



## Fertilizantes de liberação lenta/sustentável obtidos por ativação mecanoquímica de misturas de argilominerais do grupo 2:1 e fosfato de potássio dibásico<sup>(1)</sup>

Roger Borges<sup>(2)</sup>; Marco Tadeu Grassi<sup>(3)</sup>; Simone Braga da Silva<sup>(4)</sup>; Fernando Wypych<sup>(5)</sup>.

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

<sup>(2)</sup> Estudante; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná - 1roger.borges@gmail.com; <sup>(3)</sup> Pesquisador; Universidade Federal do Paraná; <sup>(4)</sup> Estudante; Universidade Federal do Paraná; <sup>(5)</sup> Pesquisador; Universidade Federal do Paraná.

**RESUMO:** Um dos grandes limitantes na agricultura atual tanto em termos de produtividade quanto em rentabilidade é a necessidade constante de fertilizar o solo. Baseado na necessidade de inovar nessa área, o objetivo do presente trabalho é centrado no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta/sustentável, produtos que diminuem a poluição de mananciais e potencializam a colheita. A metodologia é baseada na ativação mecanoquímica no estado sólido de misturas de argilominerais do grupo 2:1 (trocaador catiônico: Montmorilonita –  $(Ca,Na)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$  e não trocaador iônico: Talco –  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) e fosfato de potássio dibásico ( $K_2HPO_4$ ). De modo geral observa-se que o processo de liberação de nutrientes pode ser controlado de acordo com a necessidade e sistema envolvido.

**Termos de indexação:** nutrição vegetal, macronutrientes.

### INTRODUÇÃO

Atualmente a atenção tem sido voltada para o desenvolvimento de fertilizantes, que garantam a eficiência como nutriente sem agredir de alguma maneira o estado de resiliência ambiental. Para tal fim é que se busca o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, evitando consideravelmente a poluição de mananciais de águas e rios pelo acúmulo de nutrientes lixiviados (Li & Zhang, 1999). Tais produtos são desenvolvidos de maneira a atrasar a liberação de espécies de interesse no solo, e isso implica em um maior tempo de residência dos nutrientes em camadas do solo disponíveis para as plantas (Chandra et al., 2009).

O presente trabalho visa a obtenção desse tipo de material a partir de ativação mecanoquímica de misturas de argilominerais do grupo 2:1 (trocaadores catiônicos ou não) e hidrogenofosfatos solúveis. O processo consiste basicamente em moer os argilominerais que possuem em sua estrutura elementos essenciais para as plantas, com fosfato de potássio dibásico (Solihin et al., 2011). A moagem promove defeitos e alterações nas

estruturas dos argilominerais o que torna os seus elementos disponíveis e, além disso, forma compostos metaestáveis com os fosfatos, o que acaba diminuindo a sua solubilidade. Assim sendo, este estudo visa investigar sistematicamente o processo de ativação mecanoquímica na obtenção de fertilizantes de liberação lenta/sustentável de uma série de nutrientes essenciais, principalmente os macronutrientes.

### MATERIAL E MÉTODOS

Para promover as ativações mecanoquímicas foi utilizado um moinho planetário de zircônia, marca Fritsch, modelo Pulverisette 2, rotação de trabalho 70 rpm (0,2876 g), vaso de zircônia de 10,5 cm de diâmetro e disco de zircônia preso ao moinho por haste fixa. Investigou-se o efeito do tempo de moagem (3, 6 e 9 horas) e razões molares de 2:1; 1:1 e 1:2 (entre os argilominerais do grupo 2:1 - Montmorilonita  $(Ca,Na)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$  ou Talco -  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) e fosfato de potássio dibásico, tendo como ponto central (em triplicata) as condições de 6 h e a razão molar de 1:1.

### Ensaio de liberação de nutrientes

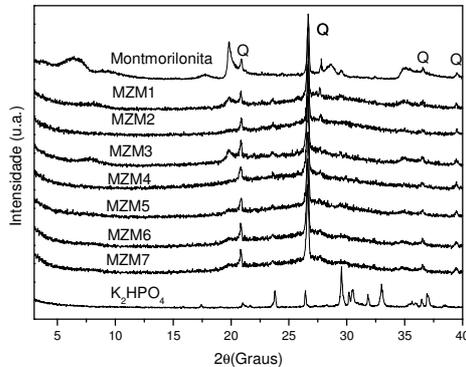
Foram pesados em um béquer 50 mg de amostra, aos quais foram adicionados 10 mL de água deionizada. Foram realizados testes iniciais para tempos de residência de 1 e 168 horas das amostras em solução. A variação percentual ( $\Delta\%$ ) de liberação entre estes dois tempos serviu de parâmetro na identificação de amostras com maior potencial. Após filtragem, os percentuais de liberação dos elementos de interesse foram obtidos por ICP-EOS. É importante enfatizar que os argilominerais são insolúveis e  $K_2HPO_4$ , totalmente solúvel em água

