

VANDER LUIS NOVAIS NUNES

**CARACTERIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DO  
FOSFATO DE IRECÊ E SUA AVALIAÇÃO COMO CORRETIVO DA  
ACIDEZ DO SOLO E FONTE DE FÓSFORO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

N972c  
2015  
Nunes, Vander Luis Novais, 1990-  
Caracterização de subprodutos do processamento de fosfato de Irecê e sua avaliação agrônômica como corretivo da acidez do solo e fonte de fósforo / Vander Luis Novais Nunes. – Viçosa, MG, 2015.  
vi, 60f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Nairam Félix de Barros.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Ciência do solo. 2. Solos - Correção. 3. Solos - Acidez. 4. Fertilidade do solo. 5. Fósforo. 6. Flotação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

VANDER LUIS NOVAIS NUNES

**CARACTERIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DO  
FOSFATO DE IRECÊ E SUA AVALIAÇÃO COMO CORRETIVO DA  
ACIDEZ DO SOLO E FONTE DE FÓSFORO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2015.

---

Reinaldo Bertola Cantarutti  
(Coorientador)

---

Maurício Paulo Ferreira Fontes

---

Luiz Francisco da Silva Souza Filho

---

Nairam Félix de Barros  
(Orientador)

## SUMÁRIO

RESUMO .....	iii
ABSTRACT.....	v
INTRODUÇÃO GERAL .....	01
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	03
<b>CAPÍTULO 1</b>	
RESUMO .....	04
1. INTRODUÇÃO .....	05
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	07
2.1. Descrição dos Subprodutos .....	07
2.2. Caracterização Física Química e Mineralógica dos Subprodutos .....	07
2.3. Avaliação Agronômica .....	08
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	15
3.1. Caracterização dos Subprodutos .....	15
3.2. Avaliação Agronômica dos Subprodutos.....	17
3.2.1. Subprodutos como corretivos de acidez do solo.....	17
3.2.2. Subprodutos como fonte de Fósforo .....	26
4. CONCLUSÕES .....	29
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	30
<b>CAPÍTULO 2</b>	
RESUMO .....	32
1. INTRODUÇÃO .....	34
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	36
2.1.1 Caracterização Física, Química e Mineralógica do Subproduto da Deslamagem.....	36
2.1.2 Caracterização Mineralógica do Solo .....	37
2.2. Avaliação da Difusão de Fósforo no Solo .....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.1.1. Caracterização do Subproduto da Deslamagem.....	40
3.1.2. Caracterização do Solo.....	41
3.2. Difusão de Fósforo no Solo .....	42
3.3. Espectroscopia de alta resolução de borda (XANES) .....	44
3.3.1. Características espectrais dos padrões de fósforo .....	44
3.3.2. Características espectrais e ajuste de combinação linear (LCF) das amostras.....	46
4. CONCLUSÕES .....	50
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
CONCLUSÕES GERAIS .....	55
APÊNDICE .....	56

## RESUMO

NUNES, Vander Luis Novais, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Caracterização de subprodutos do processamento do fosfato de irecê e sua avaliação como corretivo da acidez do solo e fonte de fósforo.** Orientador: Nairam Félix de Barros. Coorientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

A correção da acidez e a fertilização do solo na agricultura são imprescindíveis para obtenção de altas produtividades. Similarmente ao que ocorre com os fertilizantes fosfatados, a demanda por calcário agrícola é superior à capacidade interna de produção e a tendência é que a aquisição destes insumos se torne cada vez mais dispendiosa. Dessa forma, a busca por subprodutos, resíduos e escórias industriais que possam substituir ou complementar a correção e fertilização do solo, mostra-se como uma importante alternativa. Com o início da exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani Fertilizantes, prevê-se a geração de dois subprodutos na produção do concentrado fosfático: um proveniente da etapa de deslamagem (SD) e o outro da flotação (SF). O SD e SF apresentam características químicas e físicas que os potencializam como corretivos de acidez do solo e fonte de P. Este estudo teve por objetivo caracterizar física, química e mineralogicamente o SD e SF e avaliá-los agronomicamente como corretivos de acidez do solo e, ou fonte P. Foram realizados dois experimentos, o primeiro em casa de vegetação com a cultura do sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), em que SD e SF foram comparados com a mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (CA), aplicados em 20, 50 ou 100 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo distróficos (LVAd), argiloso e arenoso, em quatro doses referentes à necessidade de calagem (NC) e dois tratamentos adicionais, sem corretivo. O segundo experimento foi conduzido em condições controladas, com a aplicação de grânulos de fosfato monoamônio (MAP), super fosfato simples (SS) e SD e das misturas de (MAP+SD e SS+SD) na região central de placas petri em um LVAd argiloso. Após 30 d de tratamento, o solo foi amostrado na forma de anéis concêntricos. Os resultados do primeiro experimento mostraram que o SF apresentou comportamento semelhante ou superior ao do CA, no que diz respeito à correção da acidez, fornecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e produção de matéria seca

da parte aérea do sorgo. Apesar do SD e SF não terem sido suficientes para satisfazer a demanda da cultura por P, constatou-se que parte do P absorvido pelo sorgo foi proveniente da solubilização do SF. As formas de aplicação localizadas em 20 e 50 % do volume de solo proporcionam maior produção de matéria seca para CA, SD e SF, nos solos argiloso e arenoso. O SD foi menos eficiente em relação ao SF como corretivo da acidez e fonte de P, devido à sua baixa reatividade, por apresentar-se granuloso. No segundo experimento, observou-se que após 30 d de incubação, a dissolução do MAP foi completa, enquanto a do SS foi parcial e o SD permaneceu intacto. O MAP foi o fertilizante que favoreceu a maior difusão do P pelo solo (até 27 mm do grânulo), o que pode ser atribuído ao seu íon acompanhante  $\text{NH}_4^+$ . A difusão do P no SS e SD ocorreu até 7 e 0 mm, respectivamente. De acordo com o ajuste de combinação linear (*linear combination fitting* – LCF) as formas de P adsorvidas a oxidróxidos de Fe e Al e associadas a compostos orgânicos predominaram em todas as secções das placas de petri, o que é compatível com as características químicas e mineralógicas do LVAd. Na primeira secção 0-7 mm, o ajuste de combinação linear indicou a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos Fe e Al, o que pode ser atribuído à alta atividade de P na região mais próxima do grânulo de fertilizante.

## ABSTRACT

NUNES, Vander Luis Novais, M.Sc., Federal University of Viçosa, February, 2015. **Characterization of processing by-products of the Irecê Phosphate and its evaluation as a soil acidity corrective and phosphorus source.** Supervisor: Nairam Félix de Barros. Co-supervisor: Reinaldo Bertola Cantarutti.

The correction of acidity and the soil fertilization in agriculture are essential for obtaining high yields. Similarly to what occurs with the phosphate fertilizers, the demand for agricultural limestone is higher than the internal production capacity and the trend is that the acquisition of these inputs will become more and more expensive. That way, the search for industrial waste, scrap and by-products that may replace or complement the correction and soil fertilization shows itself as an important alternative. With the beginning of the exploitation of the phosphatic deposits in Irecê (BA) by the Galvani Fertilizantes Company, two by-products will be generated in the production of phosphate concentrate: one from the desliming stage (DB) and the other from the flotation (FB). DB and FB have chemical and physical characteristics that potentialize them as soil acidity correctives and P sources. This study aimed to characterize physically, chemically and mineralogically the DB and SB and evaluate them agriculturally as soil acidity correctives and/or P sources. Two experiments were carried out, the first at a greenhouse with the culture of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) in which DB and FB were compared with the blend of  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (AC), applied in 20, 50 or 100% of the volume of two Dystrophic Oxisols, loamy and sandy, in four doses related to the need for liming (NL) and two additional treatments, without correction. The second experiment was conducted under controlled conditions, with the implementation of monoammonium phosphate granules (MAP), simple superphosphate (SS) and DB and of the mixtures of (MAP + DB and SS + DB) in the central region of petri dishes in a clay Oxisol. After 30 treatment days, the soil was sampled in the form of concentric rings. The results of the first experiment showed that the FB had similar or better behavior than the AC, regarding the acidity correction, the supply of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and the dry matter production of the aerial part of the sorghum. Even though the DB and FB were not sufficient to meet the demand for P culture, it was found that part of the P

absorbed by the sorghum came from the solubilization of FB. The forms of application located in 20 and 50 % of soil volume provided increased dry matter production for AC, DB and FB in clay and sandy soils. The DB was less efficient as compared to the FB as acidity corrective and P source due to its low reactivity, since being in granule form. In the second experiment, it was observed that, after 30 days of incubation, the MAP dissolution was complete, while the SS one was partial and the DB remained intact. The MAP was the fertilizer that favored the greater diffusion of P in the soil (up to 27 mm of the granule), which can be attributed to its companion ion  $\text{NH}_4^+$ . The diffusion of P in SS and DB occurred up to 7 and 0mm respectively. According to the linear combination set (*Linear combination fitting* - LCF) the forms of P adsorbed to Fe and Al oxides and associated with organic compounds prevailed in all sections of the petri dishes, which is compatible with the chemical and mineralogical characteristics of the Oxisol. In the first 0-7 mm section, the setting of linear combination indicated the participation of Fe phosphates and Al amorphous (precipitated) and P adsorbed to Fe and Al oxides, which may be attributed to high P activity in the region closest to the fertilizer granule.

## INTRODUÇÃO GERAL

De acordo com projeção feita por Brown (2009), nos próximos 35 anos a população mundial chegará a 9,2 bilhões de pessoas e a demanda global por alimentos, rações e fibras irá quase duplicar. O setor agrícola terá o desafio de aumentar a produção em um período em que ocorrerá escassez de recursos, custos mais elevados e pressão climática e ambiental cada vez maiores. O aumento na produção de alimentos deverá provir do incremento de produtividade por meio da intensificação no uso das áreas agricultáveis já exploradas.

Maiores produtividades deverão ser alcançadas por meio de forte investimento na pesquisa e desenvolvimento agrícola, principalmente na obtenção de plantas melhoradas e no aumento da eficiência no uso de insumos agrícolas pelas plantas. Dentre estes insumos, destacam-se os corretivos de acidez do solo e os fertilizantes fosfatados. A aplicação destes insumos na agricultura brasileira é imprescindível para obtenção de altas produtividades, em razão do avançado estado de desenvolvimento do solo, predominantemente ácidos, com elevada saturação por alumínio e baixa fertilidade natural.

De acordo com ANDA (2012), a tendência é que a aquisição de fertilizantes e corretivos de acidez se torne cada vez mais dispendiosa. Dessa forma, a busca por subprodutos, resíduos e escórias industriais que possam substituir ou complementar a correção e fertilização do solo, coloca-se como uma importante alternativa. Tal prática permite não apenas a eliminação do passivo ambiental da indústria, mas também a redução dos custos de produção, beneficiando toda a cadeia agroindustrial.

