



Dinâmica do Fósforo do Subproduto da Deslamagem do Fosfato Natural de Irecê, Bahia⁽¹⁾

**Reinaldo Bertola Cantarutti⁽²⁾; Vander Luis Novais Nunes⁽³⁾; Nairam Felix de Barro⁽⁴⁾
Leonardus Vergütz⁽⁵⁾, Luiz Francisco da Souza Filho⁽⁶⁾**

⁽¹⁾ Trabalho extraído da dissertação do segundo autor. Executado com suporte financeiro do convênio DPS-UFV/FUNARBE/GALVANI FERTILIZANTES & COMERCIO LTDA

⁽²⁾ Professor Associado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, (cantarutti@ufv.br); ⁽³⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG; ⁽⁴⁾ Professor Titular e Adjunto, respectivamente, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG; ⁽⁵⁾ Pós-Doutorando, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

RESUMO: Os minérios fosfáticos brasileiros destinam-se, predominantemente, à produção de fosfatados acidulados. A exploração do fosfato de Irecê, Bahia gerará um subproduto do processo de deslamagem (SD) que contém 15,8 % de P_2O_5 e 50,5 % de carbonatos. Embora seja impróprio para o processo industrial o SD poderá conciliar o poder corretivo com o de fonte de P. O objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica do P solubilizado de grânulos de SD. Em placas de petri colocaram-se amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico muito argiloso, que foram umedecidas. No centro das placas introduziu-se no solo grânulos de monoamônio (MAP), super fosfato simples (SS) ou SD ou das misturas (MAP+SD) e (SS+SD). Após 30 d o solo foi amostrado na em de anéis concêntricos. Constatou-se que apenas o MAP solubilizou-se completamente. O MAP foi o fertilizante que promoveu a difusão do P até 27 mm a partir do grânulo, o que pode ser atribuído ao seu íon acompanhante NH_4^+ . Por meio da espectroscopia de alta resolução da borda de absorção identificou-se que o P adsorvido a oxidróxidos de Fe e Al e associadas a compostos orgânicos predominaram no solo das secções, mais afastada. No em torno do grânulo (0 a 7 mm) constatou-se a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos de Fe e Al, o que foi atribuído a alta atividade de P próximo do grânulo de fertilizante. O SD caracterizou-se como pouco reativo.

Termos de indexação: adsorção de P precipitação de P, solubilização de fertilizantes, XANES.

INTRODUÇÃO

O Brasil é quarto maior consumidor de fertilizantes fosfatados do mundo, com dependência externa de aproximadamente 45 % (ANDRADE, 2012).

Os minérios fosfáticos brasileiros destinam-se, predominantemente, à produção de fosfatados acidulados. O depósito fosfático de Irecê, Bahia de propriedade da empresa Galvani Fertilizantes e

Comercio Ltda é um dos exemplos. A sua exploração iniciará em breve e gerará com a deslamagem um subproduto (SD) que conterá em torno de 15 % de P_2O_5 e 50 % de carbonatos. A textura do SD é inferior a 74 μm , o que exigirá a sua granulação para viabilizar a linha de produção. Assim, apesar do PN de 60 %, o PRNT é baixo. Desta forma o SD pode ser uma fonte potencial de P para uso *in natura* conciliando o caráter de corretivo da acidez. O SD requer avaliações agrônômicas, mas precisam-se entender as reações químicas na interface grânulo-solo, que regem a dinâmica do P solubilizado (McLaughlin et al., 2011). Estudos da dinâmica do P no solo empregam técnicas de fracionamento (Chang & Jackson 1957 e Hedley et al., 1982), técnicas isotópicas com ^{32}P (Lombi et al., 2004) e, recentemente, técnicas a espectroscopia baseada na luz síncrotron. Está possibilita identificar e quantificar espécies químicas dos nutrientes no solo (Hesterbergh, 2010; Liu et al., 2014 e Eriksson et al., 2015). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica do P solubilizado de grânulos isolados de SD e combinados com fertilizantes fosfatados acidulados.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se uma amostra do subproduto da deslamagem (SD) com 47 % dos grânulos < 2,0 mm e 52 % entre 0,3 e 2,0 mm, com P, Ca e Mg solúveis em ($HNO_3 + HCl$) na proporção 3:1 equivalentes a 15,75 % de P_2O_5 , 19,22 % de CaO e 7,85 % de MgO e 0,17 e 2,7 %, P solúvel em água e em ácido cítrico 2 % relação 1:200, respectivamente. Lâminas do SD foram submetidas ao difratômetro de raio-X (DRX), com radiação de $Co K\alpha$, no intervalo entre 4 a 70 $^{\circ}2\theta$ a 1 passo s-1, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os picos dos minerais foram identificados a partir de tabelas propostas por Chen (1997).