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Caracterização das amostras

Para os difratogramas envolvendo o planejamento fatorial da montmorilonita e fosfato de potássio dibásico (**Tabela 1, Figura 1**) verifica-se picos de difração com intensidade desprezível para os pontos centrais (amostras MZM5, 6 e 7) sendo

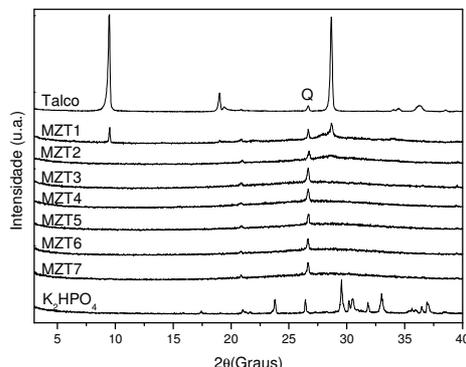
evidente apenas os picos de difração referente ao quartzo, um contaminante do argilomineral.



**Figura 1** - Difratomogramas de raios X dos materiais do sistema montmorilonita/ $K_2HPO_4$ .

No tempo de moagem no nível máximo de 9 h (MZM2 e 4) os picos referentes aos reagentes não são mais observados, o que indica que o processo de amorfização é favorecido com o aumento do tempo de moagem, entretanto a influência da razão molar A:F (Argilomineral:Fosfato) não é evidenciada para este conjunto de amostras. Para as amostras MZM1 e MZM3 foi observado um deslocamento do pico referente ao plano de difração 001 de 13,81 Å para 11,19 Å que pode estar relacionado com a desidratação na estrutura de montmorilonita, antes da amorfização.

No planejamento fatorial envolvendo o talco e fosfato de potássio dibásico (**Figura 2**) verificou-se que os picos de difração de ambos os reagentes não são observados a partir dos pontos centrais do planejamento (MZT5, 6 e 7).

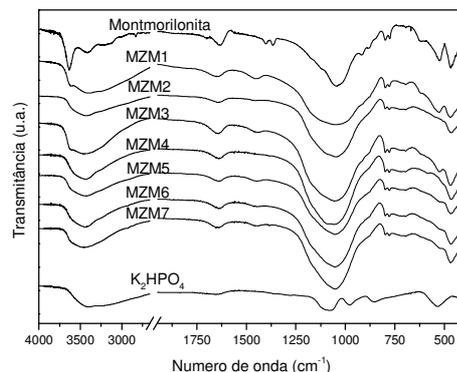


**Figura 2** - Difratomogramas de raios X dos materiais do sistema Talco/ $K_2HPO_4$ .

Analogamente para as amostras MZT3 e MZT4 moídas por 12 h, os perfis dos difratogramas são os mesmos que para os pontos centrais, ou que atesta que em termos de amorfização, 9 h são suficientes.

A influência do tempo de moagem é evidente quando analisados os difratogramas das amostras MZT1 e MZT2 que foram processadas com razão molar de 1:2, os picos referentes ao talco aparecem apenas para amostra MZT1. A influência da razão molar no processo de amorfização também é observada quando as amostras MZT1 e MZT3 são comparadas, sendo que para razão molar de 2:1 (MZT3) é observado a total amorfização, isso indica que o excesso de argilomineral favorece a ativação.

Os espectros de FTIR (**Figura 3**) estão de acordo com os resultados propostos por DRXP, pois as amostras MZM1 e MZM3 ainda apresentam a banda em  $3634\text{ cm}^{-1}$  referente às hidroxilas da estrutura da montmorilonita. Para as demais amostras observa-se a ausência de todas as bandas de hidroxila ligada, assim como não é mais evidente a presença da banda em  $525\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligação Si-O do argilomineral, ou seja, com exceção das amostras MZM1 e MZM3, os espectros das demais amostras indicam que o processo de desidroxilação mecanoquímica foi efetivo.



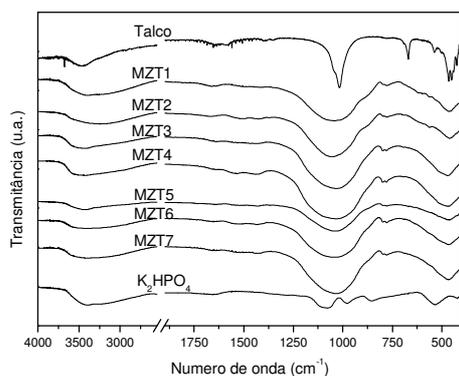
**Figura 3** - Espectros de FTIR dos materiais do sistema montmorilonita/ $K_2HPO_4$ .