Com o início da exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani fertilizantes, prevê-se a geração de dois subprodutos da produção de concentrado fosfático: um proveniente da etapa de deslamagem (SD) e o outro da flotação (SF).

Em razão do baixo teor de  $P_2O_5$ , as rochas devem ser beneficiadas para se obter concentrados fosfáticos com teor adequado de fósforo (Lápido-Loureiro & Melamed, 2008). O processo de concentração de rocha fosfática é realizado em várias etapas, entre os quais, destacam-se a deslamagem e

flotação. A deslamagem consiste na separação de partículas por tamanho menor que 20 µm por meio de hidrociclones (Cekinski, 1990) e o subproduto é muito semelhante quimicamente ao minério primário de Irecê, pois sofreu apenas alterações físicas. O processo de flotação consiste basicamente na adesão seletiva de partículas minerais dispersas em um meio aquoso às bolhas de ar (Glembotskii et al., 1972). O SF é enriquecido em Ca e Mg pois um dos objetivos da flotação é reduzir os teores de Ca e Mg do concentrado fosfático.

O depósito fosfático da região de Irecê, Bahia, é natureza sedimentar, desenvolvidos a cerca de 3,7 bilhões de anos (Sanches, 2012). Estima-se que as reservas do depósito de Irecê sejam da ordem de 40 Mt, com teor médio de 14 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Dardenne & Schobbenhaus, 2001).

Resultados de análises obtidos pela empresa, mostram que o SD e SF apresentam características químicas e físicas que os potencializam como corretivos de acidez do solo e fonte de fósforo não solúvel. Diante do grande potencial de produção este estudo teve por objetivo geral caracterizar física, química e mineralogicamente o SD e SF e avaliá-los agronomicamente como corretivos de acidez do solo e, ou fonte fósforo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDA. Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes. Ed. 2011/2012. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos. 2012. p.232.
- BROWN, M.E. B. HINTERMANN, N. HIGGINS. Markets, climate change, and food security in West Africa, *Environ. Sci. Technol.* 43(21):8016–8020, 2009.
- CEKINSKI. E. Fertilizantes fosfatados. In: CEKINSKI. E.; CALMONOVICI. C. E.; BICHARA. J. M.; FABIANI. M.; GIULIETTI. M.; CASTRO. M. L. M. M.; SILVEIRA. P. B. M.; PRESSINOTTI. Q. S. H. C.; GUARDANI. R. Tecnologia de produção de fertilizantes. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1990. p. 95-129.[
- DARDENNE MA & SCHOBHENHAUS C. 2001. Metalogênese do Brasil. Ed. UnB, Brasília-DF, 78-83.
- GLEMBOTSKII. V. A., Klassen. V. I., Plaksin. I. N. Flotation. Edited by Harold S. Robinovich Editor. *Tsvetneye Metall Primary Sources*. New York. 1972. 633p.

LÁPIDO-LOUREIRO. F. E. V. & MELAMED. R. O Fósforo na Agroindústria Brasileira eds. Fertilizantes Agroindústria e Sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM. 2008. 257-279p.

SANCHES, A. L. Fosforitos neoproterozóicos dos grupos Vazante (MG) e Una (BA): origem, idades e correlações. (Tese de doutorado), Bahia: Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Geologia. p. 43, 2012.

## CAPÍTULO 1

### CARACTERIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE MINÉRIO FOSFÁTICO E AVALIAÇÃO COMO CORRETIVO DA ACIDEZ DO SOLO E FONTE DE FÓSFORO

#### RESUMO

A correção da acidez e a fertilização do solo na agricultura são imprescindíveis para obtenção de altas produtividades. Similarmente ao que ocorre com os fertilizantes fosfatados, a demanda por calcário agrícola é superior à capacidade interna de produção e a tendência é que a aquisição destes insumos se torne cada vez mais dispendiosa. Dessa forma, a busca por subprodutos, resíduos e escórias industriais que possam substituir ou complementar a correção e fertilização do solo, mostra-se como uma importante alternativa. Com o início da exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani Fertilizantes, prevê-se a geração de dois subprodutos na produção do concentrado fosfático: um proveniente da etapa de deslamagem (SD) e o outro da flotação (SF). O SD e SF apresentam características químicas e físicas que os potencializam como corretivos de acidez do solo e fonte de P. Este estudo teve por objetivo caracterizar física, química e mineralogicamente o SD e SF e avaliá-los agronomicamente como corretivos de acidez do solo e, ou fonte P. Foi realizado um experimento em casa de vegetação com a cultura do sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), em que SD e SF foram comparados com a mistura de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (CA), aplicados em 20, 50 ou 100 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo distróficos (LVAd), argiloso e arenoso, em quatro doses referentes à necessidade de calagem (NC) e dois tratamentos adicionais, sem corretivo. Os resultados mostraram que o SF apresentou comportamento semelhante ou superior ao do CA, no que diz respeito à correção da acidez, fornecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e produção de matéria seca da parte aérea do sorgo. Apesar do SD e SF não terem sido suficientes para satisfazer a demanda da cultura por P, constatou-se que parte do P absorvido pelo sorgo foi proveniente da solubilização do SF. As formas de aplicação localizadas em 20 e 50 % do volume de solo proporcionam maior produção de matéria seca para CA, SD e SF, nos solos argiloso e arenoso. O SD foi menos eficiente em relação ao SF como corretivo da acidez e fonte de P, devido à sua baixa reatividade, por apresentar-se granulado.

## 1. INTRODUÇÃO

A correção da acidez do solo e a fertilização na agricultura brasileira são imprescindíveis para obtenção de altas produtividades, em razão do avançado estado de desenvolvimento do solo, predominantemente ácidos, com elevada saturação por alumínio e baixa fertilidade natural.

Segundo à Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA, 2012), o Brasil é quarto maior consumidor de fertilizantes fosfatados do mundo, com dependência externa de aproximadamente 45 %. Um dos maiores problemas da cadeia de fertilizantes fosfatados são perdas acumuladas desde a lavra do minério fosfático até a assimilação do fósforo pelas culturas, que podem alcançar até 98 %, dependendo das condições beneficiamento e manejo da fertilização (Cekinski, 1990).

Similarmente ao que ocorre com os fertilizantes fosfatados, a demanda por calcário agrícola é superior à capacidade interna de produção. De acordo com dados da Associação Brasileira de Produtores de Calcário (ABRACAL, 2010), a demanda brasileira por corretivos de acidez do solo no ano de 2010 foi da ordem de 70 milhões de toneladas, frente a uma capacidade nacional instalada de moagem de cerca de 40 milhões de toneladas por ano.

De acordo com ANDA (2012), a tendência é que a aquisição de fertilizantes e corretivos de acidez se torne cada vez mais dispendiosa. Dessa forma, a busca por subprodutos, resíduos e escórias industriais que possam substituir ou complementar a correção e fertilização do solo, coloca-se como uma importante alternativa. Tal prática permite não apenas a eliminação do passivo ambiental da indústria, mas também a redução dos custos de produção, beneficiando toda a cadeia agroindustrial.

Com o início da exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani Fertilizantes, prevê-se a geração de dois subprodutos na produção do concentrado fosfático: um proveniente da etapa de deslamagem (SD) e o outro da flotação (SF). Resultados de análises obtidos pela empresa, mostram que o SD e SF apresentam características químicas e físicas que os potencializam como corretivos de acidez do solo e fonte de P não solúvel, semelhantes aos fosfatos naturais.

Apesar de apresentarem teores totais de P relativamente elevados, o SD e SF não podem ser utilizados para produção de fertilizantes fosfatados, em razão do elevado teor de magnésio, o que dificulta a granulação do fertilizante produzido. Uma alternativa seria acidular os subprodutos com ácido fosfórico para produção de fertilizante farelado, contudo o mercado para esta forma de fertilizante é limitado.

Diante do grande potencial de produção este estudo teve por objetivo caracterizar física, química e mineralogicamente o SD e SF e avaliá-los agronomicamente como corretivos de acidez do solo e, ou fonte P.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Descrição dos Subprodutos**

Foram utilizados dois subprodutos, obtidos em escala piloto pela empresa Galvani Fertilizantes na unidade de Irecê, Bahia. Ambos subprodutos foram gerados durante a produção de concentrado fosfático a partir do minério fosfático de Irecê. O primeiro subproduto é proveniente da etapa de deslamagem (SD). Ele é produzido na forma de pó muito fino e para viabilizar o armazenamento e transporte e é granulado com amido (que corresponde a 2 % da massa do grânulo), de modo que mais de 90 % dos grânulos tenham diâmetro maior do que 0,84 mm (peneira N<sup>o</sup> 20 ABNT). O segundo subproduto é gerado na etapa de flotação (SF) e se apresenta com grânulos, menores do que 0,30 mm (peneira N<sup>o</sup> 50 ABNT).

### **2.2 Caracterização Física, Química e Mineralógica do SD e SF**

A caracterização dos subprodutos foi realizada nos laboratórios de Física, Fertilidade e Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Foram obtidas subamostras por meio de quarteamento da amostra até se obter cerca de 250g de cada subproduto, conforme Alcarde (2009). Em seguida, as subamostras foram secas em estufa à 105 °C com circulação forçada de ar até peso constante. Metade das subamostras foram trituradas em almofariz de ágata e passadas integralmente em peneira de 0,30 mm (N<sup>o</sup> 50 – ABNT) para posteriores caracterizações química e mineralógica e a outra metade foi utilizada na caracterização física.

Para a análise granulométrica as subamostras foram colocadas em um conjunto de peneiras de malha n<sup>o</sup> 10 (2 mm), 20 (0,80 mm) e 50 (0,30 mm) (ABNT) e agitadas por cinco minutos no agitador mecânico de peneiras. As frações retidas em cada peneira foram pesadas, com precisão de 0,01g e as massas foram utilizadas para caracterizar a reatividade (RE) dos subprodutos conforme Alcarde (1992).

Nas análises químicas, foi determinado o poder de neutralização total (PN) por meio da titulação ácido-base com NaOH 1 mol/L, após abertura de 1,000 g da amostra em 25 mL de HCl 1 mol/L aquecido até início de fervura (EMBRAPA, 1997). A partir do PN e RE, foi calculado o poder relativo de neutralização Total (PRNT) dos subprodutos conforme Alcarde (2009).

