



Aumento da reatividade de fosfatos naturais utilizando resíduo ácido e especiação de P por técnicas espectroscópicas avançadas baseadas em luz síncrotron ⁽¹⁾

Leonardus Vergütz⁽²⁾; Wedisson Oliveira Santos⁽³⁾; Edson Marcio Mattiello⁽²⁾; Dean Hesterberg⁽⁴⁾; Matheus Barreto Sampaio⁽⁵⁾; Luiz Francisco da Silva Souza Filho⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES, projeto A105/2013.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos; Universidade Federal de Viçosa (UFV); Viçosa, Minas Gerais; leonardus.vergutz@ufv.br; ⁽³⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas da UFV; ⁽⁴⁾ Professor do Department of Soil Science; North Carolina State University, Raleigh, NC, USA; ⁽⁵⁾ Mestrando em Solos e Nutrição de Plantas da UFV; ⁽⁶⁾ Pós-Doutorando do Departamento de Solos da UFV.

RESUMO: Fertilizantes fosfatados são produzidos a partir da acidificação de fosfatos naturais. Dessa maneira, a produção de adubos fosfatados de maior reatividade representa alternativa para o uso de resíduos ácidos. O objetivo desse trabalho foi buscar uma rota alternativa para produção de fertilizante fosfatado utilizando resíduo ácido (RA) proveniente da extração de Ta e Nb. Para tanto, amostras de rochas fosfáticas (RF) de Araxá (MG), Patos de Minas (MG) e Bayóvar (Chile) foram colocadas para reagir com diferentes concentrações do RA. Nas RF e nos produtos das reações destas com RA foram determinados os teores de P solúvel em água ($P_{\text{água}}$) e em citrato neutro de amônio (P_{NAC}). Também foram investigadas transformações mineralógicas (DRX) e especiação do P por meio de análise XANES (P K-XANES). Como resultado, tivemos o aumento da reatividade das RF com o aumento da concentração do RA. Isso indica maiores teores de $P_{\text{água}}$ e P_{CNA} . A DRX relevou o desaparecimento de picos das apatitas e formação de gipsita e, ou anidrita com o aumento da concentração do RA. Os resultados da análise de XANES foram consistentes com os teores solúveis de P e DRX. Alterações de determinadas características do espectro de XANES são resultado da conversão da apatita em minerais fosfatados mais solúveis. A análise de *Linear Combination Fitting* (LCF) sugeriu a formação de beta fosfato tricálcico, fosfato octacálcico, fosfato dicálcico, fosfato monocálcico e fosfato de ferro (III) amorfo. Fosfatos de ferro (III) amorfo foram formados e intensificados com o aumento da concentração do RA. O uso de RA foi eficiente para aumentar a reatividade das rochas fosfáticas.

Termos de indexação: Rochas fosfáticas, efluente, XANES, fertilizante.

INTRODUÇÃO

Fertilizantes fosfatados são produzidos a partir de rochas fosfáticas (RF), entretanto a qualidade desses materiais é altamente variável. A reatividade das RF é atribuída às diferentes mineralógicas,

composição química e regimes geológicos em que foram formadas. A escassez de fontes de P de alta qualidade e aspectos regionais de disponibilidade de recursos têm estimulado o interesse científico e econômico no desenvolvimento de novas tecnologias de fertilizantes fosfatados com eficiência aumentada (Cordell et al., 2011).

As apatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2]$ são os minerais fosfatados mais importantes para a indústria de fertilizantes. Além de fatores geológicos, o componente "X" na fórmula estrutural das apatitas e o grau de substituição isomórfica de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} definem a reatividade desses minerais (Lehr & McClellan, 1972; Gremillion & McClellan, 1980; Lehr, 1984).

Como alternativa ao processo convencional de uso de ácidos puros para produção de fertilizantes fosfatados solúveis a partir de apatitas, essa pesquisa se concentra na solubilização de RF com uso de RA provenientes de indústria metalúrgica. O uso do RA poderia diminuir significativamente o custo de produção desses fertilizantes, além de permitir o reuso de um resíduo, diminuindo impactos ambientais negativos relativos ao descarte e tratamento do mesmo.

