

FÓSFORO:

HISTÓRIA E CONTRIBUIÇÕES PARA O SUPRIMENTO GLOBAL DE ALIMENTOS

Terry L. Roberts¹

Em 1669, o alquimista alemão Hennig Brandt descobriu acidentalmente o fósforo (P) enquanto procurava a "pedra filosofal", uma lendária substância alquímica capaz de transmutar metais de baixo valor em ouro (KRAFFT, 1969). Os experimentos de Brandt, envolvendo a destilação da urina humana junto a pedaços de prata, produziram uma substância branca e cerosa que brilhava no escuro. Ele a denominou "fogo frio", a qual, posteriormente, foi renomeada de "fósforo", que significa "portador de luz".

Em 1776, o P foi reconhecido como o 13º elemento na história da descoberta dos elementos químicos (EMSLEY, 2000). Em sua forma elementar, o P branco é altamente reativo e não é encontrado na natureza. Exposto ao ar, é inflamável, pode entrar em combustão espontânea e é venenoso em doses baixas. Devido às suas propriedades destruidoras quando utilizado em aplicações militares (por exemplo, bombas, gás nervoso), ficou conhecido como "elemento do diabo".

Por um século, a urina foi considerada a única fonte de P, até ele ser encontrado nos ossos por dois cientistas suecos, Ghan e Scheele, em 1770 (WISNIAK, 2005). Nos anos seguintes, vários processos de fabricação foram desenvolvidos para a produção comercial de P. A cinza de ossos, colocada para reagir com ácido sulfúrico, produziu fosfato de cálcio $[Ca(H_2PO_4)_2]$. Em 1831, Heinrich Kohler, na Áustria, patenteou um método para acidular os ossos com ácido sulfúrico e, em 1835, James Murray, um médico irlandês, referiu-se ao produto em suas palestras como "superfosfato de cal" e, em 1842, obteve patentes na Irlanda, Escócia e Inglaterra abordando a acidulação de ossos. Mais tarde, descobriu-se que o P era o constituinte principal de certas rochas ígneas e sedimentares.

Mais ou menos na mesma época, Justus von Liebig referiu-se à mistura de ácido sulfúrico e ossos finamente moídos como uma forma de tornar os ossos mais eficazes no suprimento de P às plantas. Na edição de 1940 da sua obra *Organic Chemistry in Its Application to Agriculture and Physiology*, bem como nas edições posteriores, ele recomendou:

“...despeje sobre os ossos, em estado de pó fino, metade do seu peso em ácido sulfúrico diluído com três ou quatro partes de água, e, depois de algum tempo de digestão, adicione 100 partes de água e espalhe essa mistura no campo, antes da aração... Experimentos mostraram que, com isso, nem o milho e nem as plantas



Figura 1. A produção de superfosfato simples (SFS), realizada por Lawes, marcou o início da indústria mundial de fertilizantes fosfatados.

hortícolas sofrem consequências prejudiciais, mas, ao contrário, elas se desenvolvem com muito mais vigor” (LIEBIG, 1840).

Liebig, além de sugerir o tratamento dos ossos com ácido, influenciou grandemente o pensamento dos cientistas a respeito da nutrição de plantas e dos fertilizantes. Suas teorias estimularam a pesquisa.

No período de 1836-1838, John Bennett Lawes aplicou pó de ossos ao solo de sua propriedade, localizada próximo a Harpenden, na Inglaterra, para fertilizar uma cultura de nabo, porém, seu experimento surtiu pouco efeito (NELSON, 1990). Então, em 1839, iniciou uma série de ensaios em vasos, em pequena escala, utilizando ossos e fosfatos minerais acidulados com ácido sulfúrico e outros ácidos, e em 1840-1841 transferiu suas experiências para o campo, obtendo, com isso, em 1842, a concessão de sua famosa patente de produção de superfosfato. Em 1846, Lawes comprou a patente de Murray, para evitar quaisquer questões de prioridade que pudessem surgir, e em 1848 alterou sua patente, removendo todas as referências a ossos e produtos ósseos, limitando-a a 'apatita e fosforita e outras substâncias contendo ácido fosfórico'.

Lawes começou a fabricar e a comercializar superfosfato em 1843, marcando o início da indústria mundial de fertilizantes fosfatados (Figura 1). Em uma década, o superfosfato foi produzido por 14 empresas na Inglaterra e se espalhou rapidamente para outras

Abreviações: EUN = eficiência de uso de nitrogênio; N = nitrogênio; P = fósforo; SFS = superfosfato simples; SFT = superfosfato triplo.