Para determinação dos teores totais de P, Ca e Mg, 0,500 g da amostra ( $\leq 0,3$  mm) foi colocada em tubo de bloco digestor que recebeu 5 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> relação 1:3) e mantido por uma noite em capela para pré-digestão. A abertura foi completada na manhã seguinte, com elevação gradativa da temperatura do bloco digestor até 200 °C, onde permaneceu até que todo material tivesse sido dissolvido. O extrato foi diluído com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol/L, homogeneizado e filtrado. A dosagem dos elementos foi por espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

O P solúvel foi obtido em água por meio da lavagem da amostra com água deionizada em papel filtro, até completar o volume de 200 mL. O P solúvel em ácido cítrico 2 %, relação amostra-solução de 1:200 foi obtido por meio da agitação da amostra a 50 rpm durante 30 min e o extrato obtido por posterior filtragem. O P solúvel em água e P solúvel em ácido cítrico foram dosados por meio da espectrometria absorção molecular (EMBRAPA, 1997).

Para a caracterização mineralógica, os subprodutos foram macerados em almofariz de ágata e passados integralmente em peneira de 0,075mm (ABNT nº 200), Em seguida, foram montadas lâminas escavadas. As lâminas foram submetidas ao difratômetro de raio-X (DRX), com radiação Co K $\alpha$ , no intervalo entre 4 a 70 °2 $\theta$  a 1 passo s<sup>-1</sup>, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os picos dos minerais foram identificados nos difratogramas a partir de tabelas propostas por Chen (1977).

### **2.3 Avaliação Agronômica**

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, no período de 07/05 a 28/7 de 2014. Foram utilizadas amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) de dois solos: Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico argiloso (LVAd<sub>1</sub>) e Latossolo

Vermelho-Amarelo distrófico franco arenoso(LVAd<sub>2</sub>) cujas características físicas e químicas são apresentadas no Quadro 1.1.

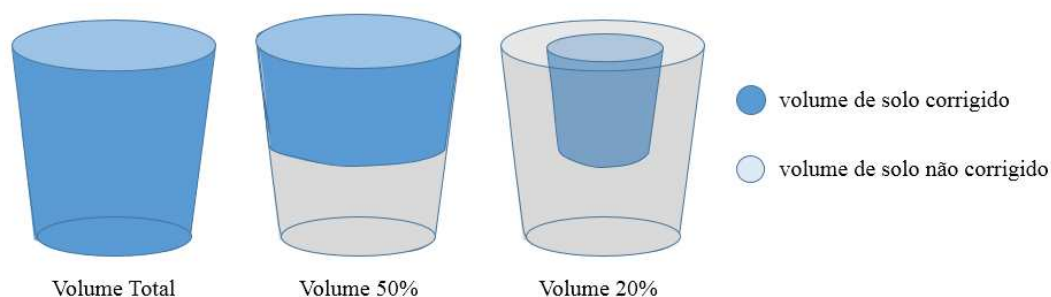
**Quadro 1.1** - Caracterização física e química da TFSA do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico argiloso (LVAd<sub>1</sub>) e do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico franco arenoso(LVAd<sub>2</sub>) utilizados no ensaio agrônômico

Solo <sup>1</sup>	pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	P-rem	MO	Areia	Silte	Argila
		—mg dm <sup>-3</sup> —		—cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> —				mg/L		—dag kg <sup>-1</sup> —		
LVAd <sub>1</sub>	5,09	3,2	26	1,48	0,13	1,10	9,9	13,1	5,20	12,0	9,0	79,0
LVAd <sub>2</sub>	5,19	1,3	24	0,24	0,07	0,40	2,6	30,6	0,89	77,0	4,0	19,0

pH em água – relação 1:2,5; P e K – Extrator Mehlich 1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> – Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; fósforo remanescente (P-rem) matéria orgânica (MO) pelo método Walkley & Black; Argila pelo método da pipeta, Areia e Silte por peneiramento.

As unidades experimentais consistiram de vasos preenchidos com 6 dm<sup>3</sup> de TFSA de cada solo, nos quais foram cultivadas oito plantas do híbrido de sorgo granífero BRS 310 (*Sorghum bicolor* (L.) Moench).

Além dos dois subprodutos (SD e SF) foi utilizado o corretivo de acidez (CA) obtido pela mistura CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> p.a. na relação molar Ca:Mg de 4:1. As doses do corretivo, do SD e do SF corresponderam a 0,25; 0,5; 1 e 1,5 vezes da necessidade de calagem (NC) estimada pelo método de neutralização de Al<sup>3+</sup> e elevação dos teores de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> de acordo com as características do solo e do sorgo (Alvarez V. et al. 1999) corrigidas pelo PRNT. O corretivo e subprodutos foram aplicados em 20, 50 ou 100 % do volume do solo (Figura 1.1). Também foram utilizados vasos com o solo sem corretivo de acidez, que corresponderão ao tratamento controle.



**Figura 1.1** - Esquema detalhando as formas de aplicação do corretivo de acidez e dos subprodutos da deslamagem (SD) e flotação (SF) do minério fosfático de Irecê.

Assim, o desenho experimental foi o fatorial (2 x 3 x 12) + 2, correspondendo a: dois solos, três formas de aplicação corretivo (100, 50 e 20 % do volume de solo), doze tratamentos relativos às doses 0,25, 0,50, 1 e 1,5 vezes da NC combinadas em um fatorial incompleto de acordo com a matriz Baconiana (Quadro 1.2) e dois tratamentos adicionais, sem corretivo.

O corretivo e os subprodutos SD e SF foram aplicados e homogeneizados manualmente e os solos foram colocados nos vasos de acordo com a forma de aplicação (Figura 1.1). Em seguida o solo foi umedecido até 80 % do equivalente de umidade. Durante 30 dias a umidade foi monitorada por meio da variação de peso das unidades experimentais, sendo recomposta por meio de irrigações com água deionizada. Ao final deste período foram coletadas amostras dos solos, sendo que nos tratamentos com aplicação em 20 e 50 % do volume do solo as amostras foram coletadas na porção que recebeu o corretivo e subprodutos. O solo foi seco e convertido em TFSA.

**Quadro 1.2** - Tratamentos relativos às doses de corretivos de acordo com a estrutura de uma matriz Baconiana

Tratamento	Corretivos de Acidez do Solo		
	SD	SF	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub>
	Fração da NC <sup>1</sup>		
1	0	0	0,25
2	0	0	0,50
3	0	0	1,00
4	0	0	1,50
5	0,25	0	0
6	0,50	0	0
7	1,00	0	0
8	1,50	0	0
9	0	0,25	0
10	0	0,50	0
11	0	1,00	0
12	0	1,50	0

<sup>1</sup>: Fração da Necessidade de Calagem estabelecida em função do método da neutralização do Al<sup>3+</sup> e elevação dos teores de Ca e Mg (Alvarez V. et al., 1999).

Foram transplantadas em cada vaso oito plântulas de sorgo com 10 dias após a germinação. Sete dias após o transplântio foram aplicados via solução nutritiva 0,81; 1,33; 1,55; 3,66; 0,15 e 4,00 mg/dm<sup>3</sup> de B, Cu, Fe, Mn,

Mo e Zn respectivamente. A solução contendo Fe foi preparada separadamente em combinação com EDTA, Também foram aplicados 40 mg/vaso de P na forma de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Esta mesma dose de P foi reaplicada 15 dias após a primeira aplicação porque as plantas apresentavam sintomas de deficiência. Foram aplicados simultaneamente 100  $\text{mg}/\text{dm}^3$  de N na forma de solução de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e 150  $\text{mg}/\text{dm}^3$  de K na forma de solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  em quatro parcelas semanais.

Cinquenta dias após o transplântio as plantas foram cortadas rente ao solo. O material fresco foi lavado em solução de HCl 1 % (v/v), detergente neutro 2 % (v/v) e água deionizada, em seguida foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C por 72 h. Determinou-se a massa da matéria seca e o material seco foi triturado em moinho tipo Willey e passado por peneira de 1 mm.

Após a colheita do sorgo foram coletadas amostras de solos, de acordo com o volume do solo que foi corrigido, conforme descrito anteriormente, As amostras foram secas e convertidas em TFSA para posterior análise.

O material vegetal foi submetido à digestão com solução nítrico-perclórica na relação de 1:3,  $\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$ . O extrato foi filtrado e submetido à análise para determinar os teores de P por espectrometria de absorção molecular pelo método de formação do complexo fósfo-molíbico adaptado por Braga e Defelipo, (1974) e Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica.

As amostras de solo coletadas antes e depois do cultivo do sorgo foram submetidas à análise de pH em água, na relação de 1:2,5 (EMBRAPA, 1997). Para determinação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foi obtido o extrato em KCl 1  $\text{mol L}^{-1}$  na relação solo:solução de 1:10 com agitação de 50 rpm e decantação por 16 h. A dosagem do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foi por espectrofotometria de absorção atômica (EMBRAPA, 1997).

O conteúdo de P, Ca ou Mg na parte aérea das plantas (mg/vaso) foi calculado pelo produto entre o teor de P, Ca ou Mg na planta (mg/g) e a produção de matéria seca (g).

Foram estimadas as variações nos teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  do solo nos 30 dias entre a aplicação do corretivo e dos subprodutos e o plantio do sorgo

$(\Delta CaMg)_i$  e durante os 50 dias de cultivo do sorgo ( $\Delta CaMg_f$ ). O  $(\Delta CaMg)_i$  (mg/vaso) foi calculado por meio da equação 1:

$$\Delta CaMg_i = (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{i \text{ trat}} - (Ca^{2+} + Mg^{2+})_{i \text{ controle}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

$(Ca^{2+} + Mg^{2+})_{i \text{ trat}}$  : massa de cálcio mais magnésio trocáveis (mg/vaso) em cada tratamento  $t_i$ , 30 dias após a aplicação do corretivo e do SD e SF;

$(Ca^{2+} + Mg^{2+})_{i \text{ controle}}$ : massa de cálcio mais magnésio trocáveis expresso em mg/vaso no tratamento controle, 30 dias após a aplicação do corretivo e do SD e SF.

O  $(\Delta CaMg)_f$  (mg/vaso) foi calculado por meio da equação 2:

$$\Delta CaMg_f = [(Ca^{2+} + Mg^{2+})_f \text{ trat} + (CaMg)_{\text{sorgo trat}}] - [(Ca^{2+} + Mg^{2+})_f \text{ controle} + (CaMg)_{\text{sorgo controle}}] \quad \text{Eq. 2}$$

onde:

$(Ca^{2+} + Mg^{2+})_f \text{ trat}$  : massa de cálcio mais magnésio trocáveis (mg/vaso) em cada tratamento  $t_i$ , após 55 dias de cultivo com sorgo;

$(CaMg)_{\text{sorgo trat}}$  : massa de cálcio mais magnésio acumulado na parte aérea das plantas de sorgo cultivadas durante 55 dias, em cada tratamento  $t_i$ ;

$(Ca^{2+} + Mg^{2+})_f \text{ controle}$  : massa de cálcio mais magnésio trocáveis (mg/vaso) no tratamento controle, após 55 dias de cultivo com sorgo;

$(CaMg)_{\text{sorgo controle}}$  : massa de cálcio mais magnésio acumulado na parte aérea das plantas de sorgo cultivadas durante 55 dias, no tratamento controle.

