ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico.

### III. CALCINADO DE OSSOS BOVINOS

#### 3.9. Farinha de ossos bovinos

O sistema tradicional de fertilizantes fosfatados, a partir de rocha fosfática, não é capaz de suprir a demanda da produção agrícola brasileira, o que está vinculado às limitações dos recursos minerais nacionais. A produção interna do país tem sido estimulada pela síntese de fertilizantes naturais e parcialmente acidulados, o que consiste no processamento simplificado das rochas para aplicação como fertilizante e, conseqüentemente, em produtos capazes de substituir os fertilizantes industriais convencionais, permitindo a dinamização da produtividade e da qualidade do pequeno agricultor (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Apesar dos aprimoramentos e alternativas realizados nos processos de produção de fertilizantes fosfatados, as reservas brasileiras conhecidas apresentam expectativa de tempo de exploração equivalente a décadas.

É nesse contexto que surge o osso bovino como uma alternativa de fonte de fosfato para a síntese de fertilizantes e capaz de contribuir para a preservação de recursos minerais primordiais.

O Brasil está entre os maiores produtores de carne bovina do mundo e, apenas no primeiro semestre de 2011, foram abatidas cerca de 14,2 milhões cabeças de gado, gerando um total de aproximadamente 3,3 milhões de toneladas de carcaças (IBGE, 2012). O grande volume de ossos gerados é que possibilita a atual síntese de produtos fosfáticos a partir desses ossos, os quais são destinados à produção de ração animal, carvão de osso e farinha de osso - autoclavada e calcinada. Os ossos são fontes de cálcio e fósforo, entretanto, apresentam pequenas quantidades de outros íons em sua composição, como potássio e ferro (MIYAHARA et al., 2007).

Dessa maneira, os ossos podem ser destinados à síntese de fertilizantes, a qual é realizada através de processamentos térmicos, sendo esses materiais previamente submetidos a um processo de retirada dos tecidos animais e agregados seguido da moagem, para obtenção das farinhas de ossos, produtos com baixo teor de compostos

orgânicos. O processo geral de produção das farinhas de ossos é esquematizado na figura 3.5. Os dois produtos obtidos são a farinha de osso autoclavada e a farinha de osso calcinada, as quais podem ser empregadas para outras finalidades, como na síntese de implantes dentários e porcelanas.

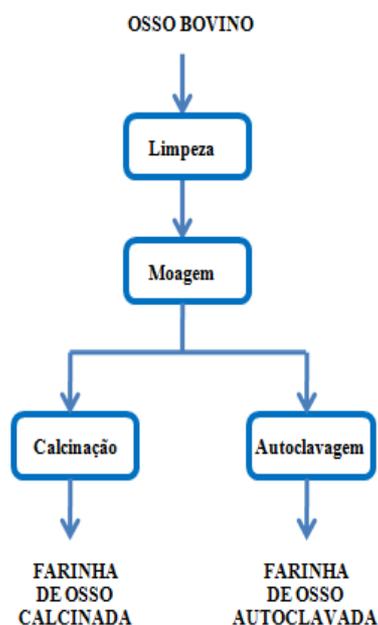


Figura 3.5 - Diagrama de Blocos do processo de produção geral de farinha de ossos bovinos.

A farinha de osso autoclavada consiste no produto da autoclavagem dos ossos bovinos através da ação de vapor saturado direto, em temperatura superior a 140°C e sob pressão maior que 7,0 bar, sendo o tempo mínimo de processamento correspondente à 3 horas (MAPA, 2007).

A farinha de osso calcinada, também conhecida como calcinado de osso bovino ou osso bovino calcinado (COB ou OBC), é o produto da pirólise de ossos a partir de 600° C. Esse material sintético é rico em fósforo - teor de aproximadamente 40% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, valor significativamente mais elevado que o das rochas fosfáticas nacionais e seus concentrados, cerca de 9 e 33% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivamente. Sua fase mineral principal é a hidroxiapatita e não contém flúor e cloro (SANTOS, 2009; OOI, 2007).

A aplicação do calcinado como fertilizante tem sido realizada através da aplicação direta e da adição do material em misturas minerais. Como se trata de uma forma de fósforo não-solúvel em água, essa farinha de osso, assim como a autoclavada, é empregada como fertilizante de solubilidade lenta (baixa solubilidade em água).

### 3.10. Especificações de farinha de osso

O calcinado de osso bovino e a farinha de osso autoclavada são classificados como fertilizantes minerais simples com macronutriente secundário, pois fornecem fósforo e cálcio, sendo necessário atender às especificações padrões, conforme mostra a tabela III.6.

Tabela III.6 - Especificações dos fertilizantes minerais simples a partir osso bovino (MAPA, 2007)

FERTILIZANTE	GARANTIA MÍNIMA (% p/p)				DETERMINAR	OBTENÇÃO
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em ácido cítrico		
Farinha de Osso Calcinação	20	16	-	16	-	Calcinação e moagem de ossos de bovinos.
Farinha de Osso Autoclavada	10	16	1	8	Nitrogênio total Carbono orgânico (mínimo de 3%)	Autoclavagem de ossos bovinos processados por ação de vapor saturado direto, a mais de 140°C, sob pressão superior a 7 bar, por no mínimo 3 horas.

### 3.11. Obtenção de fertilizante acidulado

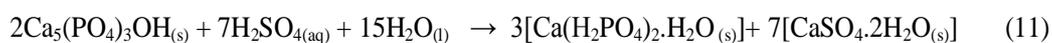
O calcinado de osso bovino tem sido empregado como fertilizante, de maneira similar aos fosfatos naturais, rochas fosfáticas moídas, por agir como fertilizante de

solubilização lenta, visto que, é uma apatita, fósforo de baixa solubilidade em água (SENGIK, 2005). Além disso, o calcinado apresenta alto teor de fósforo e cálcio total 41,7% de  $P_2O_5$  55,60% de CaO, além de teores de óxido de ferro e alumínio não detectáveis (MIYAHARA et al., 2007).

Dessa maneira, a farinha de osso calcinada é isenta de contaminantes do solo, como ferro e alumínio, metais que apresentam uma interferência negativa no processo de assimilação do fósforo pela planta por promoverem a fixação desse nutriente. Assim sendo, o calcinado apresenta um diferencial em relação às rochas fosfáticas, as quais apresentam alta concentração de materiais de ganga.

Portanto, o calcinado de osso bovino é um material relevante a ser estudado como fonte de fósforo para síntese de fertilizantes.

O presente trabalho visa desenvolver a síntese de fertilizante fosfatado acidulado a partir de calcinado de osso bovino, ou seja, fertilizante de solubilização alta. O processo proposto pode ser descrito pela reação 11.



De acordo com a reação 11, é possível obter o fosfato monocálcico e obter íons  $H_2PO_4^-$ , espécie estável na faixa de pH entre 2 e 7, que abrange a faixa de cultivo do solo brasileiro de 5 a 7. Dessa maneira, o produto dessa solubilização pode ser utilizado como fertilizante, visto que essa forma química de fósforo é capaz de ser assimilada da solução do solo pelas plantas, como ocorre com o superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP) e rocha fosfática parcialmente acidulada. Além disso, esse fertilizante fornecerá os macronutrientes secundários enxofre e cálcio.

#### 4. METODOLOGIA

O desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho foi realizado em três etapas, considerando procedimento, materiais e equipamentos peculiares: Caracterização do Calcinado, Síntese do Fertilizante e Caracterização do Fertilizante. As etapas de caracterização da matéria-prima (calcinado de osso bovino) e do produto (calcinado de osso bovino acidulado) foram desenvolvidas considerando as mesmas análises química, física, mineralógica e físico-química.

O material disponibilizado para realização deste estudo foi o calcinado de osso bovino da empresa Bonechar - Carvão Ativado do Brasil Ltda. Essa farinha de osso consiste em finos de calcinado de ossos bovinos produzidos pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil, Maringá-PR. Esse calcinado é produzido a partir dos finos de carvão de osso recirculados ao forno, o qual é descarregado pelo fundo do sistema a 850°C. Esses finos apresentam coloração cinza, distribuição de tamanho de partícula variável, certa dureza e porosidade.

Antes dos procedimentos de análises e solubilização, o material foi submetido ao quarteamento até frações que corresponderam a um trinta e dois avos (1/32) do valor original, a fim de garantir a representatividade das alíquotas obtidas. Os procedimentos realizados para a aplicação dos métodos analíticos e instrumentais são apresentados a seguir.

#### IV. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do calcinado de osso bovino e do fertilizante obtido foi de fundamental importância, pois possibilitaram conhecer as propriedades do material a ser trabalhado por meio das análises: química, física, mineralógica e físico-química, como mostrado na tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Tipos de análises e os métodos realizados para o calcinado de osso bovino e o fertilizante obtido.

Tipo de Análise	Método	Calcinado	Fertilizante
Química	Espectrometria de fluorescência de raios-X	x	
	Microanálise por energia dispersiva (EDS)	x	x
	Espectrometria de absorção atômica	x	x
	Espectrofotometria de ultravioleta visível	x	x
	Análise gravimétrica	x	x
	Termogravimetria	x	
Física	Análise granulométrica em peneiras	x	x
	Massa específica (picnômetro)	x	x
	Área superficial específica (BET)	x	x
	Porosidade (BET)	x	x
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	x	x
Mineralógica	Difração de raios-X	x	
	Espectroscopia de infravermelho	x	
Físico-química	Espectrofotometria de ultravioleta visível	x	

Conforme a tabela IV.1, foram realizados, principalmente, métodos instrumentais para caracterizar o calcinado e o fertilizante obtido. Dentre as técnicas analíticas utilizadas estão: a espectrofotometria de ultravioleta visível, a espectrometria de absorção atômica, e a análise gravimétrica e granulométrica em peneiras. Estas técnicas foram empregadas seguindo os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2007 (MAPA, 2007), para analisar o tamanho das partículas e os nutrientes vegetais: fósforo, cálcio, magnésio e enxofre.

Adicionalmente, algumas dessas análises foram realizadas com os materiais, a fim de estudar as mudanças promovidas pelo processo de solubilização, as quais foram: espectrofotometria de ultravioleta visível, análise gravimétrica, espectrometria de absorção atômica, análise granulométrica, picnometria, área superficial específica e porosidade (BET).

## **4.1. Caracterização Química**

### **4.1.1. Espectrometria de Fluorescência de raios-X**

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada em um espectrômetro PHILIPS PW-2510, no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais – DEMIN/ UFMG. O procedimento de preparo consistiu na confecção de uma pastilha obtida a partir da prensagem de ácido bórico (leito) com 1,0g da amostra. Em seguida, a análise foi realizada através da excitação da amostra por um feixe de raios-X proveniente do anodo de ródio. Foram realizadas oito varreduras, cada qual com um cristal analisador específico.

Esta técnica foi aplicada somente às amostras de calcinado de osso bovino, visando conhecer os elementos presentes no material primeiramente. Além disso, essa técnica não foi aplicada ao fertilizante produzido, visto que houve apenas adição de enxofre durante a solubilização, sendo assim, não haveria detecção de novos componentes, apenas um teor de enxofre mais elevado (espectro maior). No entanto, o enxofre presente no produto final foi quantificado por meio da análise gravimétrica para enxofre total.

### **4.1.2. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS)**

A microanálise foi realizada no espectrômetro de raios-X dispersivo em energia da marca Noram, modelo Voyager, no qual foi realizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) simultaneamente, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise – Demin/UFMG. Antes dessas análises, foi feito o preparo da amostra, que consistiu em espalhar um número pequeno de partículas sobre o suporte condutor, sendo realizada em duplicata. Em seguida, foi realizado o recobrimento da amostra com película condutora de carbono, depositada por atomização em arco voltaico.

Para o fertilizante de calcinado foram realizadas as mesmas análises e também seção polida das amostras para investigação do interior do produto obtido.

#### **4.1.3. Espectrometria de Absorção Atômica**

A análise foi realizada no espectrômetro de absorção atômica GBC – Avanta, do Laboratório de Análises Químicas – DEMET/UFMG. As amostras foram preparadas, em triplicata, realizando a extração ácida do calcinado bovino (sólido) seguindo os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2007 (MAPA, 2007), para analisar os macronutrientes secundários cálcio e magnésio. Em seguida, os extratos foram submetidos à análise no equipamento.