¹ Presidente do International Plant Nutrition Institute (IPNI), Peachtree Corners, GA, EUA; email: troberts@ipni.net

partes do mundo (RUSSEL; WILLIAMS, 1977). Como os ossos se tornaram escassos, os produtores na Inglaterra começaram a utilizar coprólitos – massas fossilizadas de excremento animal – encontrados logo acima da camada de argila em alguns solos próximos. Posteriormente, a apatita foi importada da Noruega e o fosfato de rocha da França e da Bélgica. O fosfato de rocha foi descoberto nos EUA em 1867, e logo depois em muitos outros países.

O superfosfato simples (SFS), com teor de P relativamente baixo (~ 20% de P_2O_5), dominou o mercado de fertilizantes fosfatados por mais de 100 anos. Pequenas quantidades de superfosfato concentrado (44 a 48% de P_2O_5), isto é, superfosfato triplo (SFT), foram produzidas na Alemanha no início da década de 1870 (LEIKHAM; ACHORN, 2005). No entanto, como a sua produção era dependente do ácido fosfórico, somente nos anos 50, com o desenvolvimento da primeira planta de ácido fosfórico, é que o SFT se tornou um importante fertilizante fosfatado (ROBINSON, 1980). A introdução do SFT iniciou a era da "alta análise" dos fertilizantes fosfatados e estabeleceu a indústria de fosfato próximo aos depósitos de fosfato de rocha (LEIKHAM; ACHORN, 2005). A produção de SFT atingiu o pico na década de 1980, mas desde então ele tem sido substituído pelos fosfatos de amônio. Quando a amônia sintética tornou-se comercialmente disponível, seu uso para amoniar o superfosfato cresceu rapidamente. A produção de diferentes classes de fosfato de amônio ocorre desde o início dos anos 1910, mas foi somente nos anos 1960 que a produção de fosfato de amônio tornou-se comum.

Os ensaios de Lawes com materiais fertilizantes levaram ao estabelecimento da Estação Experimental de Rothamsted em sua propriedade, em 1843 (ROTHAMSTED RESEARCH, 2018).

Entretanto, por não possuir treinamento formal em química ou outras ciências, ele nomeou Joseph Henry Gilbert, um químico que havia estudado brevemente com Liebig, como seu colaborador científico. Lawes e Gilbert trabalharam juntos por quase 60 anos. Eles implantaram o primeiro de uma série de experimentos clássicos de longo prazo no campo de Broadbalk em 1843 (Figura 2), e durante os 13 anos seguintes estabeleceram mais nove experimentos de longa duração. O objetivo foi medir os efeitos dos fertilizantes inorgânicos na produtividade das culturas. Os fertilizantes inorgânicos foram comparados ao esterco de curral, sozinho e em várias combinações. O superfosfato simples foi testado em todos os ensaios. O cultivo da mesma cultura, no mesmo solo, ano após ano, foi uma característica de muitos dos estudos.

Rothamsted tornou-se o lar dos ensaios sobre fertilizantes mais antigos do mundo. Um dos primeiros resultados experimentais mais importantes mostrou que as culturas não respondem ao N quando há muito pouco P disponível no solo (JOHNSON; POULTON, 2018). Aprendeu-se muito sobre fixação de P, P disponível, P residual e a resposta das culturas à adubação fosfatada nesses ensaios de longo prazo.

No experimento de Broadbalk, em Rothamsted, a produção de trigo de inverno aumentou continuamente desde 1843. A aplicação de fertilizantes nitrogenados, junto com P e K, foi responsável por até 82% do rendimento de trigo, em comparação com a aplicação isolada de P e K, com média geral de 64% (Figura 3). Entre 1970 e 1995, utilizando variedades de trigo de inverno de alto rendimento, adubadas com 95 kg ha⁻¹ de N, a omissão de P diminuiu a produtividade em 44%, em média (STEWART et al., 2005).



Figura 2. Vista aérea do Experimento Broadbalk, em Rothamsted, Inglaterra, iniciado por John Bennett Lawes em 1843.

Fonte: Rothamsted Research Ltd. (www.era.rothamsted.ac.uk).