De modo geral as amostras envolvendo talco (**Figura 4**) apresentam o mesmo perfil espectral, com um alargamento na região em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a sobreposição aos modos vibracionais dos reagentes. Esse efeito também pode ser devido ao aumento na liberdade vibracional das ligações envolvidas, uma vez que confinadas em estruturas definidas vibram em comprimentos de ondas específicos, o que não é o caso das amostras moídas, as quais apresentaram o estado amorfo predominante.

A amostra MZT1 se apresenta discordante com os resultados de DRXP pois não apresenta as bandas características da ligação Mg-OH ( $3676$  e  $670\text{ cm}^{-1}$ ). Provavelmente a amostragem para a leitura de FTIR não é representativa, somente ao



realizar a medida de infravermelho por refletância difusa (DRIFT) (não mostrado), que utiliza uma quantidade maior de amostra, fica evidente a presença da banda em  $3676\text{ cm}^{-1}$ , estando de acordo com o resultado de DRXP.



**Figura 4** - Espectros de FTIR dos materiais do sistema Talco /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

#### Ensaio de liberação dos nutrientes.

Nos resultados de liberação de nutrientes do sistema contendo a montmorilonita/ $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (**Tabela 2**), se destacam as amostras na razão molar 1:2 em tempos de moagem de 3 e 9 horas (MZM1 ,2), onde os teores de P e K aumentam o  $\Delta\%$  com o tempo em solução. Com exceção das duas amostras já citadas as demais indicam um comportamento extremamente lento de liberação, o que dificultaria a obtenção de dados devido ao tempo experimental que demandaria. Apesar do tempo longo, todas as amostras amorfidadas merecem destaque, em função das características que se deseja das amostras, onde o tempo de liberação pode ser controlado à demanda. Observa-se que os nutrientes do argilomineral também podem ser disponibilizados (atenção ao Si), o que não correria com o argilomineral "in-natura".

No que se refere ao sistema Talco/ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , a amostra MZT2 obtida nas condições de moagem por 12 h e razão molar de 1:2 (**Tabela 3**), foi identificada com ótima seguindo os mesmos critérios descritos para as amostras com a montmorilonita. Os dados de caracterização, entretanto, também pelos mesmos motivos já descritos anteriormente, se mostraram decisivos para não escolher a amostra MZT1 a qual apresentou o maior percentual de liberação. Os resultados dos pontos centrais também apresentaram uma liberação adequada com relação aos objetivos deste projeto, mas o valor ficou um pouco abaixo da amostra MZT2.

Em ambos os sistemas foram verificados  $\Delta\%$  negativos, acredita-se que embora estes elementos

(Al, Mg e Si) venham a ser liberados da matriz mineral em tempos iniciais, em seguida precipitam devido a influência do pH da solução.

Estudos com outros argilominerais (Ex.: resíduo industrial tóxico baseado em amianto crisotila) estão em andamento para agregar valor a esses resíduos e transformá-los em fertilizantes.

#### CONCLUSÕES

A partir da moagem com qualquer um dos argilominerais investigados, a estrutura do fosfato é amorfidada, fato que não é observado quando ele é moído isoladamente (não mostrado). Apesar de pertencerem ao mesmo grupo, cada argilomineral apresenta um comportamento distinto mediante o processo de moagem. A identificação do estado amorfo e a desidroxilação mecanoquímica são informações importantes para monitorar o processo de obtenção dos compostos de interesse, no entanto somente pelos ensaios de liberação dos nutrientes é possível avaliar cada sistema.

Com os ensaios preliminares de liberação dos nutrientes foi possível observar que dentre as variáveis estudadas, o tempo de moagem é determinante e permite a obtenção de materiais com tempos de liberação variáveis, os quais podem inclusive ser preparados de acordo com a demanda para usos em culturas de ciclo curto ou longo. Devido à simplicidade do processo, esse permite interferir na solubilidade dos seus componentes (argilomineral: insolúvel;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ : solúvel e mistura moída: parcialmente solúvel), apresentando desta forma um grande potencial para a produção de fertilizantes de liberação lenta/sustentável, para aplicações na agricultura.

#### AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FINEP. Roger Borges agradece a CNPq pela bolsa de doutorado e a CAPES pela bolsa PDSE.

#### REFERÊNCIAS

- CHANDRA, P.K.; GHOSH, K.; VARADACHARI, C. A new slow-releasing iron fertilizer. *Chem. Eng. J.*, 155:451–456, 2009.
- LI, Y & ZHANG, J. Agricultural diffuse pollution from fertilizers and pesticides in China. *Wat. Sci. Technol.*, 39: 25-32, 1999.
- SOLIHIN; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and kaolin- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  complexes for application as slow release fertilizer. *Pow. Technol.* 212:354–358, 2011.
- BORGES, R; BRUNATTO, S.F.; LEITÃO, A.A.; CARVALHO, G.S.G & WYPYCH, F. Solid state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphates mixtures to obtain slow-release fertilizers, *Aceito para Clay Minerals*, 2015.