MATERIAL E MÉTODOS

Rochas Fosfáticas (RF)

Para esse estudo foram utilizadas rochas fosfáticas de Araxá-MG, Patos-MG e de Sechura (Bayóvar-Perú).

Resíduo ácido (RA)

O RA utilizado no experimento foi proveniente da empresa London Scandinavian Metal Brasil S.A (LSM), localizada na cidade de São João Del Rei, MG, Brasil. O RA é resultante de mistura triácida ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{HCl}$) utilizada na extração de Ta e Nb de pegmatitos. Esse processo produz em torno de 17.250 m³ de RA e 12.700 t de lama anualmente, que precisam ser neutralizados e dispostos em aterros especiais, refletindo em elevados custos para empresas e riscos ambientais.

Conforme disposto na **Tabela 1**, o RA possui



elevada acidez e presença de alguns elementos que não permitem seu descarte direto em corpos d'água (CONAMA, 2011). Por outro lado, a acidez do RA associada a presença de altas concentrações de nutrientes como K, Fe, Mn e S o tornam de grande potencial para a solubilização de rochas fosfáticas e enriquecimento do fertilizante obtido com nutrientes.

Tabela 1 - Composição química do RA da London Scandinavian Metal Brasil S.A.

p	pH	Ca	Mg	K	Fe	Zn	Cu	Mn	
1,6	0,0	46	4,7	3438	13595	44	57	1199	
Al	Cr	Ni	Pb	Cd	F ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻
897	59	126	56	11	109	791	18	19	128

Ensaio

Para avaliação da solubilização das RF com o uso do RA utilizou-se um esquema fatorial 3x5: três rochas fosfáticas (Araxá, Patos e Bayóvar) e cinco concentrações do RA (0,0; 12,5; 25,0; 50,0; e 75,0 %, v/v em água). Amostras de 5 g de RF (passadas em peneira de 100 mesh) reagiram com 20 mL de RA em tubos tipo centrífuga a 25 °C por 60 min em mesa agitadora horizontal. Após a reação, o material foi mantido a 80 ± 5 °C por 4 h em capela com exaustão com o objetivo de diminuir ou eliminar o excesso de F. A secagem foi finalizada em béqueres de vidro, a 105 °C, por 72 h, em estufa de ventilação forçada. Após resfriamento, o material foi moído em almofariz de ágata e passado em peneira de 100 mesh.

Caracterização química

Os teores de P solúvel em água (P_{água}) e em citrato neutro de amônio (P_{CNA}) foram determinados utilizando recomendações da instrução normativa nº 28 do ministério da agricultura (Brasil, 2007). Os elementos Cd, Ni, Pb, Cr, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Ca e Mg foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (PerkinElmer, Optima TM 4300DV). Os ânions Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ foram determinados por cromatografia iônica (DX500; Dionex, Sunnyvale-CA).

Difração de raios-X (DRX)

Amostras das RF e produtos das reações com o RA foram moídas e submetidas a análise de DRX utilizando difratômetro PHNalytical, modelo X'PertPRO, empregando-se radiação de CoK α (1,7889 nm) com varredura da amostra na faixa de 4 a 80° 2 θ , com intervalos de 0,02° 2 θ a 1 passo.s⁻¹, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Fósforo K-edge XANES

Amostras das RF antes e após reação com o RA foram inicialmente peletizadas utilizando prensa mecânica com pressão de 200 kg em um eixo de 0,196 cm² por 10 s. Os espectros P K-edge XANES foram coletados da linha de luz *Soft X-ray Spectroscopy* (SXS), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil. Os espectros foram obtidos no módulo de fluorescência entre 2110 e 2445 eV, com o passo de 1,0 eV entre 2110–2143 eV; 0,2 eV entre 2143–2185 eV; 1,0 eV entre 2185–2255 eV; e 5,0 eV entre 2255–2445 eV.