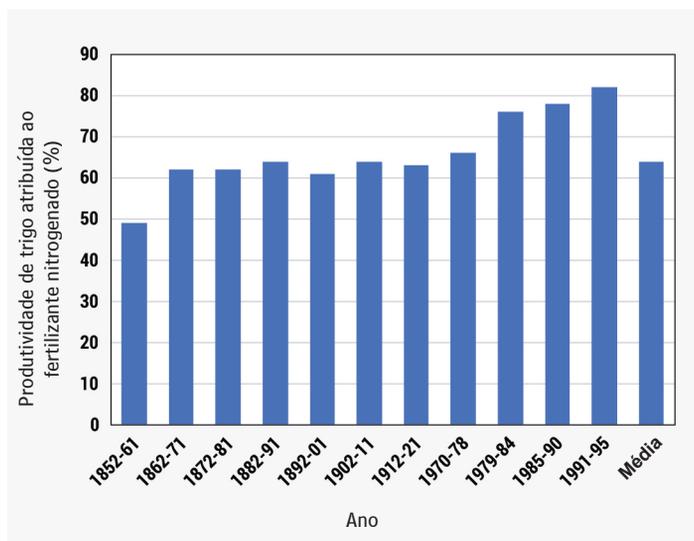


Figura 3. Produtividade relativa de grãos de trigo de inverno obtida com adubação NPK, comparada à aplicação isolada de P + K no experimento de Broadbalk, em Rothamsted, Inglaterra, no decorrer dos anos. Os anos entre 1921 e 1969 não são mostrados porque parte do experimento foi pausada para o controle de ervas daninhas.

Fonte: Adaptada de Stewart et al. (2005).

O nitrogênio é a base para a produção de proteína animal e humana e é essencial para se alcançar o rendimento máximo das culturas. Cerca de metade da população mundial é mantida pelos fertilizantes nitrogenados, contudo, o N não é utilizado eficientemente ou efetivamente sem a presença de P. Exemplos da interação positiva entre N e P na produção de trigo e na eficiência de uso de nitrogênio (EUN) na Austrália, Canadá, Estados Unidos e Reino Unido foram revistos recentemente por Duncan et al. (2018). Eles relataram dados de 11 estudos mostrando rendimentos de grãos variando de 1.000 a 3.590 kg ha⁻¹ sem a aplicação de fertilizantes, 1.100 a 4.015 kg ha⁻¹ quando o N foi aplicado sozinho e 2.610 a 6.270 kg ha⁻¹ quando o N e o P foram aplicados juntos (Figura 4). O rendimento adicional proporcionado pela presença de P variou de 142 a 3.205 kg ha⁻¹. A aplicação de P junto com N aumentou a EUN em 9 dos 11 estudos, resultando em aumentos variando de 2,1 a 31,2 kg de grãos adicionais por kg de N aplicado, em relação ao N aplicado isoladamente. Portanto, o fósforo é crucial para a nutrição equilibrada das plantas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fósforo é a base de toda a vida na terra. É o sexto elemento mais abundante nos organismos vivos, o constituinte necessário do DNA e do código genético e fornece energia para todos os processos metabólicos. O fósforo é essencial para a segurança alimentar no mundo. A produção de alimentos, rações, fibras e energia que mantém o crescimento populacional não seria possível sem o P. Entretanto, o P que é perdido na agricultura pode causar problemas na qualidade da água, resultando em eutrofização, e a matéria-prima para produzir o fertilizante fosfatado é um recurso não renovável. Embora não exista perigo eminente de exaustão das rochas fosfáticas em um futuro previsível, cabe-nos utilizar este recurso valioso da forma eficiente (SCHOLZ et al., 2014). O manejo de nutrientes 4C – aplicação da fonte certa, na quantidade certa, no momento certo e no local certo – é a base para o uso eficiente do fósforo.