Tabela 1 – Planejamento factorial 2<sup>2</sup>.

Amostra	Níveis		Tempo (h)	Variáveis Razão molar (A:F)*
MZX1	-	-	3	1:2
MZX2	+	-	9	1:2
MZX3	-	+	3	2:1
MZX4	+	+	9	2:1
MZX5	0	0	6	1:1
MZX6	0	0	6	1:1
MZ7	0	0	6	1:1

\*(A:F) = Argilomineral:Fosfato; X = M (montmorilonita) ou T (Talco).

Tabela 2 - Percentual de liberação dos elementos do sistema montmorilonita / K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Tempo em solução	Amostra	Al	K	Mg	P	Si
1	<b>MZM1</b>	<b>4,14</b>	<b>10,75</b>	<b>62,34</b>	<b>12,97</b>	<b>19,85</b>
	<b>MZM2</b>	<b>4,13</b>	<b>6,34</b>	<b>1,65</b>	<b>1,52</b>	<b>17,31</b>
	MZM3	2,16	14,85	7,18	6,05	14,56
	MZM4	3,76	9,61	13,34	0,00	14,00
	MZM5	4,12	7,02	20,41	2,58	14,60
	MZM6	3,93	4,41	1,64	8,07	16,50
	MZM7	3,24	3,28	1,03	4,80	14,17
168	<b>MZM1</b>	<b>0,00</b>	<b>41,09</b>	<b>1,67</b>	<b>64,53</b>	<b>8,56</b>
	<b>MZM2</b>	<b>1,07</b>	<b>26,16</b>	<b>0,00</b>	<b>38,80</b>	<b>6,71</b>
	MZM3	0,57	24,91	0,00	16,78	8,32
	MZM4	0,00	11,94	9,68	0,95	9,91
	MZM5	0,00	11,22	12,49	18,80	7,90
	MZM6	0,00	6,21	0,32	17,43	4,01
	MZM7	0,00	12,15	0,41	13,64	10,21
Δ %	<b>MZM1</b>	<b>-4,14</b>	<b>30,34</b>	<b>-60,66</b>	<b>51,56</b>	<b>-11,30</b>
	<b>MZM2</b>	<b>-3,06</b>	<b>19,82</b>	<b>-1,65</b>	<b>37,28</b>	<b>-10,60</b>
	MZM3	-1,59	10,06	-7,18	10,73	-6,24
	MZM4	-3,76	2,33	-3,68	0,95	-4,09
	MZM5	-4,13	4,19	-7,92	16,23	-6,70
	MZM6	-3,93	1,80	-1,32	9,36	-12,48
	MZM7	-3,24	8,88	-0,79	9,04	-3,95

Tabela 3 - Percentual de liberação dos elementos do sistema Talco / K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Tempo em solução	Amostra	K	Mg	P	Si
1	<b>MZT1</b>	<b>10,33</b>	<b>8,70</b>	<b>8,73</b>	<b>23,86</b>
	<b>MZT2</b>	<b>6,55</b>	<b>9,52</b>	<b>8,32</b>	<b>18,45</b>
	MZT3	6,69	3,58	7,36	9,47
	MZT4	3,63	2,75	13,44	10,92
	MZT5	3,96	4,82	5,03	12,20
	MZT6	7,17	4,19	3,42	11,12
	MZT7	5,82	3,26	2,12	10,85
168	<b>MZT1</b>	<b>33,81</b>	<b>0,48</b>	<b>44,32</b>	<b>19,99</b>
	<b>MZT2</b>	<b>29,95</b>	<b>0,77</b>	<b>32,79</b>	<b>19,72</b>
	MZT3	23,01	1,55	15,44	14,72
	MZT4	24,34	2,68	18,52	27,49
	MZT5	23,54	1,09	21,21	12,35
	MZT6	26,98	0,60	23,98	17,72
	MZT7	25,32	1,38	21,66	17,29
Δ %	<b>MZT1</b>	<b>23,48</b>	<b>-8,23</b>	<b>35,59</b>	<b>-3,87</b>
	<b>MZT2</b>	<b>23,40</b>	<b>-8,75</b>	<b>24,47</b>	<b>1,28</b>
	MZT3	16,33	-2,43	8,08	5,25
	MZT4	20,71	-0,06	5,09	16,57
	MZT5	19,58	-3,75	16,18	0,15
	MZT6	19,82	-3,59	20,57	6,57
	MZT7	19,50	-1,88	19,54	6,44