Estimou-se a solubilização do corretivo e dos subprodutos SD ou SF nos 30 dias entre a aplicação e o plantio do sorgo ( $Soli$ ) por meio da equação 3:

$$Sol_i (\%) = \Delta CaMg_i / CaMg_{adicionados} \times 100 \quad \text{Eq.}$$

3

onde:

$\Delta CaMg_i$  : variação na massa de cálcio mais magnésio trocáveis (mg/vaso) em cada tratamento  $t_i$ , nos 30 dias entre a aplicação dos corretivos e SD e SF e o plantio do sorgo;

$CaMg_{adicionados}$  : massa de cálcio mais magnésio (mg/vaso) adicionados na fora do corretivo, do SD ou SF nos respectivos tratamentos;

A solubilização do corretivo, dos subprodutos SD ou SF durante os 55 dias de cultivo do sorgo foi estimada por meio da equação 4:

$$Sol_f (\%) = \Delta CaMg_f / CaMg_{adicionados} \times 100 \quad \text{Eq.}$$

4

onde:

$\Delta CaMg_f$  : variação na massa de cálcio mais magnésio trocáveis (mg/vaso) em cada tratamento  $t_i$ , nos 55 dias de cultivo de sorgo com a aplicação dos corretivos e SD e SF;

$CaMg_{adicionados}$  : massa de cálcio mais magnésio (mg/vaso) adicionados na fora do corretivo, do SD ou SF nos respectivos tratamentos;

A solubilização total ( $Sol_{total}$ ) do corretivo e dos subprodutos SD ou SF foi estimada pela equação 5:

$$Sol_{total} (\%) = Sol_i (\%) + Sol_f (\%)$$

Estimou-se o P recuperado pela planta (Prec), proveniente do P presente no SD e SF, aplicados a 20, 50 e 100 % do volume do solo, conforme a equação 6.

$$Prec (\%) = \frac{P(.SF) - P(.CA)}{SF} \times 100$$

Eq. 6

onde:

P(SF): Conteúdo de P na parte aérea do sorgo (mg/vaso) em cada dose (fração da NC) e volume do solo ao qual foi aplicado (20, 50 ou 100 %), em tratamentos que receberam o SF.

P(CA): P acumulado na parte aérea do sorgo (mg/vaso) nas respectivas doses e volume de solo ao qual foi aplicado, em tratamentos que receberam CA.

SF: Dose de P (mg/vaso) em cada dose aplicada aos respectivos volumes de solo em que foram aplicados.

Os dados foram submetidos à análise de variância, ajustando-se regressões relacionando as variáveis respostas às doses de cada corretivo, considerando-se para definição da significância dos efeitos a probabilidade de 5 %.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos Subprodutos

De acordo com as análises químicas, o SD apresentou o dobro do teor de  $P_2O_5$  total em relação ao SF, enquanto os teores de  $CaO + MgO$  foram 40 % menores no SD em comparação ao SF (Quadro 1.3). As diferenças observadas podem ser explicadas pelas alterações físicas e químicas ocorridas ao longo da cadeia de produção de concentrado fosfático. A etapa de deslamagem consiste na separação de partículas por tamanho menor que 20  $\mu m$  por meio de hidrociclones, logo o SD é muito semelhante quimicamente ao minério primário de Irecê, pois sofreu apenas alterações físicas (Cekinski et al., 1990). O processo de flotação consiste basicamente na adesão seletiva de partículas minerais dispersas em um meio aquoso às bolhas de ar (Glembotskii, 1972). O SF é enriquecido em Ca e Mg e exaurido em P, pois um dos objetivos da flotação é reduzir os teores de Mg e Ca, tidos como impurezas do concentrado fosfático.

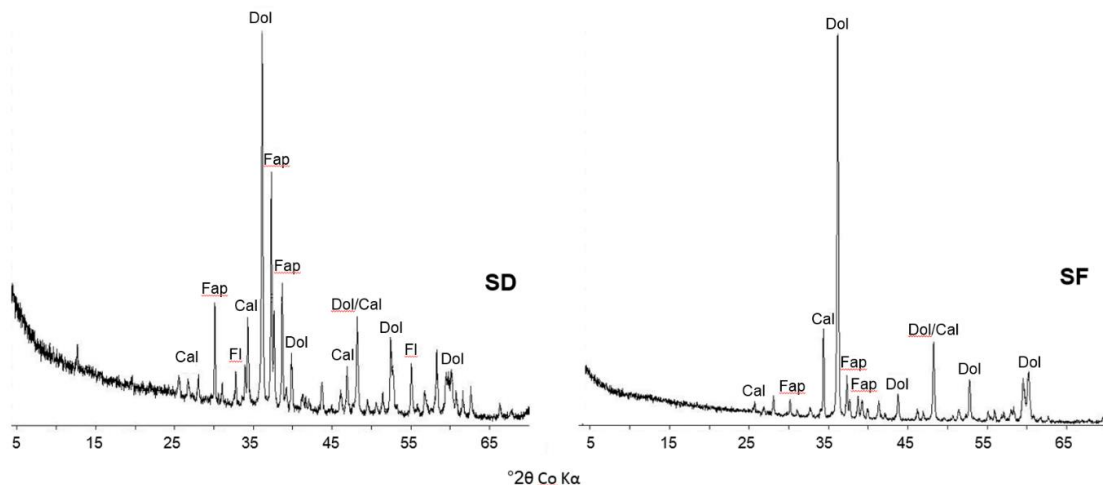
**Quadro 1.3** - Características físicas e químicas dos subprodutos de deslamagem (SD) e flotação (SF) do minério fosfático de Irecê.

Característica	SD	SF
	%	
$P_2O_5$ total	15,75	7,32
$P_2O_5$ ácido cítrico	2,70	1,22
P solúvel em $H_2O$	0,17	0,10
CaO	19,22	29,14
MgO	7,85	15,69
CaO+MgO	27,06	44,83
PN	61,09	87,75
RE	15,70	99,98
PRNT	9,59	87,73
Granulometria		
> 2 mm	46,66	0
2 – 0,84 mm	44,00	0
0,84 – 0,3 mm	7,95	0,28
<0,3 mm	1,39	99,72

PN: Poder neutralizante, RE: Reatividade, PRNT: Poder Relativo de Neutralização Total.

O SD apresentou cerca de 90 % de sua composição por frações maiores do que 0,84 mm, sendo considerado como granulado, enquanto o SF apresentou granulometria semelhante a um calcário filler, com predominância de partículas menores que 0,3 mm, (Quadro 1.3). De acordo com a Instrução Normativa - IN 35 do MAPA (2006), o SF poderia ser classificado como corretivo de acidez, pois apresentou teores de  $\text{CaO} + \text{MgO} \geq 38\%$ ,  $\text{PN} \geq 67\%$  e  $\text{MgO} \geq 5\%$ . O SD não foi enquadrado em nenhuma classe de corretivos de acidez, entretanto equivale a um fostato natural, por apresentar-se na forma granulada, com teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total relativamente elevado (Quadro 1.3).

A mineralogia do SD e SF é composta principalmente por dolomita (2,89; 2,67; 2,19; 2,01 e 1,78 Å), calcita (3,04; 3,86; 2,19 e 2,28 Å), fluorapatita (2,81; 3,44; 2,77 e 2,72 Å). Os picos de fluorita (3,15 e 1,93 Å) foram identificados apenas no SD (Figura 1.2). A presença de minerais fosfáticos e carbonáticos no SD e SF podem ser explicadas pela gênese sedimentar dos depósitos fosfáticos da região de Irecê, que ocorreu durante o éon proterozóico (Sanches, 2012).



**Figura 1.2** - Difratomogramas de raio X do SD e SF, (Dol: dolomita, Cal: calcita, Fap: fluorapatita e Fl: fluorita),

A origem sedimentar confere maior reatividade ao minério primário de Irecê do que aos fosfatos de origem ígnea ou magmática. Tal fato pode ser explicado pela maior superfície específica interna nos minérios de origem sedimentar razão da presença de substituições isomórficas de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ , (Novais et al., 2007 e Chien et al., 2011).

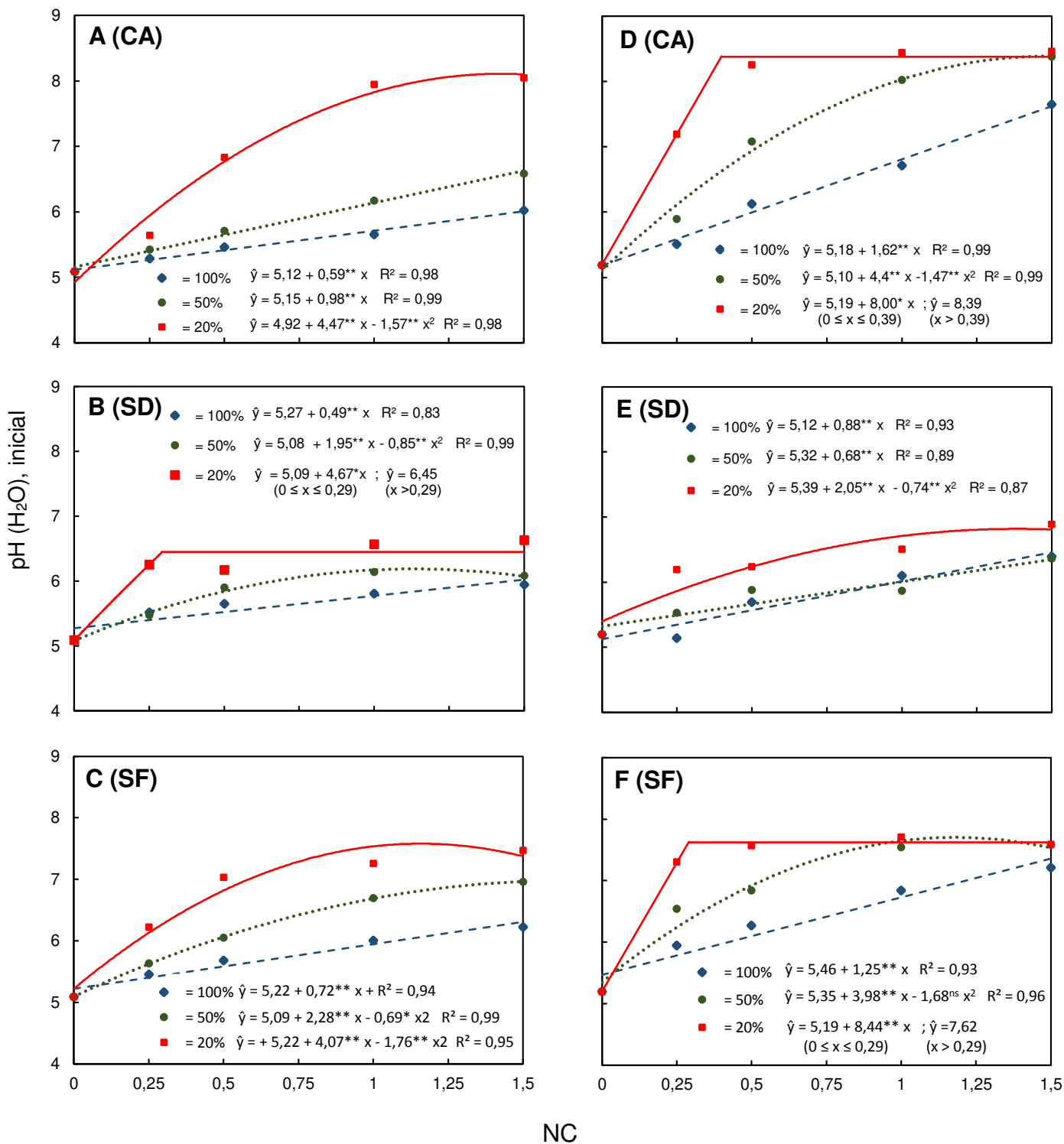
## **3.2 Avaliação Agronômica dos Subprodutos**