#### **4.1.4. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível**

O procedimento analítico foi realizado para determinar o teor de fósforo total das amostras, em triplicata. Primeiramente, foi realizado o ataque químico de ácido nítrico a quente da amostra. Em seguida, foi realizada a formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm, e a análise no espectrofotômetro Thermo Spectronic – Genesis 10, realizado pelo Laboratório de Análises Químicas - UFLA/UFMG.

#### **4.1.5. Análise Gravimétrica**

As análises foram realizadas com o calcinado e o fertilizante para determinar o enxofre total presente na composição da amostra na forma de sulfato, a qual consiste na adição de cloreto de bário para promover sua precipitação como sulfato de bário e pesagem deste precipitado (MAPA, 2007). As análises foram realizadas em triplicata pelo Laboratório Hidrocepe, certificado pelo MAPA.

#### **4.1.6. Termogravimetria**

A termogravimetria foi aplicada apenas para o calcinado de osso bovino a fim de conhecer o grau de calcinação do material utilizado no presente estudo. Amostra foi colocada no cadinho de platina à temperatura de aproximadamente 18°C, sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento aplicada na análise foi de 20°C/min até atingir a temperatura final de 700°C. O instrumento utilizado nessa análise foi o TGA 50,

Shimadzu Termogravimetric Analyser, no Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFMG.

## 4.2. Caracterização Física

### 4.2.1. Análise Granulométrica

O calcinado de osso bovino e o fertilizante foram submetidos ao peneiramento convencional no equipamento peneirador suspenso da Dalmática LTDA, utilizando peneiras com 20 cm de diâmetro e 5 cm de altura (limpas, secas e taradas com aproximação de 0,01 g, com fundo tarado e tampa) de acordo com os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2007. As análises foram realizadas com apenas uma amostra de cada material, as quais foram analisadas no Laboratório de Tratamento de Minérios – Demin/UFMG. Na tabela IV.2, estão apresentadas as aberturas de malha das peneiras utilizadas na classificação granulométrica do material. Além disso, foi utilizada a peneira de 38 $\mu$ m para classificar os finos.

Tabela IV.2 - Aberturas de malhas de peneiras para análise granulométrica do calcinado de osso bovino.

Abertura de Peneira (mm)
4,800
4,000
3,360
2,800
2,000
1,000
0,840
0,500
0,300
0,150
0,075
0,038

#### **4.2.2. Picnometria a gás**

A massa específica do calcinado de osso bovino e do fertilizante foi determinada por picnometria de gás hélio, no instrumento *Stereopycnometry* modelo SPY-3, da marca Quantachrome, sendo a análise realizada em triplicata no Laboratório de Hidrometalurgia – Demet/UFMG.

#### **4.2.3. Área Superficial Específica e Porosidade (BET)**

As análises da área superficial específica pelo método BET e da distribuição de tamanho de poros pelo modelo de BJH foram realizadas no instrumento Quantachrome, modelo Nova 1000 do Laboratório de Hidrometalurgia – Demet/UFMG. Antes dessas análises, as amostras dos materiais (em triplicata) foram aquecidas, sob vácuo, em uma manta do próprio instrumento por duas horas à temperatura de 150°C. O adsorvato utilizado para o levantamento de ambas as isotermas de adsorção e dessorção foi o nitrogênio.

#### **4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A caracterização da microestrutura do calcinado de osso bovino e do fertilizante obtido foi realizada no microscópio de varredura de feixe de elétrons da marca Jeol, modelo JSM 5410, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise – Demin/UFMG. Antes das análises, foram realizados os preparos da amostra em duplicata, que consistiram em espalhar um número pequeno de partículas sobre o suporte condutor. Em seguida, foi procedido o recobrimento da amostra com película condutora de carbono, depositada por atomização em arco voltaico.

### **4.3. Caracterização Mineralógica**

#### **4.3.1. Difração de raios-X**

A análise de difração de raios-X foi procedida no instrumento da marca Philips, modelo PW 1710, equipado com anodo de cobre (radiação característica  $K\alpha$ ). O intervalo de

ângulo  $2\theta$  em que se deu a varredura foi de 4 a  $90^\circ$ , com incrementos de  $0,06^\circ$  constantes a partir do ângulo menor. A amostra cristalina foi cominuída no gral até a obtenção de um pó fino e homogêneo.

Esta análise foi realizada apenas para o calcinado de osso, visto que o fertilizante sintetizado é um material amorfo - sem estrutura cristalina definida - o qual não submetido à análise de espectroscopia de infravermelho também.

#### **4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho**

A amostra de aproximadamente 1,0g de calcinado de osso bovino foi cominuída no gral de ágata com aproximadamente 1,5g de brometo de potássio (KBr) até atingir uma granulometria bem fina, a fim de garantir a homogeneização do material. A mistura foi colocada em estufa por 12 horas sob a temperatura de  $105^\circ\text{C}$  para remoção de umidade eventualmente presente e a alíquota transferida à célula de compactação. O conjunto foi colocado na prensa pneumática (Famabras) e submetido à pressão de  $90\text{kgf.cm}^{-2}$  por cinco minutos. A película obtida da prensagem foi submetida à análise no espectrômetro. O instrumento utilizado foi IRAffinity-1, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, Shimadzu.

### **4.4. Caracterização Físico-Química**

#### **4.4.1. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível**

A espectrofotometria de ultravioleta e visível foi descrita anteriormente na seção 4.1.4. A técnica foi empregada para determinar os parâmetros de especificação de fertilizantes fosfatados exigidos pelo MAPA (2007). Para a farinha de osso bovino calcinada deve ser determinado o teor de fósforo solúvel em água, ácido cítrico a 2% (relação 1:100) e citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água.

Como o fertilizante obtido é um novo produto, esse não apresenta especificação exigida pelo MAPA, e por isso, foram realizadas as mesmas análises executadas com o

calcinado, o que possibilitou avaliar as mudanças físico-químicas ocorridas pelo processo de solubilização.

As análises foram realizadas segundo os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2007 (MAPA, 2007). As amostras foram submetidas a diferentes tipos de extração, seguidas pelo preparo do complexo amarelo entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio e pela leitura da absorbância a 400 nm. As extrações de cada análise estão descritas a seguir:

- 1. Fósforo solúvel em água** - a extração da amostra é realizada com água;
- 2. Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%** - a extração do fósforo da amostra é realizada com água e solução neutra de citrato de amônio (CNA);
- 3. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água** - a extração consiste na solubilização do fósforo da amostra numa solução de ácido cítrico a 20 g/L por agitação.

## V. SÍNTESE DO FERTILIZANTE

Os fertilizantes convencionais utilizados para suprir deficiências de fósforo dos solos tropicais, como os brasileiros, são o superfosfato simples (SSP) e o superfosfato triplo (TSP). Esses produtos são obtidos pela solubilização da rocha fosfática com ácido sulfúrico para o SSP e com ácido fosfórico para o TSP, como mostrado na seção 3.6.1.

A solubilização desses dois fertilizantes é referência para o processamento do calcinado de osso bovino, material caracterizado como hidroxiapatita. No entanto, de acordo com CHIEN (2001), a efetividade do grau de acidulação do ácido sulfúrico é superior ao grau do ácido fosfórico, como mostrado na figura 4.1.

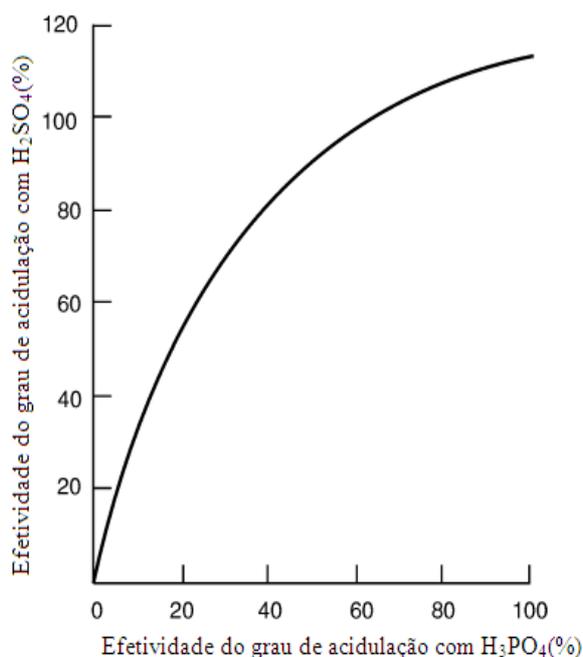


Figura 4.1 - Efetividade do grau de acidulação do ácido sulfúrico e fosfórico.

Sendo assim, o ácido sulfúrico, por apresentar maior eficiência de acidulação e ser uma fonte de enxofre (macronutriente secundário) para o fertilizante, foi utilizado no processo de solubilização do fósforo do calcinado de osso bovino.

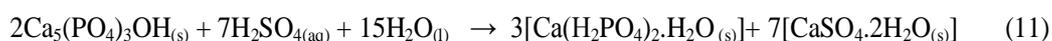
## 4.5. Processamento

A produção de fertilizante fosfatado parcialmente acidulado pode ser realizada por meio da compactação seca da rocha fosfática e com fertilizantes solúveis em água, superfosfato simples e superfosfato triplo, como estudado pelo Centro Internacional de Desenvolvimento de Fertilizantes (IFDC, 1986).

De maneira análoga, no presente trabalho, a produção de fertilizante acidulado de calcinado de osso bovino foi estudada considerando-se, primeiramente, a solubilização total do calcinado (solúvel em água). Isso se fez com o intuito de obter um fertilizante de alto teor de fósforo solúvel com o qual é possível, posteriormente, realizar a blendagem com o calcinado. Isso possibilita a síntese de fertilizantes parcialmente solubilizados com diferentes teores de fósforo solúvel a fim de atender as necessidades do solo em função da cultura agrícola a ser desenvolvida.

### 4.5.1. Solubilização Total

Segundo CHIEN (2001), a acidulação total da rocha fosfática (apatita) com ácido sulfúrico produz o fosfato monocálcico. Como o calcinado de osso bovino consiste em hidroxiapatita, mesmo grupo mineral da rocha fosfática, o processo de solubilização do mesmo pode ser representado pela reação (11), anteriormente mencionada na seção 3.11.



Os testes foram realizados com a adição de ácido sulfúrico concentrado comercial (98% p/p) sem adição de água, visando obter um produto de baixa umidade para evitar a necessidade de realização de um processo de secagem. A adição do ácido sulfúrico foi promovida de maneira a garantir a distribuição homogênea sobre o calcinado de osso bovino (sólido) e, em seguida, disposto no reator sob um sistema de agitação rotativa, como mostrado na figura 4.2.



Figura 4.2 - Sistema de agitação rotacional da solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico.

O material foi submetido a uma velocidade ( $V$ ) de 96 RPM, a qual foi determinada segundo os padrões utilizados para moinho de bolas, como mostrada pelas equações 11 e 12. Os parâmetros considerados são o diâmetro do reator ( $D$ ) igual a 0,07 m e o diâmetro das bolas de moagem ( $d$ ) igual a zero - por não haver adição de carga no sistema - para o cálculo da velocidade crítica ( $N_c$ ) - a velocidade de rotação na qual as bolas começam a centrifugar nas paredes do moinho - e, conseqüentemente, da velocidade do sistema (VALADÃO et al., 2007).

$$V = 0,6 \cdot N_c \quad (11)$$

$$N_c = 42,3 / \sqrt{(D - d)} \quad (12)$$

A massa de calcinado utilizada nos experimentos foi correspondente a aproximadamente a 50% do volume do reator, a fim de garantir a granulação do material.

#### 4.5.2. Avaliação do Tempo

Segundo SANTOS e ROCHA(2009), a extração do fósforo do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, em sistema de polpa com 30% p/p de sólidos, se estabiliza a partir de duas horas. Como no presente trabalho a reação se processa em um sistema com alto teor de sólidos, será avaliado o período superior a duas horas.

Dessa maneira, primeiramente, o estudo foi realizado num período de 4 horas, avaliando cada intervalo de uma hora. Em seguida, foi estudada a solubilização no período de uma hora, sendo avaliada a cada 10 minutos, incluindo o tempo zero – o qual representa o instante após a adição de ácido e o início da agitação.

#### 4.5.3. Avaliação do Tempo e da Granulometria

As variáveis controladas estudadas da reação de solubilização do fósforo do calcinado de osso bovino são o tempo e o tamanho das partículas.

Para avaliar o tempo e a granulometria foi realizado o planejamento considerando o intervalo de tempo de uma hora – avaliando a cada 10 minutos a partir do tempo zero (0) e três faixas granulométricas: (A) menor que 150  $\mu\text{m}$ ; (B) entre 150 e 300  $\mu\text{m}$ ; e (C) maior que 300  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado pela tabela IV.3.

