

## Fertilizantes de liberação lenta de fósforo, obtidos por ativação mecanoquímica de misturas de caulinita e monohidrogenofosfato de potássio <sup>(1)</sup>.

**Roger Borges** <sup>(2)</sup>; **Fernando Wypych** <sup>(3)</sup>; **Silvio Francisco Brunatto** <sup>(3)</sup>;

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do CNPq, CAPES e Finep.

<sup>(2)</sup> Mestrando; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; 1roger.borges@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal do Paraná.

**RESUMO:** Devido ao alto consumo, a dependência do Brasil de fertilizantes e problemas ambientais causados pelo seu uso indiscriminado, atenção especial tem sido dada ao consumo consciente desses nutrientes. Para evitar desperdícios, fertilizantes de liberação controlada/lenta, tem sido cada vez mais requisitados, porém normalmente esses materiais se apresentam de maior custo que os fertilizantes solúveis. Para tentar sanar esses problemas, o presente trabalho apresenta uma nova rota de síntese de fertilizantes lentos de potássio e fósforo, por ativação mecanoquímica. O processo é bastante simples e consiste em moer um fertilizante solúvel tradicional (nesse caso o monohidrogeno fosfato de potássio), com um componente do solo (nesse caso a caulinita), obtendo um material amorfo que contenha os elementos de interesse, só que na forma de liberação lenta no solo. Nessa primeira etapa, foram testados os processos de moagem e liberação do fósforo.

**Termos de indexação:** Nutrientes, Fornecimento lento, solo.

### INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes mais inteligentes que disponibilizem os nutrientes para a planta de maneira mais eficiente é, sem dúvida, um modo apropriado para resolver problemas sócio-ambientais, diminuir a poluição causada pelo uso excessivo de nutrientes (Li & Zhang, 1999) e potencializar a produção das culturas agrícolas fornecendo maior quantidade de alimentos numa mesma área de plantio.

Várias tecnologias estão disponíveis no mercado, porém recentemente foi desenvolvido um procedimento, conhecido como ativação mecanoquímica (Solihin et al., 2011). O processo consiste em moer um argilomineral até a sua amorfização e incorporar a essa mistura, um fertilizante solúvel e continuar o processo de moagem até a obtenção do fertilizante de liberação lenta. O atraso na disponibilidade dos nutrientes para absorção e uso das plantas após a aplicação, e/ou prolongamento de sua disponibilidade no solo

é a principal característica de um fertilizante de liberação lenta (Nascimento, 2012).

No presente caso utilizou-se a caulinita, a qual é comum em solos brasileiros que após a moagem e amorfização, é capaz de reagir com o monohidrogenofosfato de potássio, retendo os elementos fósforo e potássio e atrasando a liberação destes nutrientes que em compostos convencionais são altamente solúveis (Bertol et al., 2011).

O processo de ativação mecanoquímica somente é possível porque a caulinita apresenta estrutura lamelar composta por uma folha de octaedros de alumínio e tetraedros de silício (Fukamachi et al., 2007) e essa estrutura é passível de amorfização por processo de moagem, principalmente por fricção. Os materiais amorfos gerados são altamente reativos, consumindo o monohidrogenofosfato de potássio, gerando materiais amorfos sólidos que possuem a habilidade de liberar os seus componentes para uma solução aquosa e conseqüentemente para o solo, no caso de uso como fertilizante de liberação lenta.

A vantagem desse processo é a facilidade do procedimento de obtenção do fertilizante e quando do seu uso nas diversas atividades agrícolas, a liberação de um subproduto que é o próprio componente do solo (Miranda et al., 2006), ou seja, Silício e Alumínio provenientes da caulinita, portanto ambientalmente adequado.

Desse modo este trabalho tem como objetivo principal sintetizar um fertilizante de liberação lenta de fósforo a partir de reação mecanoquímica entre a caulinita e monohidrogeno fosfato de potássio.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Moagem da amostra

Duas amostras de uma mistura de caulinita com monohidrogeno fosfato de potássio (1:1 em massa) foram pesadas. A primeira foi moída em moinho planetário de zircônia (70 rpm), em tempos de 5 e 10 horas.