Para avaliar a dinâmica do P solubilizado utilizou-se amostra seca ao ar (< 1,0 mm) de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico muito argiloso. As unidades experimentais consistiram de cinco placas de petri (60 x 9 mm) preenchidas com 22,9 g de solo



que foi umedecidas com água deionizada para atingir a 80 % capacidade máxima de retenção de água. Utilizaram-se grânulos (250 ± 5 mg) de monoamônio fosfato (MAP), super fosfato simples (SS) e do SD e das mistura (MAP+SD) e (SS+SD). Um grânulo para os fertilizantes foram colocados no centro da placa e introduzidos até a metade da camada de solo. As placas foram vedadas e mantidas a 25 °C por 30 dias. Após este tempo coletaram-se amostras do solo na forma de secções concêntricas de 0 a 7; 7 a 17; 17 a 27; 27 a 37 e 37 a 57 mm, correspondendo a espessuras de 7, 10, 10, 10 e 20 mm, respectivamente. Assim os tratamentos consistiram da combinação fatorial ($5 \times 5 \times 1$) + 1, sendo: cinco fertilizantes (MAP, SS, SD, MAP+SD e SS+SD), cinco secções de solo, e solo sem fertilizante (controle – C). As secções de solo foram tratamentos em faixas, em razão da restrição de aleatorização. O delineamento foi inteiramente casualizado com 5 repetições.

Nas amostras de solo obteve-se o P solubilizado em ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) na proporção 3:1, que foi dosado por espectrometria de emissão óptica acoplada ao plasma induzido. Amostras do solo com textura < 75 μm foram submetidas à espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os dados espectrais do XANES foram analisados utilizando o software Athena® (Ravel & Newville, 2005). A especiação foi feita usando o procedimento linear fitting combination (LFC), na faixa de energia de -7 a 35 eV. As análises foram realizadas nos espectros após a fusão de quatro ou mais espectros coletados, correção da linha de base e normalização.

Os dados foram submetidos a análise de variância e teste de médias ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os picos dos minerais identificados no difratograma de raio X (Figura 1), a mineralogia do SD é composta principalmente por dolomita, calcita, fluorapatita e fluorita. A presença de minerais fosfáticos e carbonáticos pode ser explicadas pela gênese sedimentar dos depósitos fosfáticos da região de Irecê.

Após 30 d de contato com o solo os grânulos do MAP desapareceram, os de SS ainda apresentavam algum resíduo, sugerindo uma solubilização parcial, enquanto que os do SD permaneceram intactos indicando pouca ou nenhuma solubilização. O MAP e o SS promoveram maiores alterações teores médios de P total em relação ao SD. Com a aplica-

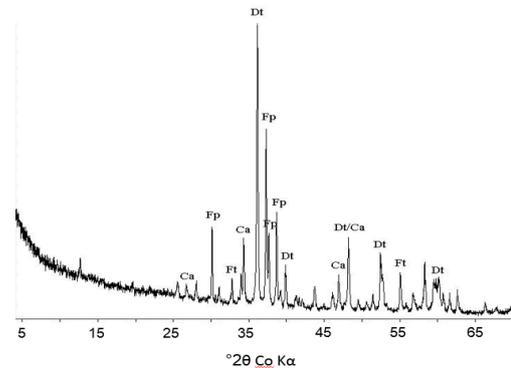


Figura 1. Difratograma de raio X do SD do minério de Irecê (Dt: dolomita, Ca: calcita, Fp: fluorapatita e Ft: fluorita).