Tabela IV.3 - Planejamento experimental da acidulação do calcinado de osso bovino para avaliação do parâmetros granulometria e tempo

TESTES	GRANULOMETRIA (mm)	TEMPO (min)
1	< 0,150 mm	0
2		10
3		20
4		30
5		40
6		50
7		60
8	0,150 - 0,300 mm	0
9		10
10		20
11		30
12		40
13		50
14		60
15	> 0,300 mm	0
16		10
17		20
18		30
19		40
20		50
21		60

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização do Calcinado

Os resultados das análises de caracterização do calcinado de osso bovino, da síntese do calcinado parcialmente acidulado, do estudo da síntese do fertilizante e da caracterização do fertilizante estão apresentados e discutidos nesta seção.

#### 5.1.1. Termogravimetria

Os resultados da análise termogravimétrica da amostra mostraram perda insignificante de massa, conforme mostrado na figura 5.1. A massa inicial da amostra era 8,503mg e, ao final da análise, 8,459mg, o que corresponde a 0,035% de diferença.

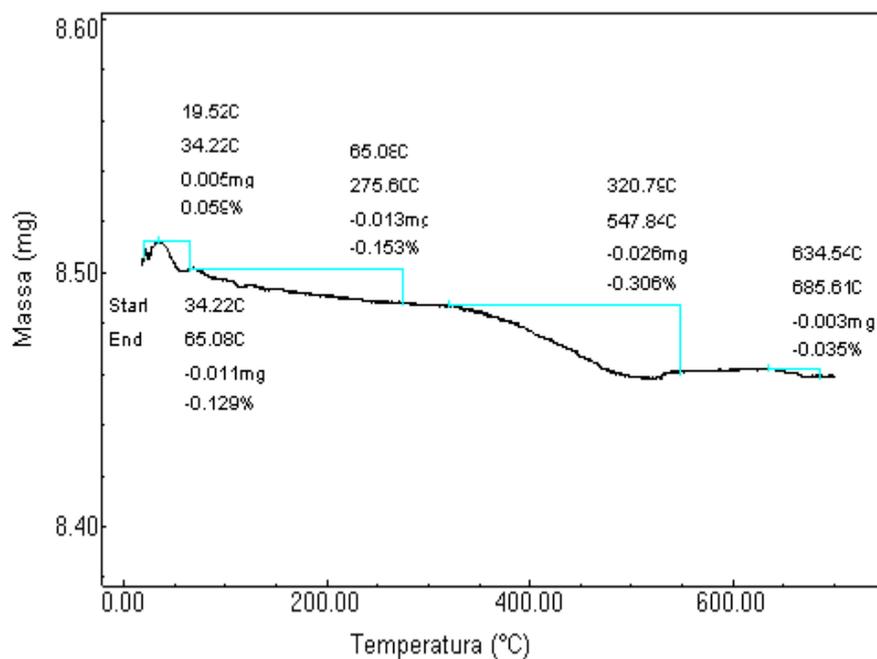


Figura 5.1 - Termograma do calcinado de osso bovino, obtido em atmosfera de nitrogênio.

Esses resultados confirmam que o material utilizado no presente estudo é um calcinado. No entanto, como a análise do espectrograma na região do infravermelho mostrou a existência do grupo carbonato na amostra, as perdas de massa determinadas podem ser atribuídas a esse grupo, mostrado pela figura 5.3.

### 5.1.2. Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases cristalinas presentes no calcinado de osso bovino. A interpretação do difratograma apresentado, na figura 5.1, revelou apenas a presença de hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , sendo as raiais da mesma representada pela letra H no difratograma da amostra, conforme SENGIK (2005). As raiais obtidas a partir do padrão ICDD do mineral hidroxiapatita tiveram sua intensidade multiplicada por cinco, para efeitos de escala na mesma figura. É provável a existência de outras fases minoritárias, as quais podem não ter sido identificadas devido aos limites de detecção desta técnica.

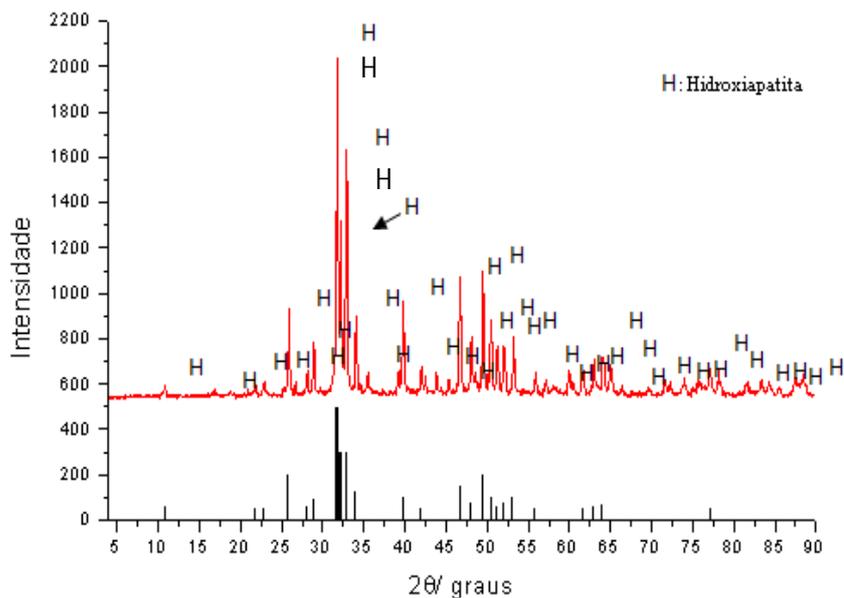


Figura 5.2 - Difratograma do calcinado de osso bovino apresentado pela curva contínua, juntamente com algumas raiais características do mineral hidroxiapatita, obtidas do ICDD.

### 5.1.3. Espectroscopia de Infravermelho

A amostra foi submetida à análise pelo método de espectrometria de infravermelho, o qual apresentou como resultado o espectrograma similar ao característico da hidroxiapatita, o qual está mostrado na figura 5.2, sendo identificadas as bandas de absorção dos grupos hidroxila, carbonato e fosfato.

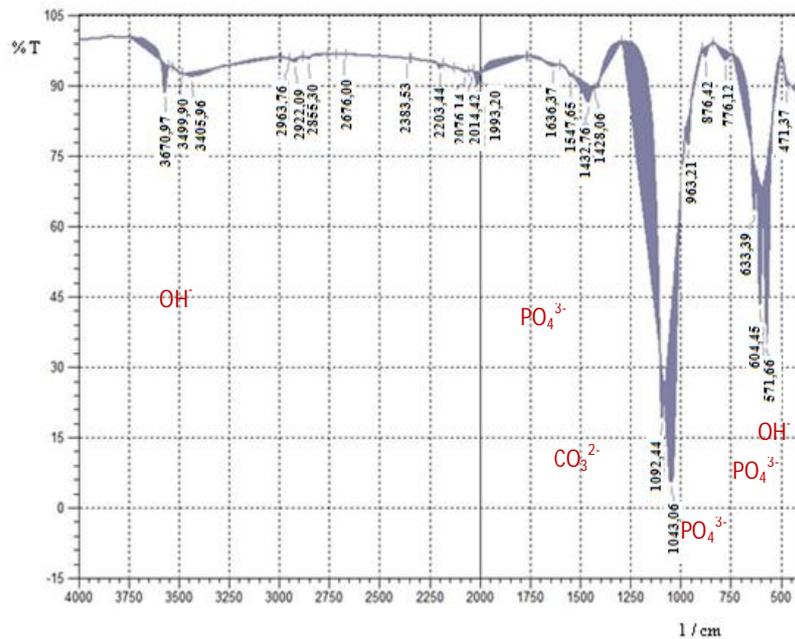


Figura 5.3 - Espectrograma na região do infravermelho do calcinado de osso bovino.

O espectro FTIR exibe bandas pronunciadas nas frequências de 633 e 3571  $\text{cm}^{-1}$ , devido à presença do grupo hidroxila. A existência do grupo fosfato é confirmada pelas bandas de absorção em 572, 1048, 1092 e 2014  $\text{cm}^{-1}$ . O grupo carbonato é identificado pela banda de vibração em 1463  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas de vibrações na região de 500 a 750  $\text{cm}^{-1}$  são características da associação do grupo hidroxila com o fosfato na ausência de flúor, o que confirma a presença da hidroxiapatita como fase majoritária do calcinado.

#### 5.1.4. Espectrometria de Fluorescência de raios-X

Através da análise da espectrometria de fluorescência de raios-X foram detectados os seguintes elementos e seus respectivos teores relativos na amostra, conforme apresentado pela tabela V.1. Os espectros da análise são mostrados nas figuras 9.1 e 9.2 no anexo.

Tabela V.1 - Análise semi-quantitativa do calcinado de osso bovino por fluorescência de raios X

Alto	Médio	Baixo	Traços
Fósforo (P) Oxigênio (O)	Cálcio (Ca)	Ferro (Fe) Magnésio (Mg)	Potássio (K) Enxofre (S) Manganês (Mn) Zinco (Zn) Cloro (Cl) Alumínio (Al) Titânio (Ti) Silício (Si) Estrôncio (Sr)

A análise mostrou alto teor de fósforo e oxigênio e médio teor de cálcio, o que pode ser justificado pelo fato do calcinado consistir em hidroxiapatita, material com 40% de  $P_2O_5$ , conforme verificado pela difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho.

A presença de ferro em concentração baixa na amostra pode ser associada a resíduos de sangue, presente na matriz mineral após a calcinação. Esse resultado, assim como o alumínio ter se apresentado apenas como traço na amostra, se mostra favorável a aplicação do material como fertilizante. A amostra foi submetida à análise de espectrometria de absorção atômica, para quantificação dos elementos, apresentado na seção 5.5.

Além disso, foi possível identificar a presença de outros nutrientes como Potássio, Magnésio, Manganês, Zinco e Cloro. Como o Magnésio é um importante micronutriente vegetal, esse foi quantificado pela espectrometria de absorção atômica.

#### **5.1.5. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microanálise por espectrometria de raios-X dispersiva em energia (EDS) e a microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em duas subáreas, sendo que em cada subárea foram analisadas duas partículas. Os resultados obtidos pelos métodos estão apresentados nas figuras 5.4 a 5.9, os espectros estão mostrados pelas figuras 9.3 a 9.8 no anexo.

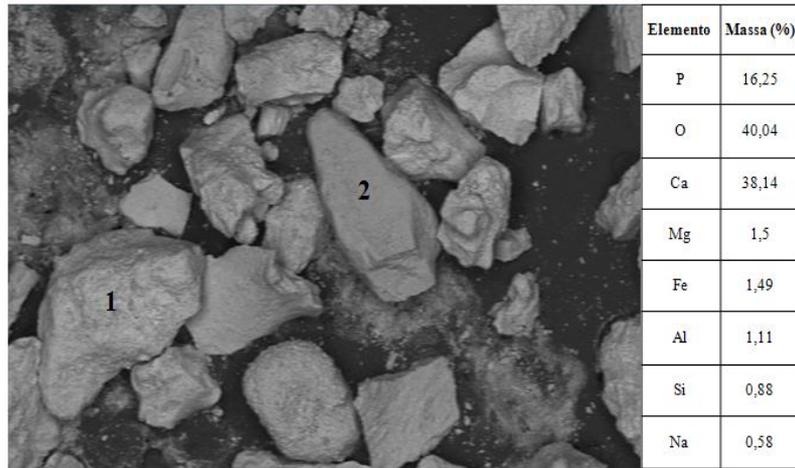


Figura 5.4 - Imagem da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 35 vezes.

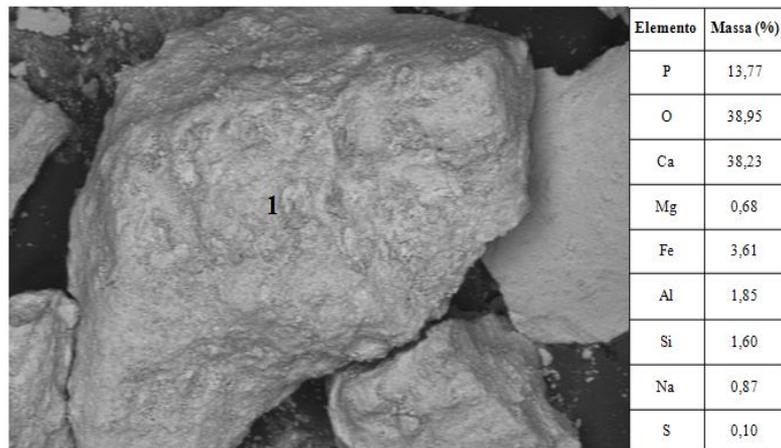


Figura 5.5 - Imagem da Partícula 1 da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.