A segunda amostra foi moída em um moinho de bolas de alta energia, seguindo planejamento

fatorial onde se variou a rotação do moinho (R = 100 a 400 rpm) e o tempo de moagem (T = 1 a 3 h) (Tabela 1).

**Tabela 1** – Planejamento fatorial para moinho planetário de alta energia.

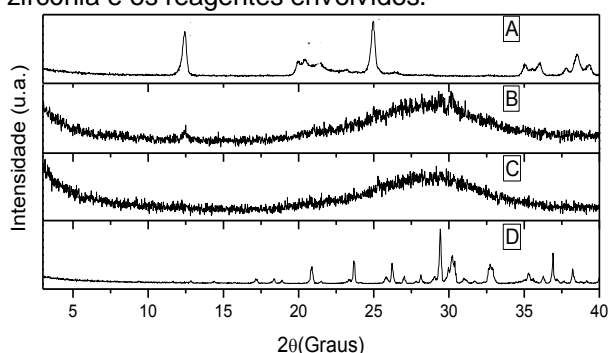
Amostra.	Variáveis		Condições	
	R	T	R (rpm)	T (h)
E1	-	-	100	1
E2	-	+	100	3
E3	+	-	400	1
E4	+	+	400	3
E5	0	0	250	2
E6	0	0	250	2
E7	0	0	250	2

Todas as amostras foram analisadas por difratometria de Raios X de pó (DRXP) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e submetidas ao processo de liberação lenta de fósforo, utilizando-se o método colorimétrico de azul de molibdênio para determinação do nutriente (Menezes, 2006; Borges et al., 2009).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difratometria de Raios-X de pó (DRXP)

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras moídas em moinho planetário de zircônia e os reagentes envolvidos.



**Figura 1** - Difratogramas para a caulinita (A), monohidrogeno fosfato de potássio (D), mistura moída 5 horas – CM300K (B) e por 10 horas – CM600K (C). Uso de moinho de planetário de zircônia.

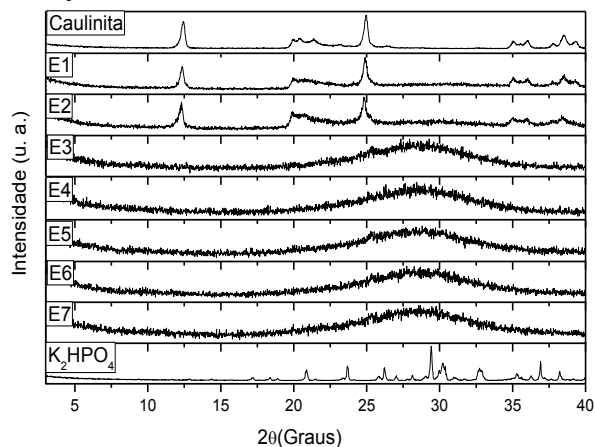
O difratograma de raios X da caulinita (Figura 1A) e monohidrogeno fosfato de potássio (Figura 1D), mostram picos característicos das duas estruturas, atestando a pureza dos materiais. Nas

amostras moídas, todos os picos de difração desses materiais desaparecem e difratogramas típicos de mistura amorfa são observados (Figura 1B e 1C). Essa é uma evidência de que os materiais foram amorfizados, porém não são evidências de reações químicas.

Os difratogramas de raios X referentes ao planejamento fatorial utilizando moinho de bolas de alta energia (Figura 2) evidenciam que, para baixas rotações, embora os picos referentes ao monohidrogenofosfato de potássio não sejam evidentes (E1 e E2), o material não se torna amorfo mesmo para tempos maiores (3 horas).

Para os pontos centrais E5, E6 e E7 verificam-se a formação do estado amorfo, esse comportamento mostra a influência da rotação na modificação estrutural dos reagentes, e em rotações ainda maiores (E3 e E4) seguindo o comportamento já observado, as amostras se tornam amorfas.

É clara a dependência da velocidade de moagem para obtenção do estado amorfo das amostras, no entanto, é preciso comprovar pela liberação dos nutrientes se a obtenção desta fase já com 250 rpm é suficiente para caracterizar uma liberação lenta.