ção do SS e do MAP o P difundiu-se até a primeira (7 mm) e a terceira secção (27 mm), respectivamente (**Figura 2**). Por outro lado, o SD do minério de Irecê não promoveu alterações no teor médio de P total, em relação ao solo sem fertilizante (C). A presença do grânulos do SD não influenciou na difusão do P solubilizado pelo MAP e SS (**Figura 2**). Degrise & Mclaughlin (2014) também observaram que maior parte do P solubilizado permaneceu na secção próxima ao grânulo (0-7 mm). A formação de compostos de baixa solubilidade, como formas precipitadas de fosfato de ferro e alumínio provavelmente dificultam a difusão do P. A maior difusão do P proveniente MAP em relação ao SS (**Figura 1**), também foi constatada por Lombi et al. (2004), que atribuíram essa diferença aos respectivos cátions acompanhantes: NH_4^+ e Ca^{2+} . Para que ocorra a dissolução os produtos da dissolução devem ser drenados.

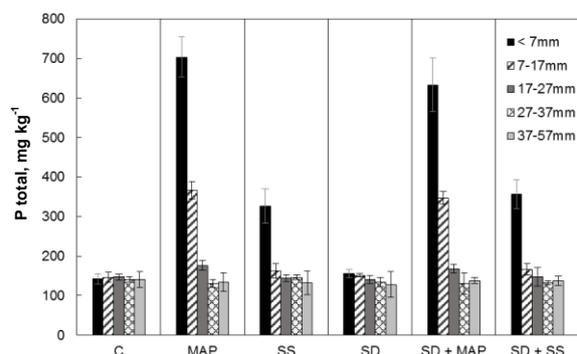


Figura 2 - Teor médio de P total do solo nas secções com diferentes diâmetros desde o ponto de aplicação dos grânulos de monoamônio fosfato (MAP), superfosfato simples (SS), subproduto da deslamagem do fosfato de Irecê (SD) e das combinações (MAP+SD) e (SS+SD). Linhas sobre as barras são o desvio padrão.



A baixa difusão do P presente no SD (**Figura 1**) pode ser atribuída à forma apatítica do P, que é de baixa reatividade (Chien et al., 2011). O tempo de contato de 30 d também pode ter sido insuficiente para favorecer a solubilização (Kaminski et al., 1997). A presença de calcita e dolomita no SD além de contribuir para alcalinizar o em torno do grânulo favorece maior concentração de Ca. A maior acidez do solo favorece maior solubilização dos fosfatos de rocha (Xiao et al., 2013), que também é acelerada pela remoção do Ca solubilizado, seja pela CTC do solo ou absorção das plantas (Novais e Smith, 1999).

O *linear combination fitting* (LCF) realizado com o SD em relação aos padrões de P associado a Fe, Al, Ca e compostos orgânicos, indicou que a participação da hidroxiapatita (P-Ca) e do fosfato bicálcico (P-Ca) nas formas de P presentes no SD corresponderam a 99,7 e 0,3 % respectivamente (**Figura 2**), concordando com os resultados obtidos por meio da difratometria de raios X.

De modo geral, o LCF do solo, nas secções do solo distantes de 7 a 27 mm do grânulo indicaram predominância de P adsorvido a oxidróxidos de Al e Fe, e P associado a formas orgânicas (**Tabela 1**). Em solos ácidos o Al e Fe, por meio de suas formas químicas predominantes controlam a dinâmica do P e Ca não exerce papel preponderante (Lindsay, 1979).

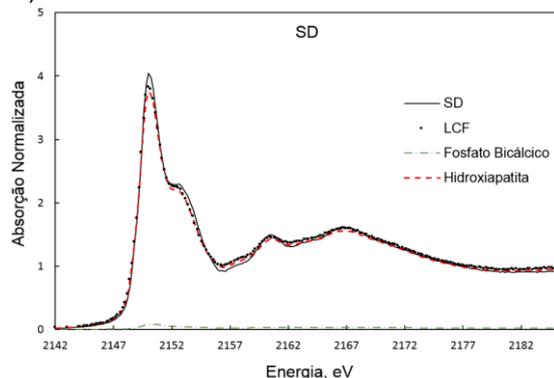


Figura 2 - Espectros normalizados de alta resolução da borda de absorção (XANES) obtidos na camada K do fósforo do SD, o linear combination fitting (LCF) e os padrões.

Estes resultados são compatíveis com as características químicas do Latossolo utilizado: altamente desenvolvido, textura argilosa e elevado teor de matéria orgânica. Na secção de 0 a 7 mm, caracterizando o em trono dos grânulos do MAP e do SS, o ajuste LCF indicou a participação de fosfatos precipitados (Fe e Al amorfos) e fosfato adsorvido a oxidróxidos Fe e Al (**Tabela 1**), o que é atribuído a alta atividade de P na região do grânulo. Tanto a adsorção quanto a precipitação são

importantes no controle da dinâmica de P no solo, mas quando a atividade de P é muito elevada a precipitação é mais relevante (McLaughlin et al. 2011).