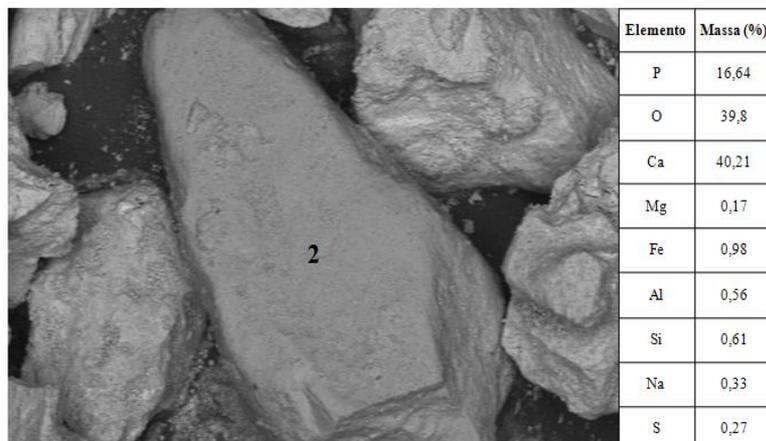


Figura 5.6 - Imagem da Partícula 2 da Subárea 1 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.

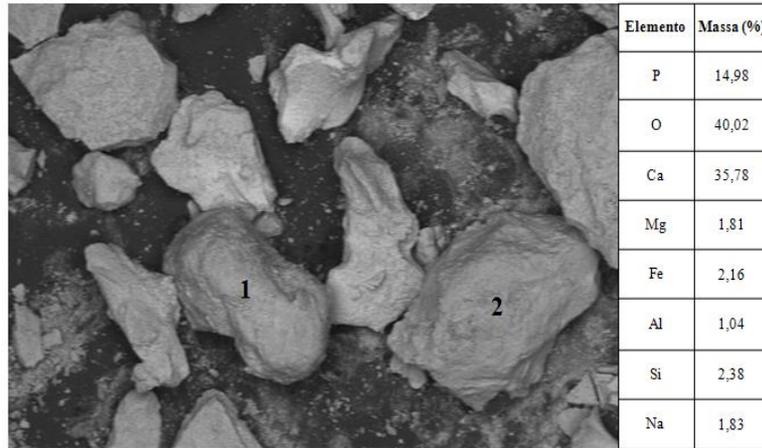


Figura 5.7 - Imagem da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 35 vezes.

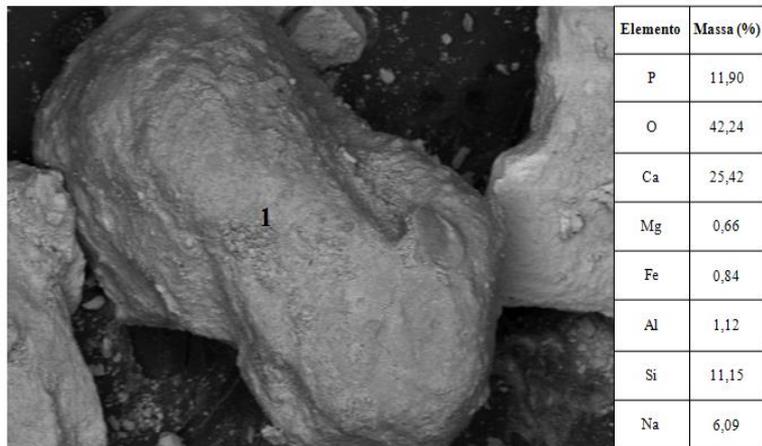


Figura 5.8 - Imagem da Partícula 1 da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.



Figura 5.9 - Imagem da Partícula 2 da Subárea 2 obtida de elétrons retroespalhados, na tensão de 15kV e aumento de 100 vezes.

De acordo com os resultados apresentados pelos espectros de raios-X, os elementos químicos que constituem majoritariamente a amostra são fósforo, cálcio e oxigênio, corroborando com os resultados apresentados pela espectrometria de fluorescência de raios-X. Adicionalmente, é notada a presença de elementos como ferro, magnésio, alumínio e silício em quantidades bem pequenas. Como trata-se de um análise pontual, os teores obtidos de cada elemento serão validados por meios dos métodos quantitativos.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu a caracterização da morfologia e superfície das partículas do calcinado de osso bovino. Na imagem da subárea 1, são mostradas partículas de formas bastante variadas com superfícies rugosas e lisas, como evidenciado pela imagens das partículas 1 e 2, respectivamente. Pelas imagens da subárea 2, nota-se que as partículas apresentam superfícies com maior irregularidade. Essas partículas apresentam também diversos formatos. Portanto, as partículas de calcinado de osso bovino não apresentam forma específica.

#### 5.1.6. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica foi realizada para determinação da concentração dos macronutrientes secundários cálcio, magnésio, ferro e alumínio, realizadas em triplicata. Os teores obtidos são mostrados pela tabela V.2.

Tabela V.2 - Concentração de nutrientes e metais no calcinado de osso bovino

Nutriente	Concentração (% p/p)
Cálcio (Ca)	27,73
Magnésio (Mg)	0,60
Ferro (Fe)	1,84
Alumínio (Al)	1,47

Os resultados quantitativos obtidos por meio da espectroscopia de absorção atômica confirmam o resultado da análise semi-quantitativa realizado com a técnica espectrometria de fluorescência de raios-X e EDS. O teor de cálcio é alto, visto que o teor mínimo exigido pelo MAPA é de 16% p/p, como mostrado pela tabela V.2 na seção 5.1.5. Além disso, o material apresenta teor de ferro e alumínio baixo (interferentes) -

que atuam como agentes fixadores de fósforo no solo - e o teor de Magnésio apresenta valor inferior ao teor máximo exigido para o fosfato parcialmente acidulado. Esses parâmetros favorecem o uso do material como fertilizante.

### 5.1.7. Espectrofotometria de Ultravioleta Visível

O teor de fósforo no calcinado de osso bovino obtido por espectrofotometria de ultravioleta visível forneceu o resultado de 37,24% p/p de  $P_2O_5$ , muito superior ao teor médio das rochas fosfáticas de 9% p/p.

Como o foco do presente trabalho é a síntese de um fertilizante parcialmente acidulado alternativo, o calcinado se mostra uma matéria prima potencial, visto que seu teor de fósforo é elevado, superior as matérias primas tradicionais: rocha fosfática (teor médio de 9%) e concentrado de rocha fosfática (teor médio de 33%). Além disso, foi possível confirmar o resultado da análise de espectrofotometria de fluorescência de raios-X e EDS.

Além disso, esta técnica foi aplicada para verificação da solubilidade do fósforo presente no calcinado de osso bovino em água ( $H_2O$ ), citrato neutro de amônio e água (CNA +  $H_2O$ ) e ácido cítrico. Os resultados obtidos são mostrados pela tabela V.3.

Tabela V.3 - Solubilidade do calcinado de osso bovino a 25°C

SOLUBILIDADE	Concentração (% p/p)
$H_2O$	0,70
CNA+ $H_2O$	7,53
Ácido Cítrico	72,68

O conhecimento dessas características é fundamental para o conhecimento do desempenho do calcinado como fertilizante, pois identificam a capacidade do nutriente, neste caso, o fósforo, de ser disponibilizado no solo para a planta.

De acordo com o resultado (0,70% p/p), o fertilizante apresenta baixa solubilidade em água, podendo ser considerado como fertilizante de liberação lenta, o que se confirma

pela baixa solubilidade em solução de citrato neutro de amônio (7,53% p/p), sistema equiparado ao solo neutralizado.

No entanto, o calcinado apresentou solubilidade significativa do fósforo em ácido cítrico, 72,68% p/p, o que evidencia que o fósforo pode se tornar disponível por meio da solubilização do fósforo devido à acidez do solo.

Portanto, segundo as especificações exigidas pelo MAPA para o calcinado de ossos bovinos, o material de estudo apresenta teores de fósforo total (37,24% p/p) e solúvel em ácido cítrico (72,68% p/p) superiores aos exigidos – correspondentes a 20 e 16% p/p respectivamente – como apresentado pela tabela III.6 na seção 3.10.

#### **5.1.8. Análise Gravimétrica**

A análise gravimétrica foi realizada para determinação de enxofre total no calcinado de osso bovino, sendo que o valor obtido foi de 0,81% p/p. Esse resultado mostra que o teor de enxofre no material é baixo, corroborando com o resultado da análise de espectrometria de fluorescência de raios-X e EDS, e viabiliza a acidulação do calcinado com o ácido sulfúrico, pois, segundo a especificação padrão do MAPA, o teor de enxofre deve ser inferior a 6% p/p para fertilizantes fosfatados parcialmente acidulados, tomando-se como referência a rocha fosfática.

#### **5.1.9. Análise Granulométrica**

A análise granulométrica do calcinado de osso bovino foi realizada por peneiramento convencional, utilizando peneiras de abertura entre 38 e 4800 $\mu$ m. A curva de distribuição de tamanho de partículas é apresentada na figura 5.10, os dados obtidos estão especificados na tabela IX.1.

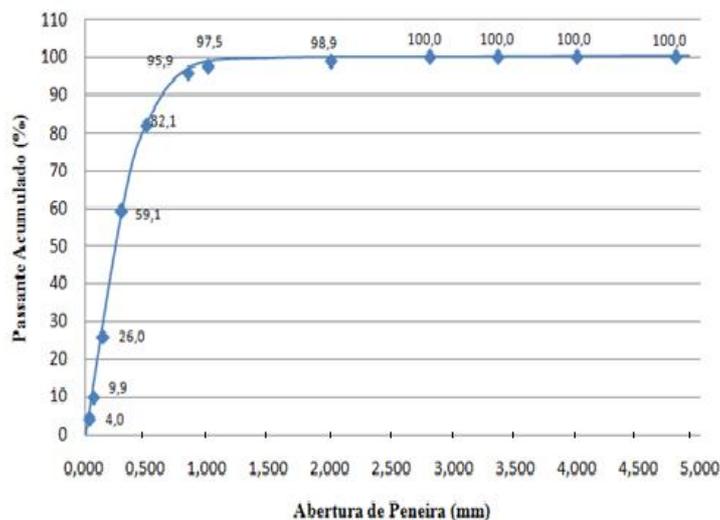


Figura 5.10 - Distribuição granulométrica do calcinado de osso.

A distribuição granulométrica mostra que o diâmetro  $d_{50}$  verificado é correspondente a  $259\mu\text{m}$ . De acordo com as especificações do MAPA (2007), o calcinado pode ser classificado como fertilizante em pó, como mostrado pela tabela III.3 na seção 3.2.1. Sendo assim, o calcinado é composto por partículas de tamanho adequado para fertilizante de baixa solubilidade de fósforo em água, como verificada pela análise de por espectrofotometria de ultravioleta.

Segundo MAPA (2007), o calcinado de osso bovino não apresenta especificação exigida, como mostrado pela tabela III.6 da seção 3.10. No entanto, atende à exigência do fosfatado natural, a qual exige a seguinte granulometria: passante acumulado correspondente a 85% em peneira de 0,075mm.

#### 5.1.10. Picnometria

A técnica de picnometria de hélio foi utilizada para determinar a massa específica do calcinado de osso bovino. As medidas foram realizadas em duplicata e a densidade média obtida foi de  $3,103\text{g/cm}^3$ . Esse valor determinado para a densidade do calcinado de osso bovino é bem próximo do valor da densidade teórica da hidroxiapatita,  $3,156\text{g/cm}^3$  (ROSA ET AL, 2000).

### 5.1.11. Área Superficial Específica e Porosidade (BET)

A área superficial foi determinada pelo método de BET, a partir da regressão linear multipontos e monoponto da equação que descreve o modelo. O valor apresentado para área superficial de multipontos corresponde a  $7,302 \text{ m}^2/\text{g}$  e de monoponto a  $7,225 \text{ m}^2/\text{g}$ , apresentando os erros correspondentes a 0,1. Os resultados apresentam boa concordância com apenas 1% de variação entre os métodos aplicados.