### **3.2.1 Subprodutos como corretivos de acidez do solo**

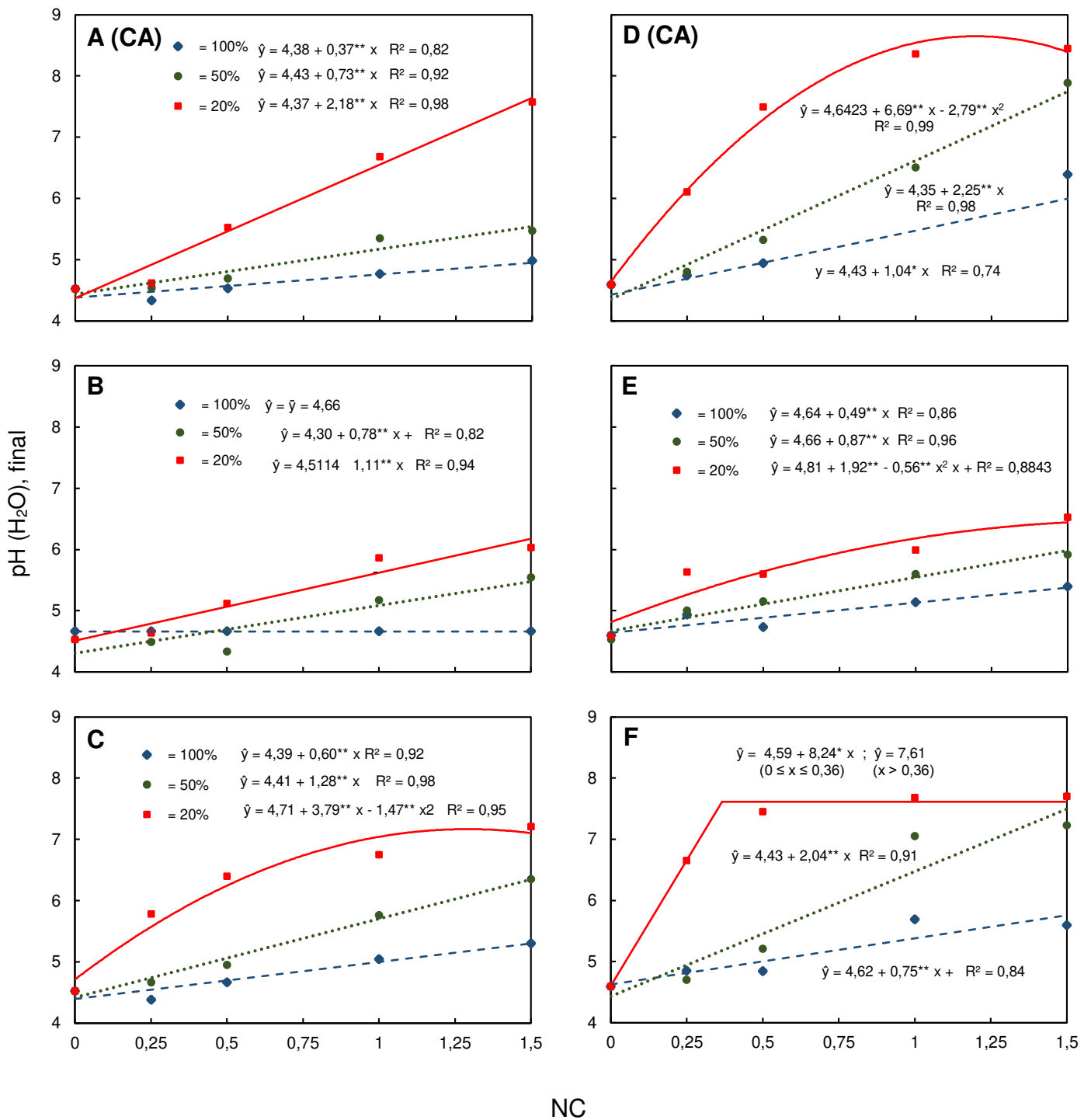
Até os 30 d após a aplicação, o corretivo de acidez (CA) e os subprodutos SD e SF promoveram maiores alterações no pH do solo arenoso do que no solo argiloso, apesar das menores doses aplicadas, considerando que 1,0 NC correspondeu a 2,1 e 3,0 t ha<sup>-1</sup> de calcário com PRNT de 100 %, para os solos arenoso e argiloso respectivamente (Figura 1.3). Essa diferença é atribuída ao maior poder tampão de acidez do solo argiloso.

A concentração das doses do CA, do SD e do SF em 20 e 50 % do volume do solo causou maiores valores pH do que na aplicação em todo o volume do solo, com exceção do SD no solo arenoso para aplicação em 100% e 50% do volume de solo (Figura 1.3). A aplicação de CA em 20 % do volume no solo arenoso, promoveu a estabilização do pH em 8,39 a partir da dose de 1,17 t ha<sup>-1</sup>. De acordo com Mello & Perez (2009), valores de pH acima de 8,0, limitam a solubilização de calcita e dolomita (minerais que constituem o CA). No entanto, a aplicação de SD e SF em 20 % do volume do solo, nos solos argiloso e arenoso respectivamente, promoveu a estabilização do pH em 6,45 e 7,62, para doses a partir de 1,42 e 0,7 t ha<sup>-1</sup>. O que pode ser atribuído à saturação da solução do solo e do complexo de troca por Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, limitando a solubilização dos subprodutos.

Para avaliar o potencial do SD e do SF como corretivo da acidez em relação ao CA foram estimadas com base nas equações de regressões (Figura 1.3) as doses necessárias de cada um para atingir-se o pH 6,0 em 30 dias com a aplicação em 100 % do volume do solo. Para o solo argiloso, foram necessários 4,47; 7,27 e 3,69 t ha<sup>-1</sup> de CA, SD e SF, respectivamente, enquanto que, para o arenoso, foram necessários 1,05; 3,44 e 1,03 t ha<sup>-1</sup>. Os maiores valores de pH<sub>i</sub> do solo, foram alcançados com o CA na dose de 1,5 NC aplicada em 20 % do volume do solo, correspondendo a 8,05 e 8,38 para os solos argiloso e arenoso respectivamente. Para a mesma dose e forma de aplicação do SD e SF atingiram pH iguais a 6,89 e 7,70 ambos para o solo arenoso (Figura 1.3).



**Figura 1.3** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e o pH H<sub>2</sub>O, 30 d após a aplicação da mistura de CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.



**Figura 1.4** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e o pH H<sub>2</sub>O, após o cultivo do sorgo, para CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.

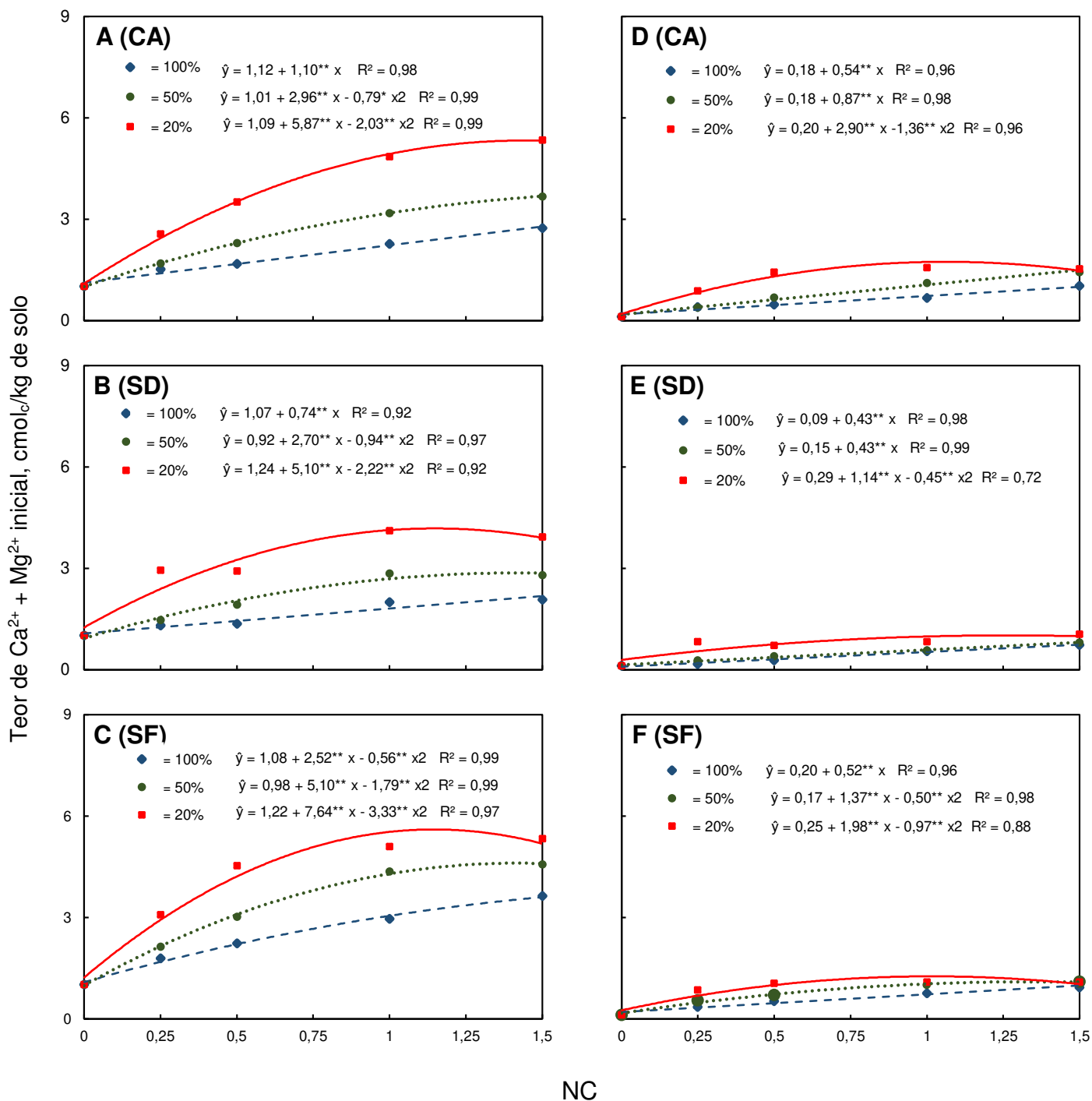
A variação do pH ao longo do cultivo com sorgo ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) foi, em média, de - 0,86, indicando que ocorreu acidificação do solo ao longo do cultivo (Figuras 1.3 e 1.4), embora tenha persistido o efeito positivo das doses do corretivo e subprodutos no pH do solo. A acidificação pode ser atribuída, em parte, à nitrificação considerando que se aplicou uma fonte amoniacal de N ( $\text{NO}_3\text{NH}_4$ ) o que pode ter estimulado nitrificação e conseqüentemente a liberação de  $\text{H}^+$  na solução do solo (Roberstson & Groffman. 2007; Trivelin et al., 1994). Além disso, durante a absorção de  $\text{NH}_4^+$ , as plantas promovem a extrusão de um  $\text{H}^+$  para a solução do solo (Soon & Miller. 1977)