As análises XANES foram realizadas utilizando o programa Athena do pacote IFEFFIT (Ravel e Newville, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da extração de P em água (P_{água}) e em citrato neutro de amônio (P_{CNA}) são apresentados na **Tabela 2**. A reatividade das rochas na ausência do RA (0 %) é baixa, com pouco fósforo sendo extraído por ambos extratores. Entretanto, houve aumento linear positivo (p \leq 0,05) da solubilidade das RF em água e em citrato neutro de amônio com o aumento da concentração do RA (ajustes não mostrados), exceto para o P_{água} de Patos. Considerando a maior concentração do RA (75 %) e a solubilidade natural das RF, houve aumento médio da reatividade dos fosfatos em água e em CNA de 130 e 30 vezes, respectivamente. O maior aumento da reatividade das RF em água é decorrente da baixa solubilidade natural dessas rochas em água em relação ao CNA. As RF brasileiras (Araxá e Patos) são naturalmente menos reativas que o Bayóvar. Essas diferenças de reatividade decorrem das diferentes origens e formações geológicas dessas RF. O fosfato de Araxá é oriundo de depósito ígneo, enquanto o fosfato de Patos, mesmo sendo de depósito sedimentar, possui alto grau de metamorfismo (Loureiro et al., 2004; Oba, 2004; Cruz et al., 2011). Já o fosfato Bayóvar é de origem sedimentar, biogênica, com elevado grau de substituição isomórfica de PO₄³⁻ por CO₃²⁻ (Faria & Guardieiro, 2011).

Assim, os resultados de P_{água} e P_{CNA} mostram que a reatividade dos fosfatos foi aumentada com o uso do RA devido ao aumento de solubilidade desse materiais, tornando-os potencialmente mais eficientes agronomicamente.

Tabela 2 – Percentagem de P₂O₅ solúvel em água (P_{água}) e em citrato neutro de amônio (P_{CNA})

considerando os fosfatos de Araxá, Patos e Bayóvar originais (0 % RA) e produtos da reação com RA nas concentrações 12,5; 25,0; 50,0; e 75,0 % (v/v)

RA (% v/v)	Araxá		Patos		Bayóvar	
	P _{água}	P _{NAC}	P _{água}	P _{NAC}	P _{água}	P _{NAC}
	(‰ w/w)					
0	0,1±0,1	2,3±0,8	0,03±0,0	2,2±1,4	0,03±0,0	2,2±1,4
12,5	3,5±0,2	10,6±2,5	3,5±2,5	10,1±0,3	3,5±2,5	10,1±0,3
25	9,6±0,6	29,1±6,3	28,8±0,7	37,2±1,5	28,8±0,7	37,2±1,5
50	16,4±7,4	36,5±9,1	26,0±6,3	42,2±1,4	26,0±6,3	42,2±1,4
75	25,2±5,9	60,7±7,2	15,8±4,6	45,4±2,3	15,8±4,6	45,4±2,3

Os espectros de DRX apresentados na **Figura 1**, mostram alterações mineralógicas nas RF com o uso de RA. Houve gradativo desaparecimento de picos característicos de apatita e aparecimento de picos de gipsita ou anidrita com o aumento da concentração do RA. Picos de gipsita foram detectados a partir do RA a 12,5 % para todas as RF, sendo que para o fosfato de Patos houve também a detecção de picos de anidrita.

Consistente com os resultados da DRX (**Figura 1**), os espectros de P K-edge XANES apresentados na **Figura 2** mostram que a acidificação das RF promoveu a formação de novas espécies de P. Essas mudanças espectrais indicam mudança do ambiente de coordenação molecular do P. Com o aumento da concentração do RA houve desaparecimento gradativo do ombro espectral na região entre 2154 e 2158 eV (**Figura 2 (b)**), para todas as RF.

Tipicamente, ombros de pós-borda em espectros XANES de P (**Figura 2 (b)**) indicam a presença de P ligado a Ca, com proeminência e forma variando entre diferentes minerais Ca-P. De forma geral, quanto mais intenso for esse ombro menor é a proporção P/Ca do mineral e menor é a sua solubilidade (Beauchemin et al., 2003; Hesterberg et al., 1999; Lombi et al., 2006; Toor et al., 2006). Assim, esse resultados corroboram com o desaparecimento dos picos das apatitas (DRX) e aumento da solubilidade dos fosfatos.

Houve formação e intensificação de ombros de pré-borda entre 2146 e 2150 eV (**Figura 2 (a)**). Essa característica é devida à formação de fosfatos de Fe (III) (Hesterberg et al., 1999; Khare et al., 2007), os quais não foram detectados por DRX. Isso acontece pois a técnica de DRX não é sensível à presença de minerais amorfos.