Como a amostra apresenta 97% das partículas com granulometria inferior a 1 mm, sendo coerente atribuir a alta área superficial à porosidade das partículas.

Os diâmetros dos poros variaram entre 3,19 a 81,34nm, o que permite classificar os mesmos como mesoporos. Além disso, foi determinado o diâmetro médio dos poros cujo valor é 12nm, assim como o volume total dos poros,  $0,022 \text{ cm}^3/\text{g}$ , o que permite notar que o volume total de mesoporos é relativamente pequeno.

A distribuição de tamanhos de poros do calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção ( $77^\circ\text{K}$ ) e os dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no calcinado de osso bovino ( $77^\circ\text{K}$ ) são apresentados pelas figuras 9.3 e 9.4 respectivamente no anexo.

## 5.2. Síntese do Fertilizante

### 5.2.1. Avaliação Preliminar do Tempo

Os testes realizados mostraram a estabilização da reação de solubilização do calcinado de osso bovino a partir de 1 hora, desconsiderando a reação no tempo zero, apresentando um valor significativo de 76,72% de extração de fósforo, como apresentado pela figura 5.11 (com os valores dos erros experimentais especificados e representados pelas barras). Os valores dos testes estão apresentados pela tabela IX.2 (Anexo).

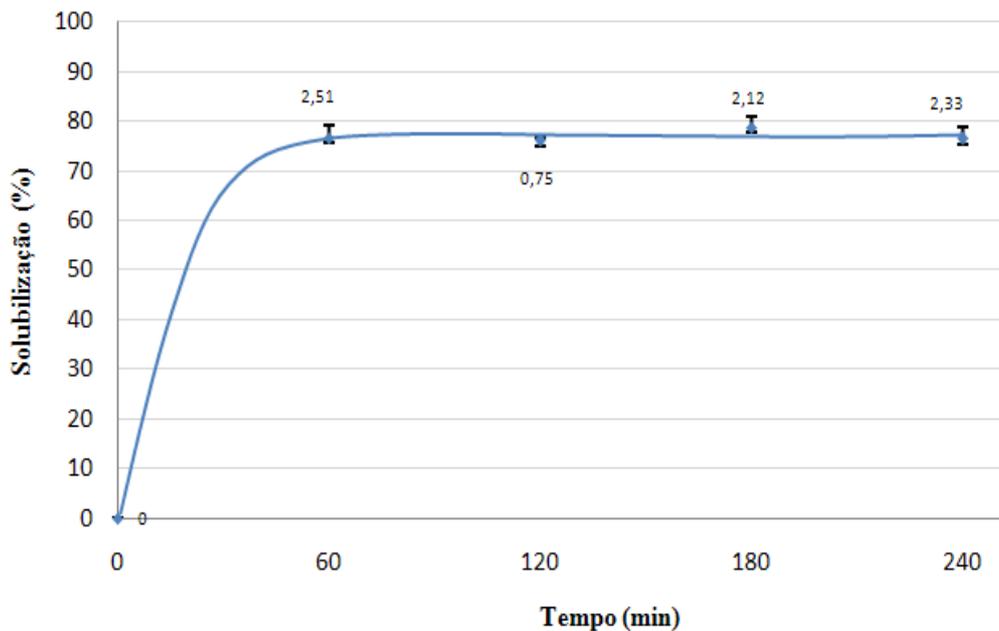


Figura 5.11 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico no intervalo de 4 horas.

De acordo com os resultados obtidos, foi verificada a necessidade de estudar o intervalo de 1 hora, o qual foi avaliado junto com a granulometria do material.

### 5.2.2. Avaliação do Tempo e da Granulometria

A avaliação do tempo e da granulometria seguiu o planejamento mostrado na seção 4.5.3, analisando-se a granulometria em três faixas correspondentes de tamanho de

partículas menor que 0,150 mm (A), entre 0,150 e 0,300 mm (B) e maior que 0,300 mm (C) e o tempo variando de 0 a 60 minutos, considerando o tempo zero de agitação. Os resultados são mostrados pelas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 (com os valores dos erros experimentais especificados). Os valores dos testes estão apresentados pela tabela IX.3 (Anexo).

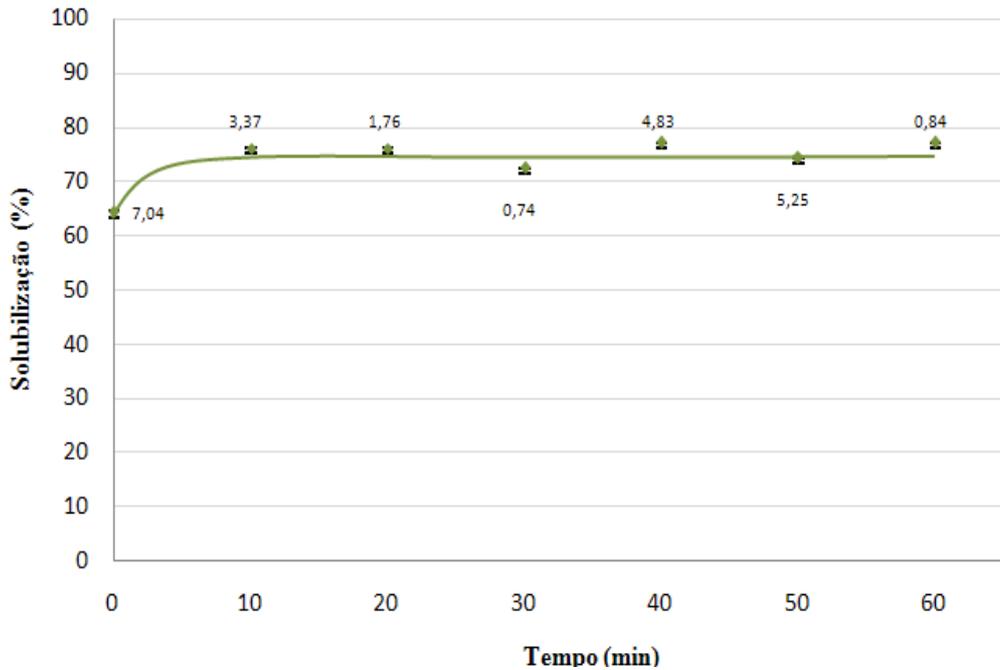


Figura 5.12 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria menor que 0,150mm.

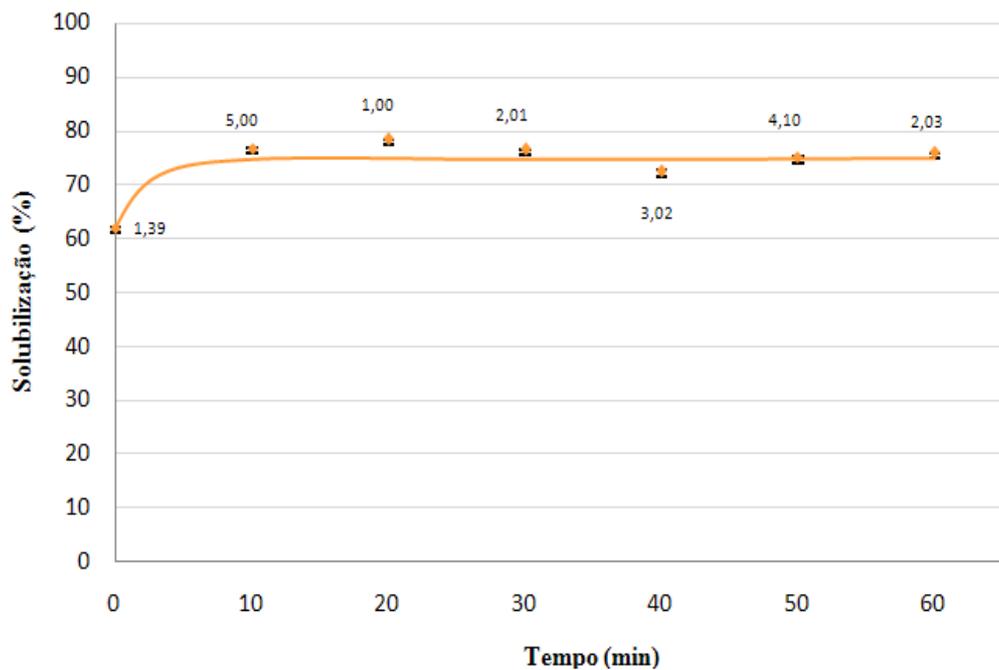


Figura 5.13 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria entre 0,150 e 0,300 mm.

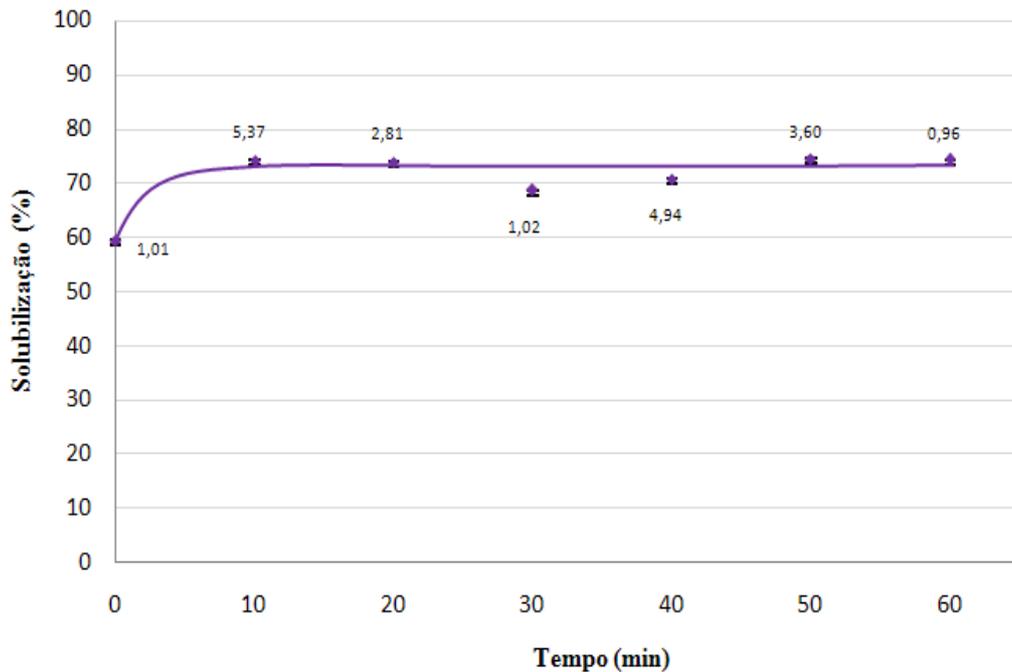


Figura 5.14 - Solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico, granulometria maior que 0,300 mm.

De acordo com os resultados apresentados em cada gráfico de solubilização de fósforo do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico referente a cada faixa granulométrica, foi possível verificar que ocorre a estabilização da reação a partir de 10 minutos. Isso mostra a rapidez da reação, o que pode ser associado ao alto teor de fosfato na amostra e à utilização do reagente concentrado submetido ao sistema de agitação.

No início da reação, tempo zero, os teores de solubilização do fósforo apresentados foram muito próximos, correspondendo aos seguintes valores para as faixas granulométricas A, B e C respectivamente: 64,32; 61,98; e 59,42 %, visto que o resultado apresentado para a granulometria A apresentou erro significativo. Sendo assim, observa-se que a granulometria do calcinado não influencia a reação de solubilização, considerando o intervalo avaliado.

Por outro lado, as curvas de solubilização se estabilizam a partir de 10 minutos, com teores de fósforo solubilizado em torno de 75% para as três faixas de tamanho de partículas avaliadas, evidenciando-se que as partículas presentes em cada faixa apresentam comportamento semelhante a partir deste instante.

Sendo assim, o tamanho das partículas não apresenta efeito na reação e, a partir de 10 minutos, não foram observados efeitos sobre a extensão da reação. Além disso, a reação de solubilização apresentou valor de estabilização surpreendentemente elevado (75%) para um tempo curto, visto que, este mesmo resultado só foi alcançado para um sistema de polpa com 30% sob a agitação a 900RPM a 75°C a partir de 30 minutos, de acordo com o estudo de SANTOS e ROCHA (2009).

Portanto, foi realizado o estudo da solubilização do calcinado de osso bovino no mesmo período de tempo, sem ser submetido à separação das partículas por tamanho.

### 5.2.3. Avaliação Final do Tempo com Calcinado

Finalmente, foi realizada a solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico e os resultados são mostrados pela figura 5.15 e apresentados pela tabela IX.4 no anexo I.