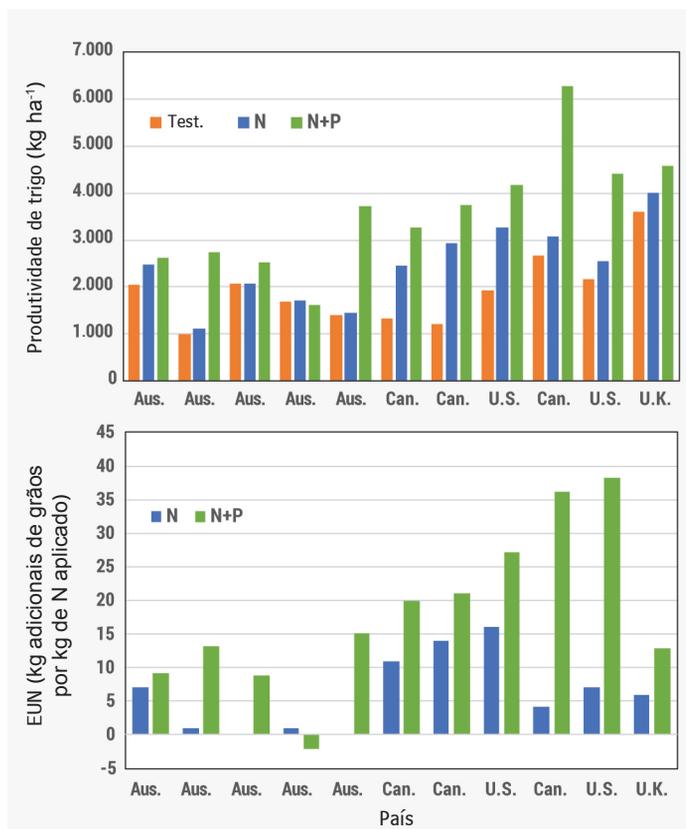


Figura 4. Resumo dos resultados de pesquisas realizadas na Austrália, Canadá, Estados Unidos e Reino Unido sobre o efeito do N e da mistura N + P na produtividade de trigo e na eficiência de uso de nitrogênio (kg adicional de grãos/kg de N aplicado).

Fonte: Adaptada de Duncan et al. (2018).

REFERÊNCIAS

- DUNCAN, E. G.; O'SULLIVAN, C. A.; ROPER, M. M.; BIGGS, J. S.; PEOPLES, M. B. Influence of co-application of nitrogen with phosphorus, potassium and sulphur on the apparent efficiency of nitrogen fertilizer use, grain yield and protein content of wheat. *Field Crops Research*, v. 226, p. 56-65, 2018.
- EMSLEY, J. **The 13th element: the sordid tale of murder, fire and phosphorus**. New York: John Wiley & Sons, 2000. 327 p.
- JOHNSTON, A. E.; POULTON, P. R. The importance of long-term experiments in agriculture: their management to ensure continued crop production and soil fertility; the Rothamsted experience. *European Journal of Soil Science*, v. 69, p. 113-125, 2018.
- KRAFFT, F. Phosphorus: From elemental light to chemical element. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 8, n. 9, p. 660-671, 1969.
- LEIBIG, J. **Organic chemistry in its application to agriculture and physiology**. London: Taylor & Walton, 1840. 387 p.
- LEIKAM, D. F.; ACHORN, F. P. Phosphate fertilizers: Production, characteristics, and technologies. In: SIMS, J. T.; SHARPLY, A. N. (Ed). **Phosphorus: Agriculture and the environment**. Madison, WI: ASA/CSSA/SSA, 2005. cap. 2. p. 23-50.
- NELSON, L. B. **History of the U.S. fertilizer industry**. Muscle Shoals, Alabama: Tennessee Valley Authority, 1990. 522 p.
- ROBINSON, N. Phosphoric acid technology. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLE, E. C.; KAMPRATH, E. J. (Ed). **The role of phosphorus in agriculture**. Madison, WI: ASA/CSSA/SSA, 1980. cap. 6. p. 151-193.
- ROTHAMSTED RESEARCH. **The history of Rothamsted research**. Harpenden, 2018. Disponível em: <<https://www.rothamsted.ac.uk/history-and-heritage>>. Acesso em: 10 março 2019.
- RUSSEL, D. A.; WILLIAMS, G. G. History of chemical fertilizer development. *Soil Science Society of American Journal*, v. 41, p. 260-265, 1977.
- SCHOLZ, R. W.; ROY, A. H.; HELLUMS, D. Sustainable phosphorus management: A transdisciplinary challenge. In: SCHOLZ, R. W.; ROY, A. H.; BRAND, F. S.; HELLUMS, D.; ULRICH, A. E. (Ed.). **Sustainable phosphorus management: A global transdisciplinary roadmap**. New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2014. cap. 1. p. 1-128.
- STEWART, W. M.; DIBB, D. W.; JOHNSTON, A. E.; SMYTH, T. J. The contribution of commercial fertilizer nutrients to food production. *Agronomy Journal*, v. 97, n. 1, p. 1-6, 2005.
- WISNIAK, J. Phosphorus – From discovery to commodity. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 12, p. 108-122, 2005.