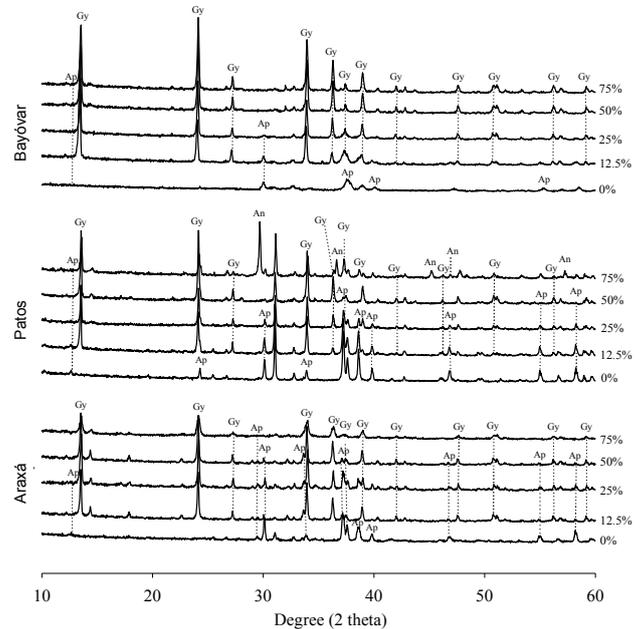


Figura 1 – Espectros de DRX dos fosfatos de Araxá, Patos e Bayóvar (0 % RA) e dos produtos da reação com o resíduo ácido (RA) nas concentrações 12,5; 25,0; 50,0; e 75,0 % (v/v). Gy- Gipsita, An-anidrita, Ap-apatita.

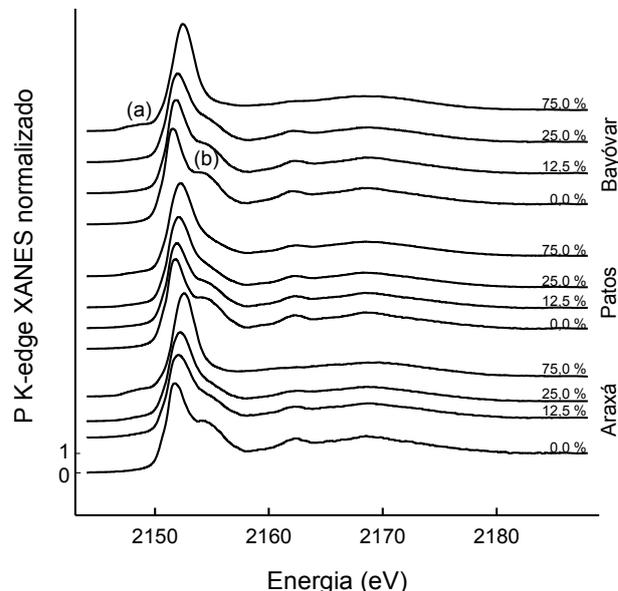


Figura 2 – Espectros P K-edge XANES dos fosfatos de Araxá, Patos e Bayóvar (0 % RA) e produtos da reação com resíduo ácido (RA) nas concentrações 12,5; 25,0; 50,0 e 75,0 % (v/v).

A **Tabela 3** mostra os resultados da análise LCF que apresenta as proporções entre minerais fosfatados considerando o melhor ajuste do modelo (FR). Os resultados do LCF apresentam coerência



com os teores solúveis de P, DRX e XANES.

Para todas as RF, com o aumento da concentração do RA houve diminuição da concentração de apatita nas amostras, sendo que para o fosfato de Araxá e de Bayóvar houve completo desaparecimento desse mineral com o RA a 75 %. Fosfatos mais solúveis que a apatita foram formados aumentando a concentração do RA, como beta fosfato tricálcico, fosfato octacálcico, fosfato dicálcico e fosfato monocálcico.