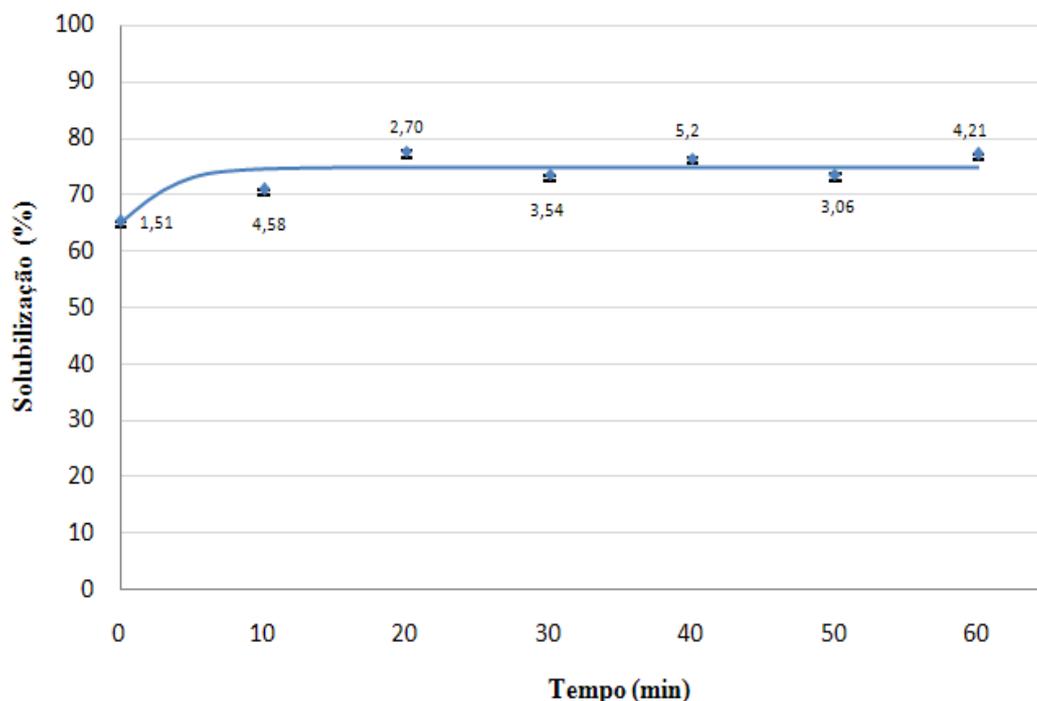


Figura 5.15 - Solubilização do calcinado de osso bovino no intervalo de 1 hora.

De acordo com os resultados apresentados pela figura 5.15, o valor inicial da solubilização do fósforo corresponde a 65,17%, o qual se estabiliza a partir de 10 minutos com uma solubilização de aproximadamente 75%, confirmando que a granulometria não influencia a extensão da reação a partir do tempo de 10 minutos.

Portanto, o fertilizante de osso bovino parcialmente acidulado final apresenta tempo de processamento correspondente a 10 minutos, após a adição do ácido ao material de maneira homogênea e dinâmica, quando o sistema é submetido a um sistema de agitação rotativa a 95RPM, apresentando um teor de aproximadamente 75% p/p de fósforo solúvel em água.

Em seguida, esse produto foi submetido à caracterização química, física, mineralógica e físico-química.

### **5.3. Caracterização do Fertilizante**

O calcinado acidulado resultante do processamento de 10 minutos foi o fertilizante submetido às análises para a caracterização de acordo com os parâmetros químicos, físicos e físico-químicos estabelecidos pelo MAPA (2007). Além disso, foi realizada a área superficial, BET e Microscopia Eletrônica de Varredura para estudar a estrutura do material.

#### **5.3.1. Espectrofotometria de ultravioleta visível**

O calcinado acidulado resultante do processamento de 10 minutos foi o fertilizante submetido à espectrofotometria de ultravioleta visível para identificação do teor de fósforo total na amostra e o resultado obtido foi 32,25% p/p de  $P_2O_5$ , o qual diminuiu em relação ao teor apresentado do calcinado de osso bovino (37,41%) devido à adição do ácido sulfúrico.

Esta técnica foi aplicada para verificação da solubilidade do fósforo presente no calcinado de osso bovino em água e o resultado foi correspondente a 75,26% de  $P_2O_5$ .

Dentre os fertilizantes de alta solubilidade, o calcinado acidulado pode ser comparado ao superfosfato simples, a princípio, visto que seu teor de fósforo total e solúvel em água são superiores ao mínimo exigido pelo MAPA (2007), correspondente a 18 e 15 % p/p de  $P_2O_5$ .

Considerando que se trata de um novo fertilizante, não há parâmetros de exigência definidos e, assim, o calcinado acidulado foi submetido às análises dos mesmos parâmetros exigidos para o superfosfato, como análise de fósforo solúvel em CNA e água (não apresenta teor mínimo definido, porém, esse parâmetro deve ser informado) O teor resultante foi de 15,50%  $P_2O_5$ , valor elevado.

Além disso, foi realizada a análise de solubilidade do fósforo solúvel em ácido cítrico, que resultou em 85,83% p/p, a fim de comparar todas as propriedades físico-químicas do calcinado acidulado (fertilizante produzido) em relação ao calcinado de osso, como apresentado pela tabela V.4.

Tabela. V.4 – Comparação entre as características físico-químicas do calcinado acidulado e o calcinado.

Solubilidade	Calcinado (% p/p)	Calcinado Acidulado (% p/p)
H <sub>2</sub> O	0,70	75,26
CNA+H <sub>2</sub> O	7,53	15,50
Ácido Cítrico	72,68	85,83

De acordo com os valores apresentados na tabela V.4, foi possível aumentar os teores de todas as propriedades físico-químicas, o que evidencia o potencial do calcinado acidulado como fertilizante fosfatado de alta solubilidade.

### 5.3.2. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica foi realizada para determinação de enxofre total no calcinado acidulado de osso bovino, sendo que o valor obtido foi de 12,14% p/p, valor coerente, sendo que o teor de enxofre para um sistema fechado equivale a 13,39%. Essa perda de

enxofre pode ser associada à volatilização do mesmo, visualmente notória devido a liberação de gases.

Além disso, o teor de enxofre total apresentado pelo fertilizante produzido é superior ao mínimo exigido para o superfosfato simples (8%).

### 5.3.3. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica foi realizada para determinação da concentração do macronutriente secundário cálcio, a qual corresponde a 25,36 % de cálcio total.

O resultado quantitativo do cálcio total obtido por meio da espectroscopia de absorção atômica confirma a adequação do calcinado de osso acidulado a todos os parâmetros requeridos para o superfosfato simples pelo MAPA (2007), conforme mostrado pela tabela V.5.

Tabela V.5 - Parâmetros do calcinado acidulado em comparado aos teores mínimos exigidos para o superfosfato triplo

FERTILIZANTE	GARANTIA MÍNIMA (% p/p)				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em água	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> solúvel em CNA e água
Calcinado Acidulado	32,25	25,36	12,14	75,26	15,50
Superfosfato simples	18,00	16,00	8,00	15,00	-

### 5.3.4. Análise Granulométrica

A análise granulométrica do calcinado de osso bovino acidulado foi realizada por peneiramento convencional, utilizando peneiras de abertura entre 38 e 4800µm. A curva de distribuição de tamanho de partículas é apresentada na figura 5.16 e especificados na tabela IX.5 no anexo.

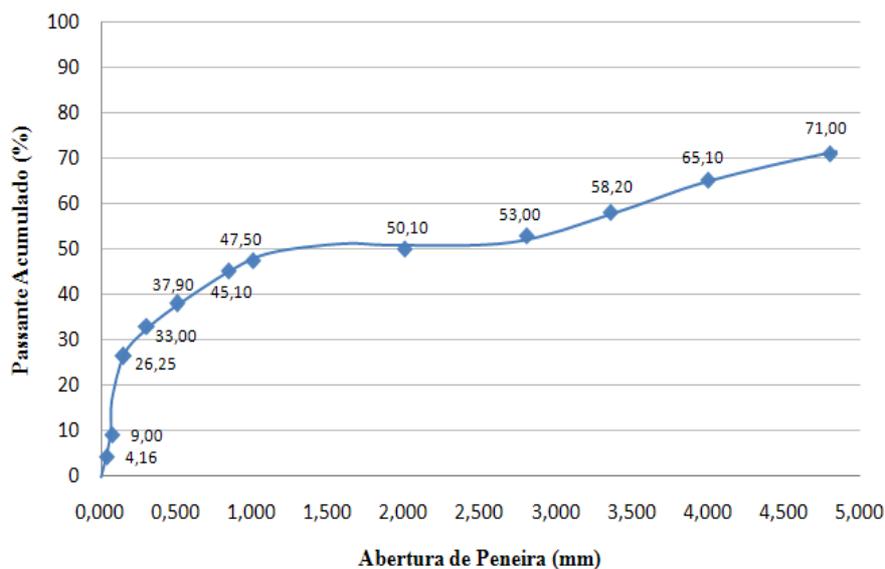


Figura 5.16 - Distribuição granulométrica do calcinado acidulado de osso bovino.

A distribuição granulométrica mostra que o diâmetro  $d_{50}$  verificado é correspondente 1,300 mm e que o calcinado acidulado não se enquadra nas especificações granulométricas dos tipos de natureza física para fertilizantes da alta solubilidade em água (farelado, granulado, mistura granulada ou farelado grosso), apresentando tamanho de partícula diversificado, mas que também não se enquadra nos tipos de fertilizantes de baixa solubilidade, conforme mostrado pela tabela III.4 . No entanto, o material pode ser considerado grosseiro, visto que apenas 37,90% é passante na peneira de abertura de 0,050 mm.

Como a granulometria não é um parâmetro exigido pelo MAPA, o fertilizante atende às especificações.

### 5.3.5. Picnometria

A técnica de picnometria de hélio foi utilizada para determinar a massa específica do fertilizante obtido a partir de calcinado de osso bovino. As medidas foram realizadas em duplicata e a densidade média obtida foi de  $3,100\text{g/cm}^3$  valor considerado correspondente ao da densidade do calcinado de osso bovino  $3,103\text{g/cm}^3$

### **5.3.6. Área Superficial Específica e Porosidade (BET)**

A área superficial foi determinada pelo método de BET, a partir da regressão linear para pontos múltiplos e ponto único da equação que descreve o modelo. O valor apresentado área superficial para multipontos foi de 1,085 m<sup>2</sup>/g e monoponto obteve-se o valor de 1,077m<sup>2</sup>/g, evidenciando uma boa concordância entre os resultados com apenas 0,7% de variação entre os métodos aplicados.

De acordo com os resultados, a área superficial do fertilizante produzido é bem inferior à apresentada pelo calcinado (7,302 m<sup>2</sup>/g para multipontos e 7,225 m<sup>2</sup>/g para monoponto), sendo o fator de diminuição da superfície entre os materiais correspondente a 6,7m<sup>2</sup>/g. Essa mudança na área superficial pode ser associada à formação dos produtos da reação de solubilização do calcinado bovino com ácido sulfúrico sob a matriz do calcinado, que promoveu o fechamento dos poros e, adicionalmente, devido à aglomeração das partículas, como verificado pela análise granulométrica, mostrada pela figura 5.16 da seção 5.3.4. Os diâmetros dos poros variam entre 3,166 a 81,35nm, o que permite classificar os mesmos como mesoporos. Além disso, foi determinado o diâmetro médio dos poros cujo valor é 14,33nm, assim como o volume total dos poros, 0,0039cm<sup>3</sup>/g, o que permite notar que o volume total de mesoporos é relativamente pequeno. Os valores obtidos mostram que a diâmetro médio e o volume total dos poros apresentam valores próximos aos apresentados pelo calcinado (12,00nm e 0,022cm<sup>3</sup>/g respectivamente).

A distribuição de tamanhos de poros do calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção (77°K) e os dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no calcinado de osso bovino (77°K) são apresentados pelas figuras 9.5 e 9.6 respectivamente no Anexo.

### **5.3.7. Microanálise por Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microanálise por espectrometria de raios-X dispersiva em energia (EDS) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na partícula I, na qual

foram analisadas duas áreas. A imagem mostra que a partícula foi parcialmente solubilizada, como apresentado na figura 5.17.