O SF apresentou, em média,  $\Delta\text{pH}$  (0,78) menor do que CA (0,97) e SD (1,02) para o solo argiloso (Figuras 1.3 e 1.4). O que pode ser atribuído à maior solubilização de Ca e Mg ao longo do cultivo do sorgo com o SF em relação ao CA e SD.

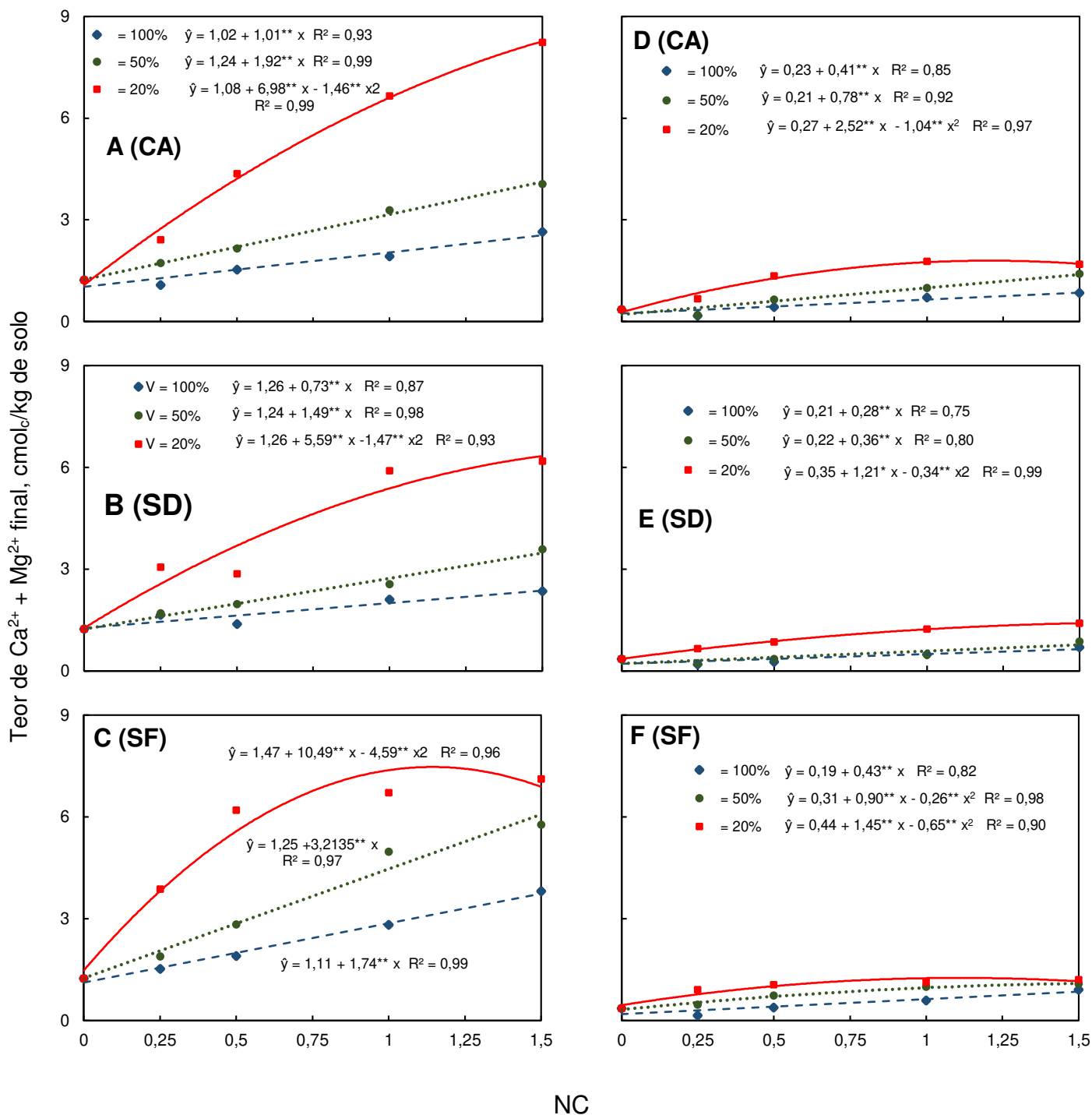
Independentemente da dose aplicada a aplicação mais localizada do corretivo e dos subprodutos SD e SF provocou maiores teores médios de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  nos dois solos (Figura 1.5). Os maiores teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  médios, ocorreram com a aplicação do CA: 5,35 e 1,58  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  para os solos argiloso e arenoso respectivamente (Figura 1.5).

Aos 30 d após a aplicação do CA, do SD e SF os teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  do solo argiloso foram, em média, três vezes maiores comparados ao solo arenoso (Figura 1.5). Tal diferença pode ser explicada pela maior CTC a pH 7 do solo argiloso (11,58  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ) do arenoso (e 2,97  $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ), considerando que ela é um dreno importante para o Ca e Mg que são solubilizados.

Para os dois solos e para as três formas de aplicação do CA, SD e SF, os teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  após o cultivo foram, em geral, maiores do que aqueles anteriores ao plantio do sorgo (Figuras 1.5 e 1.6), mesmo considerando o Ca e Mg absorvido pelas plantas, Tais resultados evidenciam que o tempo de 30 d não foi suficiente para solubilizar todo o Ca e Mg presentes nos corretivos aplicados, e que, em média, mais da metade da solubilização total (52 %) ocorreu durante o cultivo com sorgo (Figuras 1.7 e 1.8).



**Figura 1.5** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e o teor de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>, 30 d após a aplicação da mistura de CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.

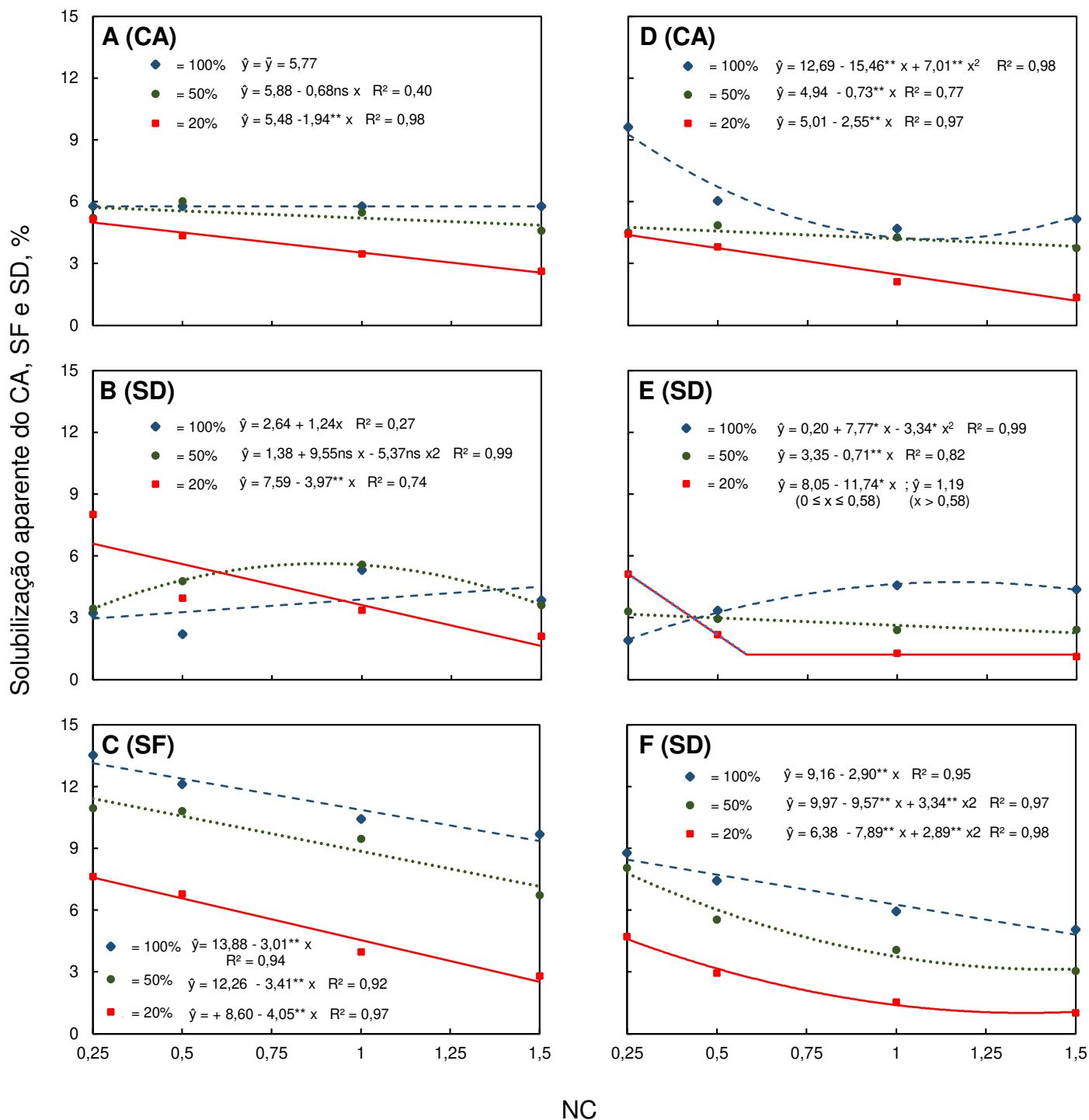


**Figura 1.6** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e o teor de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>, após o cultivo do sorgo, para CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub> na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.