Com ajuste consistente para todos os fosfatos (baixo FR), a análise LCF indicou a formação de fosfatos de Fe (III) amorfos com o aumento da concentração do efluente, havendo significativa correlação (gráfico não apresentado) entre essas proporções e aumento da solubilidade das RF. A formação de fosfatos de Fe (III) amorfos foi favorecida em condições mais ácidas, chegando a 77 % das formas de P no fosfato de Araxá e maior concentração do RA, 75 % (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados do *Linear Combination Fitting* (LCF) para P K-edge XANES mostrando as proporções de minerais fosfatados provenientes de rochas fosfáticas submetidas a solubilização química utilizando RA

RF	Ap	β _TC	OCP	P_Fe	DCP	MCP	FR [†]
A12,5 %	51±1	26±1		23±1			0,0005
A25 %	44±1			35±1		21±1	0,0004
A75 %		23±1		77±1			0,0011
P12,5 %	65±2		23±2	12±1			0,0011
P25 %	50±1			23±1	27±2		0,0011
P75 %	35±1			36±1	29±2		0,0004
B12,5 %	91±1			9±1			0,0003
B25 %	50±1	20±1		19±1	11±2		0,0003
B75 %				70±1	30±2		0,0016

[†]FR= $\frac{\sum(\text{dados}-\text{ajuste})^2}{\sum(\text{dados})^2}$, é uma medida do ajuste do modelo. Ap= apatita; β _TC= beta fosfato tricálcico; OCP= fosfato octacálcico; P_Fe= fosfato de ferro (III) amorfo; DCP= fosfato dicálcico e MCP= fosfato monocálcico.

CONCLUSÃO

O resíduo ácido é eficiente para aumentar a reatividade das rochas fosfáticas de Araxá, Patos e Bayóvar.

O aumento da solubilidade das RF é consistente com o desaparecimento dos picos das apatitas (DRX) e formação de fosfatos mais solúveis (XANES), como beta fosfato tricálcico, fosfato octacálcico, fosfatos de ferro (III) amorfo, fosfato dicálcico e fosfato monocálcico.

A formação de fosfatos de ferro (XANES) é devido principalmente ao aumento da dissolução de minerais de ferro presentes nos fosfatos com o aumento da concentração do RA.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à LSM Brasil S.A, ao LNLS, e à CAPES (projeto A105/2013), pelo suporte financeiro e logístico.

REFERÊNCIAS

- BEAUCHEMIN, S.; HESTERBERG, D.; CHOU, J.; BEAUCHEMIN, M.; SIMARD, R.R.; SAYERS, D. E. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *J. Environ. Qual.* 32:1809–1819, 2003.
- CORDELL, D.; ROSEMARIN A.; SCHRODER, J. J.; SMIT, A.L. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere* 84:747-758, 2011.
- FARIA, L. C. & GUARDIEIRO, G. A. Adubação fosfatada na cultura da soja., In: *Revista Passarela da Soja*. Fundação Bahia. Luiz E. Magalhães BA, p. 20-21, 2011.
- GREMILLION, L.R. & MCCLELLAN, G. H. Evaluation of phosphatic raw materials. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C. & KAMPRATH, E.J. (eds). *The role of phosphorus in agriculture*. Madison: ASA/CSSA/SSA, p 43-80, 1980.
- HESTERBERG, D.; ZHOU, W.; HUTCHISON, K. J.; BEAUCHEMIN, S.; SAYERS, D. E. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. *J. Sync. Rad.*, 6: 636–638, 1999.
- KHARE, N.; MARTIN, J.D.; HESTERBERG, D. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 71:4405–4415, 2007.
- LEHR, J. R. Impact of phosphate rock quality on fertilizer market uses. *Industry and Mineralogy*, 200:127-153, 1984.
- LEHR, J.R. & MCCLELLAN, G.H. A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application. *Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, TVA*, 1972. 36p. (Bulletin Y-43).
- LOMBI, E.; SCHECKEL, K. G.; ARMSTRONG, R. D.; FORRESTER, S. CUTLER, J. N.; PATERSON, D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: A synchrotron-based investigation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70: 2038–2048, 2006.
- RAVEL, B. & NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Sync. Rad.*, 12:537-541, 2005.
- TOOR, G.S.; PEAK, J.D.; SIMS, J.T. Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. *J. Environ. Qual.* 34:687–697, 2005