CONCLUSÃO

Os resultados indicam que o subproduto da deslamagem do fosfato de Irecê se caracteriza pela baixa reatividade.

Tabela 1 - Distribuição relativa do P estimada pelo ajuste LCF no solo das secções de diferentes distantes do ponto de aplicação do superfosfato simples (SS), monoamônio fosfato (MAP), subproduto da deslamagem do fosfato Irecê (SD) e das misturas (SD+SS) e (SD+MAP)

Fert	Secção mm	%				
		P-org	P-Al	P-Fe	P-Al _{am}	P-Fe _{am}
Controle		31 ± 2	63 ± 4	6 ± 6		
	0-7		85 ± 1			15 ± 1
SS	7-17	24 ± 2	71 ± 4	5 ± 6		
	17-27	30 ± 2	65 ± 4	5 ± 6		
MAP	0-7		73 ± 2	2 ± 1	25 ± 3	
	7-17	9 ± 1	63 ± 3	28 ± 4		
	17-27	27 ± 1	69 ± 4	4 ± 6		
SD	0-7	45 ± 1	55 ± 1			
	7-17	31 ± 1	69 ± 1			
	17-27	31 ± 1	69 ± 1			
SD+SS	0-7		36 ± 3	52 ± 6	11 ± 6	
	7-17	18 ± 1	33 ± 3	49 ± 2		
	17-27	26 ± 2	41 ± 3	33 ± 2		
SD+MAP	0-7	25 ± 2	58 ± 3	17 ± 2		
	7-17	11 ± 1	51 ± 2	38 ± 1		
	17-27	23 ± 2	43 ± 3	34 ± 1		

P-org: P em formas orgânicas; P-Al e P-Fe: P adsorvido a oxihidróxidos de Al e Fe; P-Al_{am} e P-Fe_{am} P precipitado com Al e Fe.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa pela disponibilização do local e materiais necessários. À CAPES pela bolsa de estudo. Ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas pro viabilizar as análises. A Galvani Fertilizantes e Comercio Ltda. pela parceria.



REFERÊNCIAS

ANDA. Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes. Ed. 2011/2012. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos. 2012. 232p.

CHEN. P.Y. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks. Indiana: Department of Natural Resources Geological Survey. 21:65-79. 1997.

CHIEN. S.H.; PROCHNOW. L. I.; TU. S. & SNYDER. C. S. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. Nutrient Cycling in Agroecosystems. 89:229–255. 2011.

ERIKSSON, A. K., GUSTAFSSON, J. P., HESTERBERG, D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. Geoderma 241–242. (2015).

HESTERBERG, D., 2010. Chapter 11 — macro scale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. In: Balwant, S., Markus, G. (Eds.), Developments in Soil Science. Elsevier, pp. 313–356.

LINDSAY, W. L. Chemical equilibrium in soils, New York, Willey-inter science, 1979. 444p.

LIU, J., YANG, J.J., LIANG, X.Q., ZHAO, Y., CADEMENUN, B.J., HU, Y.F. Molecular speciation of phosphorus present in readily dispersible colloids from agricultural soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 78, 47–53. 2014.

KAMINSKI. J.; SANTOS. A. C.; RHEINHEIMER. D. S. Effect Of The Incubation Time Of Magnesian Thermophosphate In The Soil And Inoculation With Arbuscular Mycorrhizal Fungi In The Phosphorus Recovery By Bahia Grass. Ciência Rural. 27:125-133. 2007.

MCLAUGHLIN, MJ, MCBEATH TM, SMERNIK R, STACEY SP, AJIBOYE S. GUPPY, C The chemical nature of P-accumulation in agricultural soils implications for fertiliser management and design: an Australian perspective. (Accepted and in press for Special Issue S43—Phosphorus), 2011.

RAVEL, B., NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J. Synchrotron Radiat. 12, 537–541. 2005.

XIAO. C.; Chi. R.; Pan. X.. Feng. L. & Jiawei. H. Rock phosphate solubilization by four yeast strains. Ann. Microbiol. 63: 173–178. 2013.