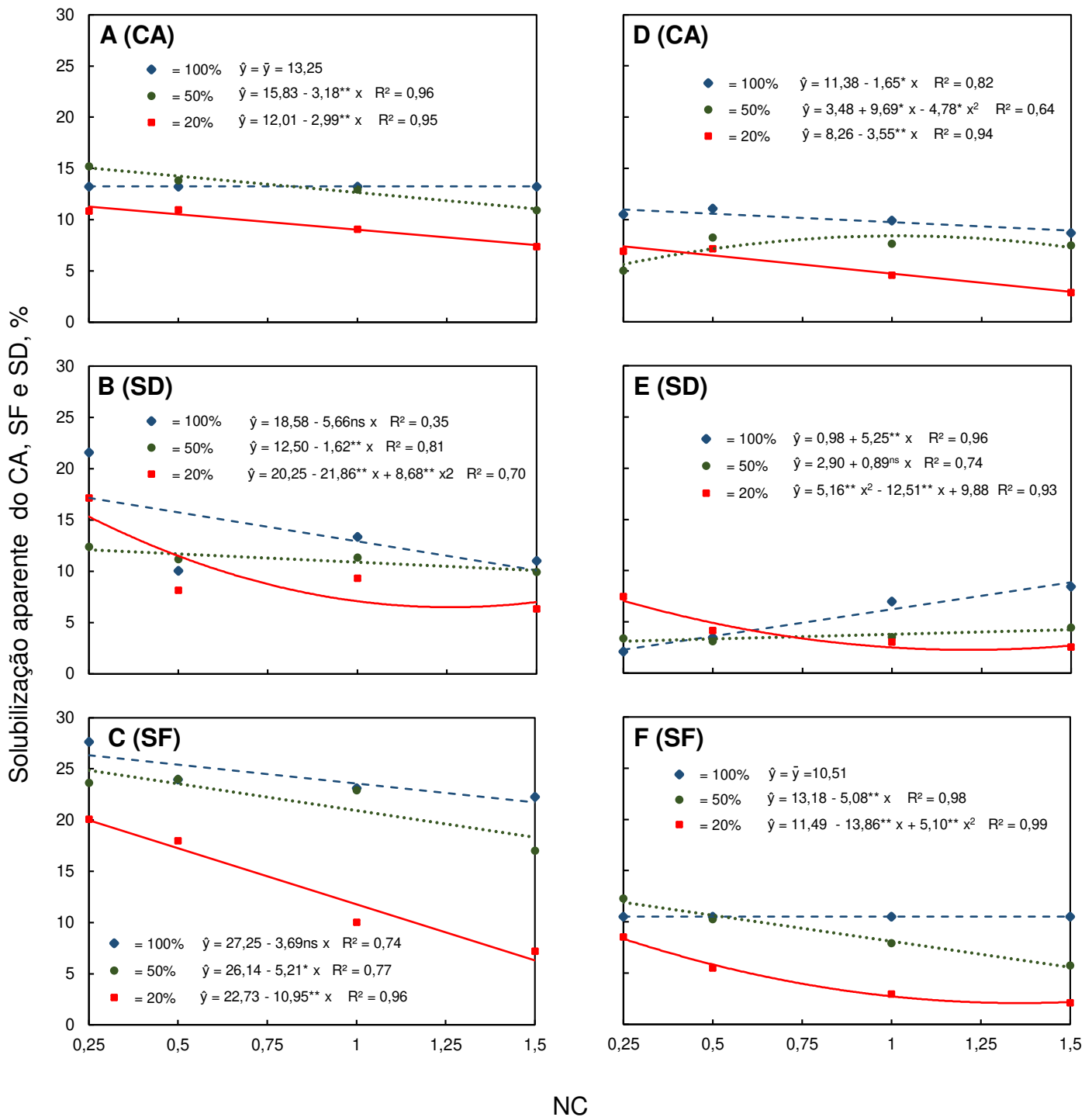
A solubilização aparente do CA, SD e SF, desde a aplicação até o fim do cultivo com sorgo, tendeu a ser maior em doses menores e em formas de aplicação com distribuição do corretivo em maior volume de solo. Para que a solubilização do  $\text{CaCO}_3$  ocorra, são necessários água, e drenos: solo e planta para o  $\text{Ca}^{2+}$ , (Sousa et al., 2007). Nos tratamentos que receberam doses maiores e aplicação localizada dos corretivos, o desgaste dos drenos, principalmente solo, foi mais rápido, interrompendo a solubilização de Ca e Mg.

Ao compararmos o CA, SD e SF, independentemente da dose e forma de aplicação, a porcentagem média da solubilização aparente, desde a aplicação até o fim do cultivo com sorgo, seguiu a sequência  $\text{SF} > \text{CA} > \text{SD}$  para os dois solos, e foi maior no solo argiloso comparado ao solo arenoso. A maior solubilização aparente no solo argiloso, pode ser explicada pelo maior dreno solo de Ca e Mg. A menor solubilização aparente do SD em relação às demais fontes era esperada em razão de sua forma granulada (Quadro 1.3).

A produção de matéria seca da parte aérea do sorgo (MS) foi maior no solo argiloso comparado ao solo arenoso (13,53 e 6,08 g/vaso respectivamente), independentemente da dose e forma de aplicação dos corretivos (Figura 1.9). As maiores produções de MS, foram observadas com a aplicação do SF, seguido do SD e por último no CA, para os dois solos (Figura 1.9). Nos solos argiloso e arenoso, as maiores produções de MS, ocorreram a aplicação em 50 e 100 % do volume do solo, e foram obtidas com as doses equivalentes à 3,18 e 1,82  $\text{t ha}^{-1}$  de SF, respectivamente, correspondendo a 0,93 e 0,76 da NC. Para o CA as produções de MS máximas nos solos argiloso e arenoso, ocorreram com a aplicação e 50 e 20 %, e corresponderam a doses iguais à 2,82 e 2,52  $\text{t ha}^{-1}$ , respectivamente, o que correspondeu a 0,94 e 1,2 da NC, Enquanto que, para o SD as maiores produções de MS nos solos argiloso e arenoso, ocorreram com a aplicação de 7,37 e 5,16  $\text{t ha}^{-1}$  em 20 % do volume do solo, e, equivalendo a 1,5 da NC (Figura 1.9).



**Figura 1.7** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e a solubilização aparente do CA, SD e SF, 30 d após a aplicação da mistura de  $CaCO_3 + MgCO_3$  na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.



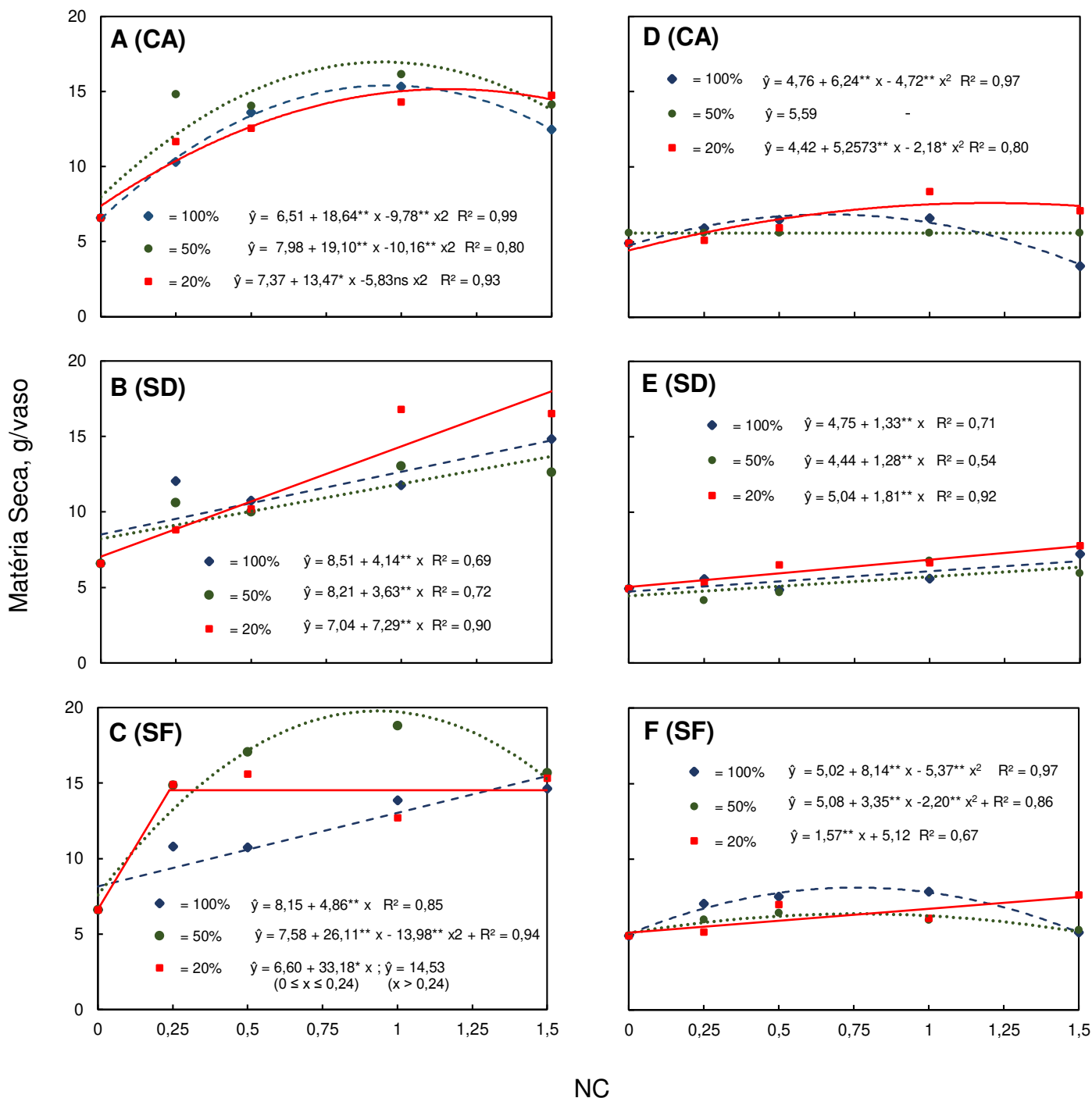
**Figura 1.8** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e a solubilização aparente do CA, SD e SF, após o cultivo do sorgo, para  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.