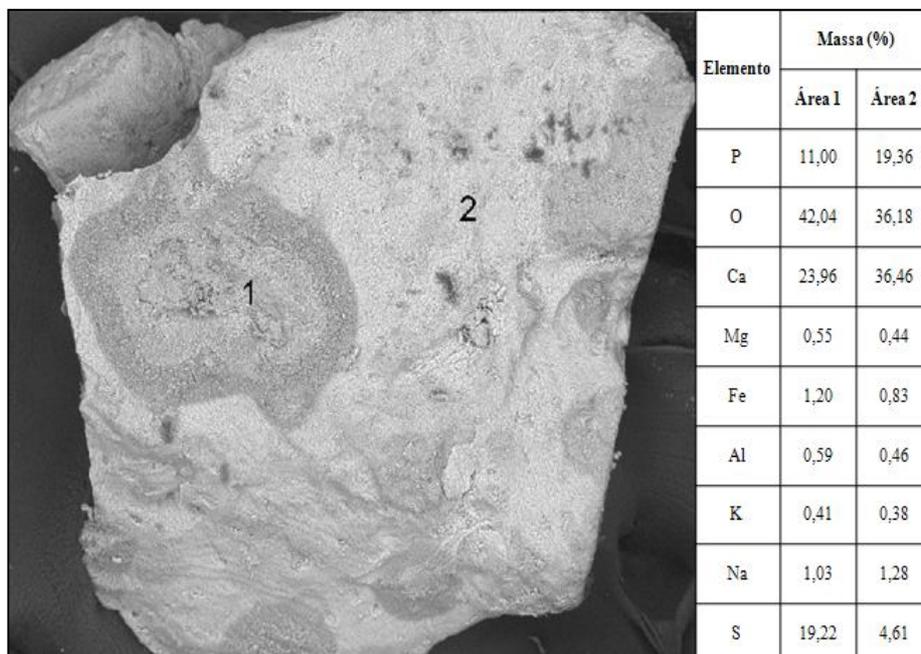


Figura 5.17 - Imagem da Partícula I de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes.

De acordo com os teores apresentados em cada área, foi possível confirmar que o produto da acidulação apresenta coloração mais escura, visto que a área 1 (19,22% p/p) apresenta teor de enxofre bem maior que o da área 2 (4,61% p/p). Além disso, foi possível verificar que a concentração dos componentes diminuiu na área 1 em relação à área 2, visto que houve adição de ácido.

Adicionalmente, a redução de área superficial do produto da reação entre o calcinado e o ácido sulfúrico foi evidenciada pela observação das imagens dos produtos obtidos, as quais evidenciam que houve a formação de um sólido fino sobre a superfície das partículas, como mostrado pelas figuras 5.18. e 5.19.

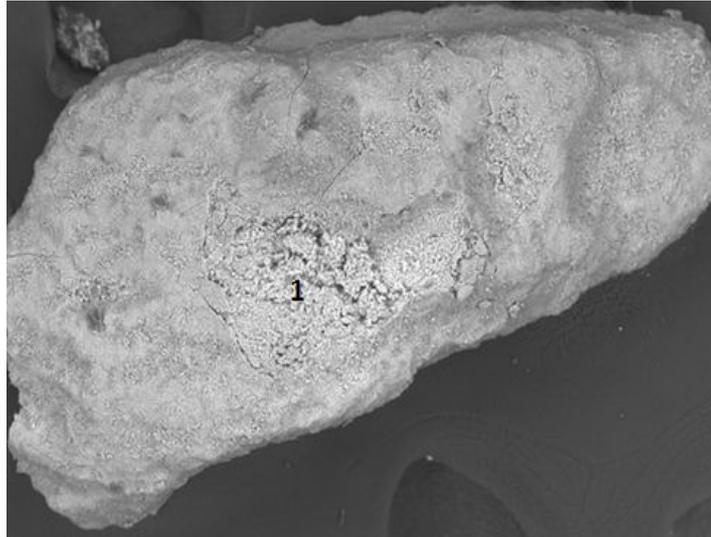


Figura 5.18 - Imagem da Partícula I de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes.

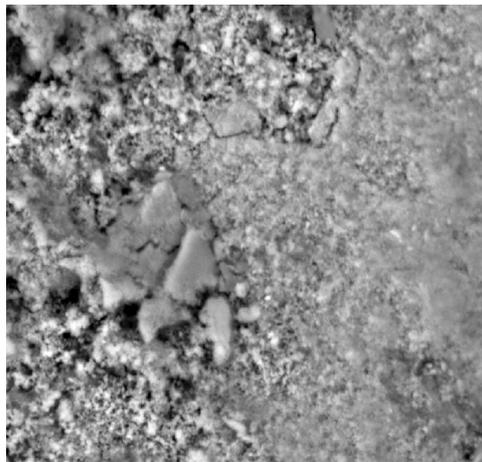


Figura 5.19 - Imagem Área 1 da Partícula II de calcinado de osso bovino parcialmente solubilizada por ácido sulfúrico, na tensão de 15kV e aumento de 400 vezes.

## 6. CONCLUSÃO

Primeiramente, foi verificado que o calcinado de osso bovino é composto majoritariamente pela hidroxiapatita com tamanho e forma de partículas diferenciadas, o que o caracteriza como um mineral sintético de elevada pureza. Além disso, este material apresenta grande potencial de aplicabilidade como fertilizante fosfatado de liberação lenta por apresentar características químicas, físicas e físico-químicas adequadas aos padrões estabelecidos pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Ambiental (MAPA).

O estudo do processo de solubilização do fósforo presente no calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico pode ser considerado um processo com potencial de aplicabilidade industrial, visto que é realizado em apenas duas etapas (mistura e granulação) e o rendimento da reação corresponde a 75,24% num intervalo de 10 minutos. Além disso, as etapas são realizadas sem a adição de água, o que evita a necessidade de uma etapa adicional de secagem.

Finalmente, foi confirmado que o fertilizante obtido pode ser equiparado ao superfosfato triplo, por se enquadrar nas características químicas, físicas e físico-químicas estabelecidas pelos padrões do MAPA. A granulometria se apresentou indefinida de acordo com a classificação padrão, no entanto, não há exigência sobre o tamanho das partículas pelo MAPA para fertilizantes de alta solubilidade, como o superfosfato simples.

É necessário destacar que o presente trabalho possibilitou reconhecer o calcinado de osso bovino e o calcinado acidulado de osso bovino como fertilizantes alternativos para o desenvolvimento de culturas agrárias. Além disso, os dois fertilizantes estudados podem ser utilizados em conjunto, visto que viabilizam a dosagem de fósforo de acordo à necessidade da cultura, permitindo a elaboração de um fertilizante parcialmente solúvel.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como a granulometria do fertilizante obtido mostrou-se indefinida para classificação, é de grande interesse o estudo de processos de granulação para a obtenção de um produto mais homogêneo, o que padroniza o comportamento do fertilizante no solo, além de beneficiar o manejo agrícola. Uma técnica que deve ser considerada é o sistema de agitação com peneiras. Em testes preliminares, o fertilizante se aglomerou - o que pode ser associado à baixa umidade e ao ácido presente na amostra após a etapa de mistura - além de já ser realizada a classificação conjuntamente.

Além disso, é de grande relevância a avaliação de desempenho e estabelecimento de dosagem ótima deste fertilizante em culturas agrícolas, e também comparar o comportamento do mesmo no solo e em relação a outros produtos já existentes no mercado, como o superfosfato simples.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-EISHAH, S.I.; ABU-JABAL, N.M. **Parametric study on the production of phosphoric acid by the dihydrate process.** Chemical Engineering Journal, n.81, 2001.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações.** Boletim Técnico n. 3. ANDA Associação Nacional para Difusão de Adubos. 1998. p. 7 - 23.

ANDA – Associação Nacional de Difusão de Adubos. **Principais indicadores do setor de fertilizantes.** Disponível em <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 10/01/2012.

ANDA – Associação Nacional de Difusão de Adubos. **Evolução do consumo aparente de fertilizantes fosfatados no Brasil.** Disponível em <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 10/01/2012.

ARAÚJO, R. V. V.; SOBRAL, L. G. S.; SANTOS, R. L. C. **Produção de fosfato no brasil:** complexo de mineração de tapira / fosfertil. En: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., 2002, Recife, Pernambuco. Anais do XIX ENTMMME.

BRASIL, Lei 6894, de 16 de dezembro de 1980. **Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura, e dá outras providências.** Diário Oficial da União (da República Federativa do Brasil). Seção 1, p. 25289.

CHIEN S.H. **IFDC's Evaluation of Modified Phosphate Rock Products.** Soil Scientist - Soil Chemistry, International Fertilizer Development Center (IFDC), Alabama, U.S.A. 2001.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas.** Santa Maria, 2003. Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia - PPGA, Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

GOLDEN, D.C. Partially acidulated reactive phosphate rock fertilizer and its reactions in soil. *Challenges. Fertilizer Society. Fertilizer Research. York*, n. 396, p. 281-293. 1991.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estatística da Produção Pecuária**. Indicadores IBGE. Setembro, 2011. p. 5. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=1789&id\\_pagina=1](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1789&id_pagina=1)>. Acesso em: 10/01/2012.

IFDC – International Fertilizer Development Center; **Sulfuric acid based partially acidulated phosphate rock - its production, cost, and use**. Technical Bulletin, Alabama U.S.A, 1986.

INDUSTRIAL CHEMISTRY. In: **Ullmann's Encyclopedia**. 7. ed. Wiley-VCH, 2004.

KULAIIF, Y. **A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. SED - Série Estudos e Documentos, n. 42. Rio. P. 19-22 de Janeiro, 1999. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM\\_SED\\_43.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_SED_43.pdf)>. Acesso em: 29/07/ 2010.

LAPIDO-LOUREIRO F.E.V.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. *Agrominerais – Fosfato*. Cetem, 2008. 2. ed. cap. 7, p. 149 - 166: **Rochas e Minerais Industriais**.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E.V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Cetem, 2009.

MACHADO, L.O. **Adubação fosfatada**. Apostila. UFU. 2001. Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Monitor%20Leonardo%20-%20Apostila%20Adub.%20Fosfatada%2001.pdf>. Acesso em: 05/11/2010.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Fertilizantes**. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/vegetal/fertilizantes>>. Acesso em: 06/10/2010.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 05, de 01 de março de 2007. Aprova as definições e normas.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 10, de 28 de outubro de 2004. **Aprova as disposições sobre a classificação e os registros de estabelecimentos e produtos, as exigências e critérios para embalagem, rotulagem, propaganda e para prestação de serviço.** Diário Oficial da União (da República Federativa do Brasil). Seção 1, p. 12.

MELAMED, R., GASPAR, J. C., MIEKELEY, N. **Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais.** Série de estudos e documentos SED-72. CETEM. 2007. p. 10-11.

MIYAHARA, R.Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S.M. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelanas de ossos - bone china. **Cerâmica.** São Paulo. n. 53, p. 234-239. 2007.

MME - Ministério de Minas e Energia. SGM - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. **Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM – 2030).** 2010. p.48-50.

OOI, C. Y., Hamdi, M., Ramesh, S. **Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone.** *Ceramics International*, v. 33, p. 1171–1177. 2007.

ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T.; **Effect of surfactants on calcium sulfate in phosphoric acid solutions.** *Minerals and Metallurgical Processing*. 1995.

RODELLA, A. A.; ALCARDE J. C., 2010. **Requisitos de qualidade física e química de fertilizantes minerais.** Departamento de Ciências Exatas. USP. Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Qualidade%20Fertilizantes%20-%20Rodella%2003.pdf>. Acesso em: 18/11/2010.

ROSA, A.L. SHAREEF, M.Y. NOORT, R. V; **Efeito das condições de preparação e sinterização sobre a porosidade da hidroxiapatita.** Pesquisa Odontológica Brasileira, vol.14, n.3, 2000.

SANTOS, C.M.F., ROCHA, S.D.F.; **Obtenção de Ácido Fosfórico de Alta Pureza a partir de Carvão Ativado de Ossos Bovinos,** Relatório de Iniciação Científica, 2009.

SECKLER, M.M. **Modelagem matemática de um reator em batelada para produção de ácido fosfórico via úmida.** São Carlos, 1989. p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - PPGEQ , Universidade Federal de São Carlos, 1989.

SENGIK, E. S. **Os macronutrientes e os micronutrientes das plantas.** 2005. Disponível em:  
<<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:ZbtqWRHqnekJ:www.dzo.ue m.br/disciplinas/Solos/nutrientes.doc+calcinado+de+osso+fertilizante+solubilidade&cd =10&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acessado em: 26/11/2010.