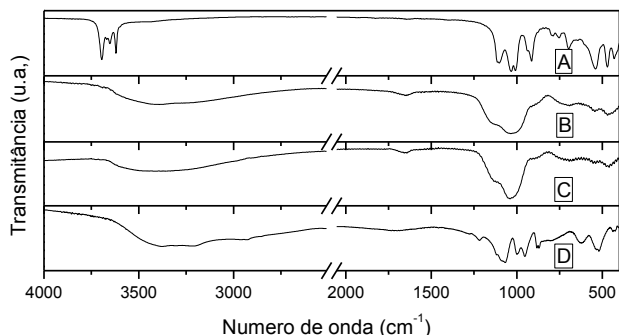
**Figura 2** – Difratogramas de raios das amostras do planejamento fatorial.

### Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A figura 3 mostra espectros de FTIR para amostras moídas em moinho planetário de zircônia e os reagentes envolvidos.

No espectro A observam-se as bandas intensas e finas em 3700 e em 3652  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às hidroxilas externas, e 3620  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à hidroxila interna da caulinita (Fukamachi et al., 2007). Essas bandas não são observadas nas amostras moídas, (Figura 3B e 3C), o que atesta o processo de desidroxilação mecanoquímica da

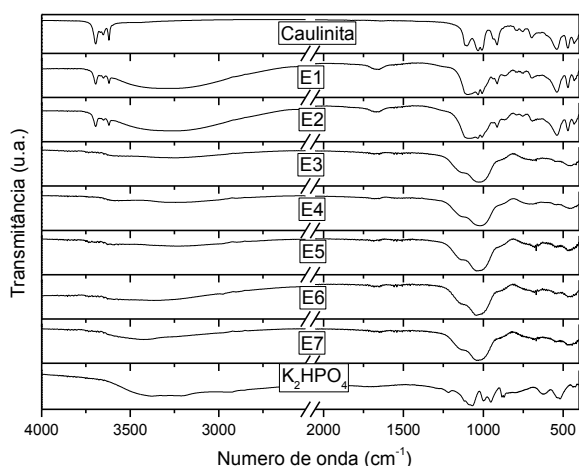
matriz.



**Figura 3** – Espectros de infravermelho para a caulinita (A), monohidrogeno fosfato de potássio (D), mistura moída 5 horas – CM300K (B) e por 10 horas – CM600K (C). Uso de moinho de planetário de zircônia.

Para as misturas surge uma banda larga na região de  $1147\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento da ligação P-O do grupo fosfato em ambientes variáveis (Soares et al., 2009). Essa banda se apresenta de forma distinta no monohidrogenosfato de potássio, demonstrando que o processo mecanoquímico destruiu a estrutura dos materiais de origem e novas ligações estão se formando no material amorfo (**Figura 3 D**).

A **figura 4** mostra espectros de infravermelho correspondentes as amostras obtidas segundo o planejamento fatorial.



**Figura 4** – Espectros de infravermelho referentes as amostras moídas em moinho planetário de alta energia segundo planejamento fatorial, e reagentes envolvidos.

Os resultados mostrados na **figura 4** indicam que para o moinho de alta energia, quando as amostras são submetidas à baixas rotações (E1 e E2), os materiais basicamente consistem de

misturas físicas. Nas amostras E5, E6 e E7 moídas em 250 rpm já é possível notar mudanças significativas no espectro quando comparadas aos reagentes iniciais, também se observa a banda em  $1147\text{ cm}^{-1}$  descrita na **figura 3**, e o perfil dos espectros se assemelha aos da **figura 3B e 3C**, estas mudanças se mantêm para amostras sintetizadas em maiores rotações (E3 e E4).

### Liberação dos nutrientes

As amostras foram submetidas a ensaio de liberação em água destilada por seis horas, no objetivo de verificar o percentual de liberação de fósforo para cada material sintetizado e compará-los, **tabela 2**.