SOUZA, A. E. **Fosfato - Balanço Mineral Brasileiro,** 2001. p.1-2. Disponível em:  
<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/fosfato.pdf>>. Acessado em: 20/11/2010.

VALADÃO, G. E. S. ; MONTENEGRO, L.C.M. ; GALERY, R. **Introdução ao Tratamento de Minérios.** 1 ed. Belo Horizonte.UFMG, v. 1, 2007

VALE - FERTILIZANTES. **Produtos.** 2010. Disponível em:  
<<http://www.fosfertil.com.br/www/afosfertil/produtos.asp>>. Acessado em: 02/12/2010.

## 9. ANEXO

### 9.1. Caracterização do Calcinado

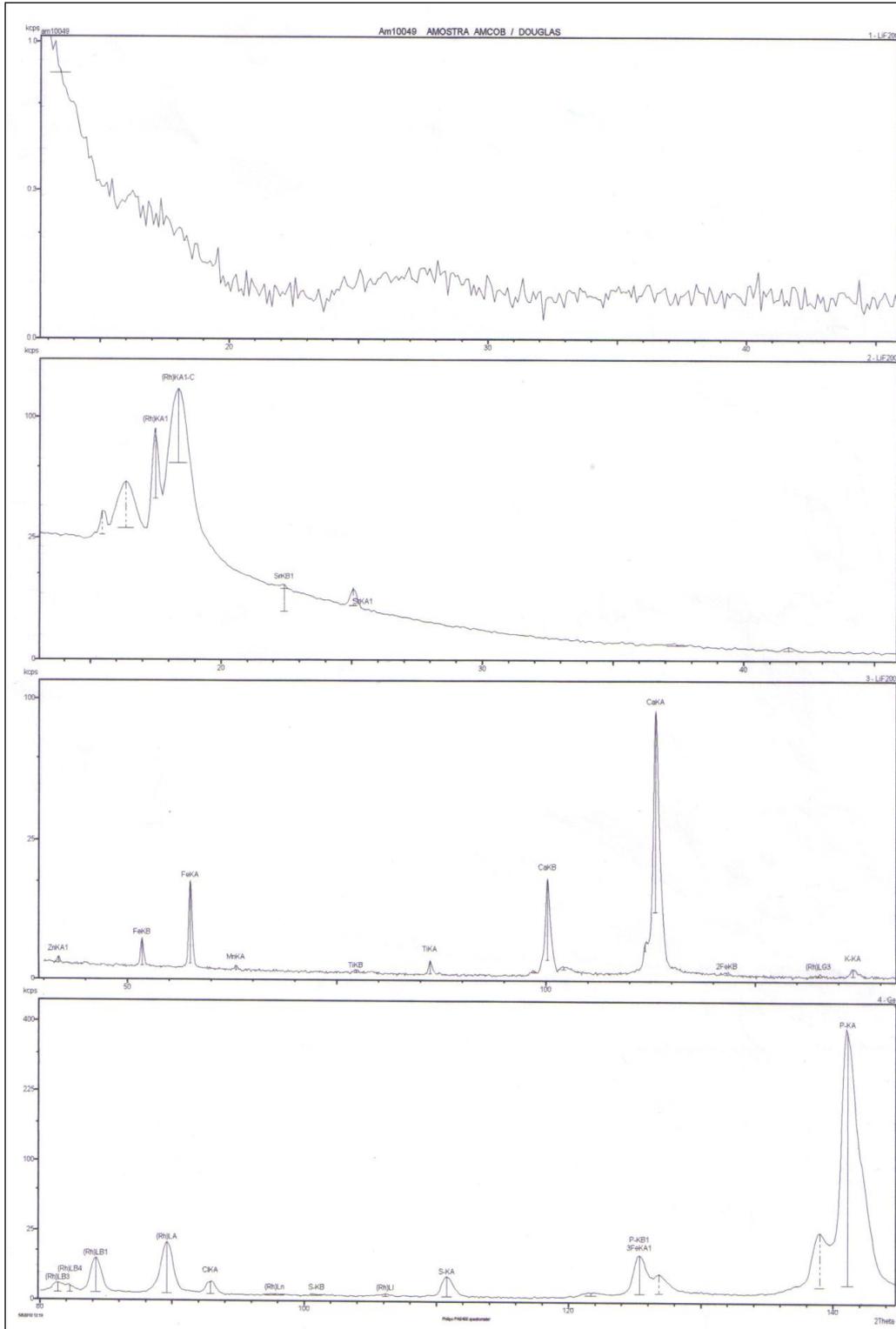


Figura 9.1 – Primeira parte do espectro de fluorescência de raios-X do calcinado de osso bovino.



Tabela IX.1 - Resultado da análise granulométrica do calcinado de osso bovino

Abertura da peneira (mm)	Passante Acumulada (%)
4,800	100,0
4,000	100,0
3,360	100,0
2,800	100,0
2,000	98,9
1,000	97,5
0,840	95,9
0,500	82,1
0,300	59,1
0,150	26,0
0,075	9,9
0,038	4,0
-0,038	0,0

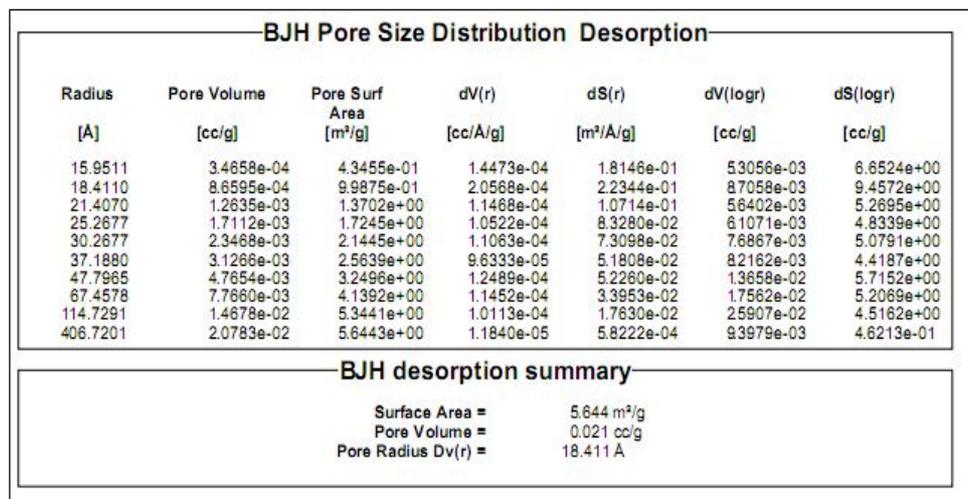


Figura 9.3 - Distribuição de tamanhos de poros do calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção, a 77°K.

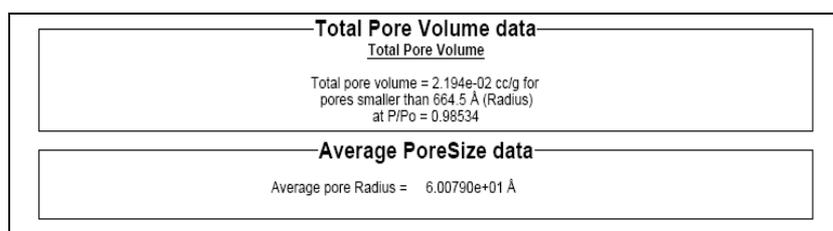


Figura 9.4 - Dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no calcinado de osso bovino, a 77°K.

## 9.2. Síntese do Fertilizante

Tabela IX.2 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico:  
avaliação do tempo inicial 4,0 horas.

Tempo (min)	Fósforo Solubilizado (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
0	0,00	0,00	0,00
60	76,72	0,72	0,94
120	76,16	0,21	0,28
180	78,70	0,62	0,79
240	76,48	0,67	0,88

Tabela IX.3 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico:  
avaliação do tempo e da granulometria

Granulometria	Tempo (min)	Fósforo Solubilizado (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
< 0,150mm	0	64,32	4,53	7,04
	10	76,1	2,57	3,37
	20	76,1	1,34	1,76
	30	72,5	0,54	0,74
	40	77,19	3,73	4,83
	50	74,35	3,91	5,25
	60	77,14	0,64	0,84
0,150 a 0,300mm	0	61,98	0,86	1,39
	10	76,76	2,57	3,35
	20	78,37	1,34	1,71
	30	76,48	0,54	0,7
	40	72,5	3,73	5,14
	50	75,06	3,91	5,2
	60	75,86	0,64	0,85
> 0,300mm	0	59,42	0,6	1,01
	10	74,25	3,98	5,37
	20	73,88	2,08	2,81
	30	68,62	0,7	1,01
	40	70,75	3,49	4,94
	50	74,54	2,68	3,6
	60	74,35	0,71	0,96

Tabela IX.4 - Testes de solubilização do calcinado de osso bovino com ácido sulfúrico:  
avaliação do tempo 1,0 hora.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Fósforo Solubilizado (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Erro (%)</b>
0	65,17	0,99	1,51
10	70,90	2,57	3,62
20	77,62	1,34	1,73
30	73,46	0,54	0,73
40	76,45	3,73	4,88
50	73,51	3,91	5,31
60	77,11	0,64	0,84

### 9.3. Caracterização do Fertilizante

Tabela IX.5 - Resultado da análise granulométrica do fertilizante de calcinado de osso bovino.

Abertura da peneira (mm)	Passante Acumulada (%)
4,800	71
4,000	65
3,360	58
2,800	53
2,000	50
1,000	47
0,840	45
0,500	38
0,300	33
0,150	26
0,075	9
0,038	4
-0,038	1

**BJH Pore Size Distribution Desorption**

Diameter [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m <sup>2</sup> /g]	dV(d) [cc/Å/g]	dS(d) [m <sup>2</sup> /Å/g]	dV(logd) [cc/g]	dS(logd) [cc/g]
31.6636	3.1900e-06	4.0298e-03	8.7361e-07	1.1036e-03	6.3623e-05	8.0373e-02
36.6593	3.8977e-05	4.3078e-02	5.6446e-06	6.1590e-03	4.7528e-04	5.1859e-01
42.9757	5.6289e-05	5.9191e-02	2.7511e-06	2.5606e-03	2.7175e-04	2.5293e-01
49.6176	7.7993e-05	7.6688e-02	3.1045e-06	2.5028e-03	3.5410e-04	2.8547e-01
59.6736	1.3352e-04	1.1391e-01	4.2322e-06	2.8389e-03	5.7917e-04	3.8822e-01
72.9182	2.0110e-04	1.5098e-01	5.0550e-06	2.7730e-03	8.4635e-04	4.6427e-01
93.5751	4.0941e-04	2.4002e-01	7.4540e-06	3.1883e-03	1.5941e-03	6.8140e-01
129.3219	8.3365e-04	3.7125e-01	9.7422e-06	3.0133e-03	2.8734e-03	8.8874e-01
226.2898	2.2258e-03	6.1732e-01	9.2568e-06	1.6363e-03	4.6402e-03	8.2022e-01
813.5290	3.6694e-03	6.8831e-01	1.4097e-06	6.9313e-05	2.2447e-03	1.1037e-01

Figura 9.5 - Distribuição de tamanhos de poros do fertilizante solúvel de calcinado de osso bovino, obtida pelo modelo de BJH aplicado à isoterma de dessorção a 77°K.

<b>Volume/Area summary</b>	
<b>Surface Area Data</b>	
MultiPoint BET.....	1.085e+00 m <sup>2</sup> /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	6.883e-01 m <sup>2</sup> /g
DH method cumulative desorption surface area.....	6.997e-01 m <sup>2</sup> /g
NLDFT cumulative surface area.....	9.242e-01 m <sup>2</sup> /g
<b>Pore Volume Data</b>	
Total pore volume for pores with Diameter less than 1325.57 Å at P/Po = 0.985297.....	
	3.887e-03 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.680e-03 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.598e-03 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	4.962e-04 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	5.010e-04 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	2.341e-03 cc/g
<b>Pore Size Data</b>	
Average pore Diameter.....	1.433e+02 Å
BJH method desorption pore Diameter (Mode Dv(d)).....	1.293e+02 Å
DH method desorption pore Diameter (Mode Dv(d)).....	1.293e+02 Å
HK method pore Diameter (Mode).....	3.675e+00 Å
SF method pore Diameter (Mode).....	4.523e+00 Å
NLDFT pore Diameter (Mode).....	1.410e+01 Å

Figura 9.6 - Dados da porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio no fertilizante solúvel de calcinado de osso bovino a 77°K.