**Tabela 2** – Resultados do ensaio de liberação do fósforo.

Moinho	Amostra	Percentual liberado
Zircônia	CM300K	75,64
	CM600K	18,61
Alta Energia	E1	95,39
	E2	93,49
	E3	37,62
	E4	21,01
	E5	77,71
	E6	76,19
	E7	76,14

Observou-se que, para o moinho planetário de zircônia o aumento no tempo de moagem potencializa as características de fertilizante de liberação lenta, pois em cinco horas de reação, 75,64 % do fósforo foi liberado enquanto que após dez horas de moagem, somente 18,61 % do fósforo foi liberado. Este comportamento mostra que a amostra necessita de determinado tempo em processo de reação mecanoquímica para que o material amorfo gerado a partir da caulinita absorva o sal de potássio e retenha por mais tempo os nutrientes.

Para as amostras ativadas em moinho de bolas de alta energia, verifica-se a influência da rotação do moinho e também do tempo de moagem, visto que amostras sintetizadas em baixas e altas rotações e tempos variáveis apresentam comportamentos completamente diferentes.

Essas observações também são confirmadas por DRXP e FTIR, sendo que a amostra E3 ativada com 400 rpm por uma hora apresentou liberação de 37,62 % e a amostra E4 ativada por 400 rpm e três horas, teve uma liberação de 21,01 %.

Ao se comparar estas duas amostras com outras sintetizadas em rotações mais baixas, claramente se observa diferenças na liberação, por exemplo, a



amostra E2 sintetizada em 100 rpm por 180 minutos que teve uma liberação de 93,49 %.

Para os pontos centrais percebe-se uma correlação bem próxima quanto aos resultados de liberação, e muito embora os espectros de infravermelho e difratogramas de raios X apresentem-se semelhantes, o percentual de liberação é distinto das amostras moídas em rotações e tempos maiores. Semelhante ao observado no moinho planetário de zircônia, este comportamento reflete a necessidade de um maior choque entre os reagentes, possibilitado por altas rotações e também pelo tempo de processamento, para que os nutrientes se agreguem ao material amorfo a partir de caulinita, de modo a se desprenderem de forma lenta.

### CONCLUSÕES

O processo mecanoquímico gera materiais amorfos a partir dos moinhos planetários de zircônia e de alta energia, isso se comprova com os resultados de difratometria de Raios X. As amostras moídas originam espectros de infravermelho distintos sugerindo que os dois reagentes realmente interagem durante o processo para que o nutriente fósforo se incorpore na matriz amorfa.

É possível obter um fertilizante de liberação lenta de fósforo a partir dos processos e reagentes descritos, visto que se faz necessário obter a fase amorfa da mistura e tempo de moagem e rotação de moagem influenciam significativamente o percentual de liberação.

Experimentos estão sendo conduzidos para a liberação de potássio e as amostras estão sendo caracterizadas por outras técnicas analíticas como Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES e FINEP. Roger Borges agradece a CNPq pela bolsa de mestrado.

### REFERÊNCIAS

BERTOL, O. J.; LANA, M. C.; FEY, E.; RIZZI, N. E. Mobilidade de íons em solo sob sistema de Semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 35: 1311-1321, 2011.

BORGES, S. S.; ACEVEDO, M. S. M. S. F.; KORN, M. Sistema multicomutado de análise em fluxo para determinação de amônio e monocloramina em águas

residuais e produtos de desinfecção. *Química Nova*, 32(5), 1175-1179, 2009.

FUKAMACHI, C. R. B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1: 1-6, 2007.

LI, Y.; ZHANG, J. Agricultural diffuse pollution from fertilisers and pesticides in China. *Water Science and Technology*. 39(3): 25-32. 1999.

MENEZES, E. A. Determinação "in situ" de fósforo, nitrato e amônio em solo. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2006.

MIRANDA, J.; COSTA, L. M.; RUIZ, H. A.; Einloft, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30: 633-647, 2006.

NASCIMENTO, C. A. C. Ureia recoberta com S, Cu e B em soca de cana-de-açúcar colhida sem queima. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo Nutrição de Plantas) Setor de Ciências da Terra. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba-SP, 2012.

SOARES, M. M. Desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de PE-g-MA-Al/AlPO<sub>4</sub> impregnado com Fe, Al. CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., Foz do Iguaçu, 2009. Anais. Foz do Iguaçu: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009. p. 1-10.

SOLIHIN; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and kaolin-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> complexes for application as slow release fertilizer. *Powder Technology*, 212: 354-358, 2011.