### 3.2.2 Subprodutos como fonte de P

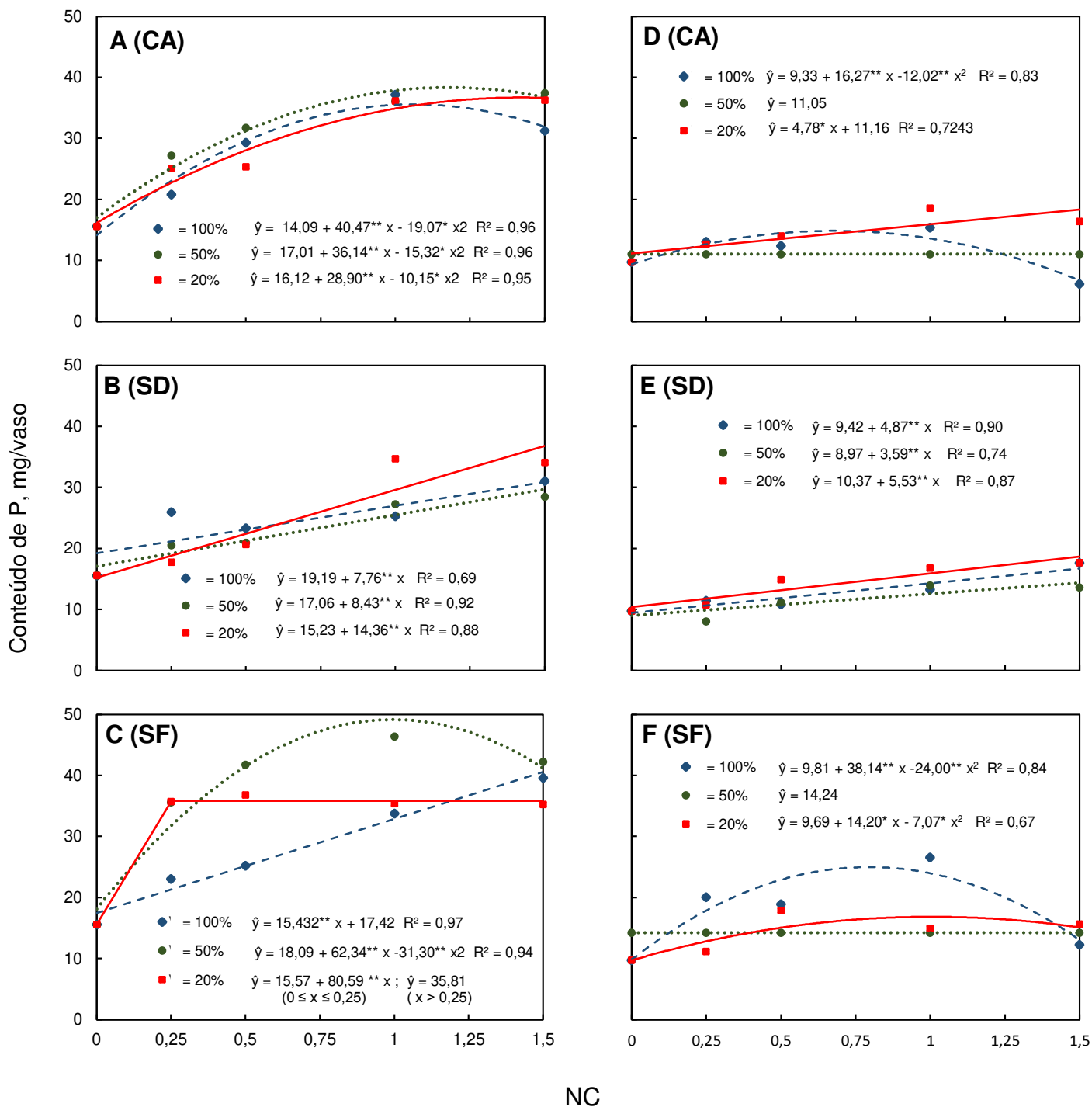
Ocorreu até o 20º dia após a germinação sintomas de deficiência de P generalizada. Considerando que na dose correspondente a 1,0 NC aplicaram-se 315 e 220 kg ha<sup>-1</sup> de P como SD e SF para o solo argiloso, respectivamente e a 100 e 70 kg ha<sup>-1</sup> para o solo arenoso isto indica que os dois subprodutos não apresentaram solubilidade suficiente para satisfazer a demanda de P do sorgo. A deficiência de P foi superada aplicando-se próximo às plantas 80 mg/vaso de P na forma de uma solução de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Apesar do SF não ter sido suficiente para satisfazer a demanda da cultura por P, constatou-se que parte do P absorvido pelo sorgo foi proveniente da solubilização do SF. O conteúdo máximo de P estimado para o SF foi igual a 49,13 mg/vaso de P, enquanto para o CA foi de 38,32 mg/vaso de P, ambos na forma de aplicação em 50 % do volume de solo e com NC = 0,93. (Figura 1.10), Por meio da diferença entre o conteúdo máximo de P proveniente da aplicação do SF e do CA, estima-se que 10,81 mg/vaso de P, ou 22 % do conteúdo total de P no tratamento que recebeu SF, foi proveniente da solubilização do SF. Para esse tratamento, estimou-se que o P recuperado pela planta, proveniente do SF, correspondeu a 3,83 % do P aplicado na forma de SF.

O aumento na absorção de P com as doses de SD foram equivalentes àquele obtido com as doses de CA (Figura 1.10). O que pode ser atribuído a baixa solubilização do P presente no SD. De acordo com Khasawneh & Doll (1978), a solubilidade de fosfatos de rocha, aumenta com a diminuição do tamanho das partículas até um valor de 0,15 mm, abaixo do qual não se tem mais ganho expressivo de solubilidade.



**Figura 1.9** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e a matéria seca da parte aérea do sorgo, para  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.



**Figura 1.10** - Relação entre a necessidade de calagem (NC) e conteúdo de P na parte aérea do sorgo, para  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  na relação molar de 4:1 (A e D) ou dos subprodutos da deslamagem (B e E) ou da flotação (C e F) do minério fosfático de Irecê, em 100, 50 ou 20 % do volume de dois Latossolos Vermelho-Amarelo: um argiloso (A, B e C) e outro arenoso (D, E e F). (1,0 NC correspondeu a 3,0 e 2,1 t/ha de calcário PRNT 100 % para o Latossolo argiloso e arenoso, respectivamente). \*, \*\* significativos a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente pelo teste de t.

#### 4. CONCLUSÕES

- De acordo com a IN 35 do MAPA (2006), o SF pode ser classificado como corretivo de acidez, pois apresenta teores de  $\text{CaO} + \text{MgO} \geq 38\%$ .  $\text{PN} \geq 67\%$  e  $\text{MgO} \geq 5\%$ ;
- O SF apresenta comportamento semelhante ou superior ao do CA, no que diz respeito à correção da acidez, fornecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e produção de matéria seca da parte aérea do sorgo;
- Apesar do SD e SF não terem sido suficientes para satisfazer a demanda da cultura por P, constatou-se que parte do P absorvido pelo sorgo foi proveniente da solubilização do SF.
- As formas de aplicação localizadas em 20 e 50 % do volume de solo, proporcionam maior produção de matéria seca para CA, SD e SF, nos solos argiloso e arenoso, exceto para SF no solo arenoso.
- O SD é menos eficiente em relação ao SF como corretivo da acidez e fonte de P, devido à baixa reatividade do SD por apresentar-se na forma granulada.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE. J. C. Metodologia Oficial de Análise de Corretivos de Acidez. 2ª Ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. 2009. 22p.
- ALCARDE. J. C. Corretivo de acidez dos solos: Características e interpretações técnicas. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. 1992. 26p. (Boletim Téc. 6).
- ALVAREZ V. V. H. DIAS. L. E.. RIBEIRO. A. C.. SOUZA. R. B. Uso de Gesso Agrícola. In: RIBEIRO. A. C.; GUIMARÃES. P. T. G.; ALVAREZ V.. V. H. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 1999. p.43-60.
- ANDA. Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes. Ed. 2011/2012. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos. 2012. p.232.
- ABRACAL. Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola. Calcário Agrícola Brasil: consumo aparente por estado (2010/2011). Disponível em <<http://www.calcario-rs.com.br>>. Acessado em 17 de Dezembro de 2013.
- BRAGA, J.M.; DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e planta. Revista Ceres, Viçosa, v.21, n.113, p.73-85, 1974.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 35, de 5 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes. Corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I. II. III. IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. Brasília: Diário Oficial da República Federativa do Brasil. 2006. p.8.
- CEKINSKI. E. Fertilizantes fosfatados. In: CEKINSKI. E.; CALMONOVICI. C. E.; BICHARA. J. M.; FABIANI. M.; GIULIETTI. M.; CASTRO. M. L. M. M.; SILVEIRA. P. B. M.; PRESSINOTTI. Q. S. H. C.; GUARDANI. R. Tecnologia de produção de fertilizantes. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1990. p. 95-129.
- 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. 1977.
- 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.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de

- solo. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 1997. 212p.
- GLEMBOTSKII. V. A., Klassen. V. I., Plaksin. I. N. Flotation. Edited by Harold S. Robinovich Editor. Tsvetneye Mettaly Primary Sources. New York. 1972. 633p.
- KHASAWNEH. F.E. & DOLL. E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. Adv. Agron., New York. 30:159-206. 1978.
- MELLO. J. W. V.; & PEREZ. D. V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO. V. de F.; ALLEONI. L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2009. 1:151-250p.
- NOVAIS. R. F.; SMYTH. T. J.; NUNES. F. N. Fósforo. In: NOVAIS. R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS. N.F.; FONTES. R.L.F.; CANTARUTTI. R.B. & NEVES. J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. 471-550p.
- SOUSA. D. M. G.; MIRANDA. L. N. & OLIVEIRA. S. A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS. R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS. N.F.; FONTES. R.L.F.; CANTARUTTI. R.B. & NEVES. J.C.L. Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007. 205-275p.
- SOON. Y.K. & MILLER. M. H. Changes in rhizosphere due to  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  fertilization and phosphorus uptake by seedlings (*Zea Mays* L.) Soil Sci. Soc. Am. J. 41:77-80. 1977.
- TRIVELIN. P.C.O.; LARA CABEZAS. W.A.R.; BOARETO. A.E. Dinâmica do nitrogênio de fertilizantes fluidos no sistema solo-planta. In: VITTI. G.C.; BOARETO. A.E. (Ed.) Fertilizantes fluidos. Piracicaba: POTAFOS p. 253-268. 1994.

## CAPÍTULO 2

### **AVALIAÇÃO DA DIFUSÃO DE FÓSFORO DE FERTILIZANTES SOLÚVEIS E SUBPRODUTO DE MINÉRIO FOSFÁTICO EM PLACA DE PETRI**

#### **RESUMO**

O fósforo (P) é considerado o nutriente mais limitante à produção de diversas culturas no Brasil. Para a obtenção de altas produtividades, o fornecimento de P via fertilização é imprescindível. Porém, o manejo da adubação fosfatada é particularmente dificultado, devido fenômenos de adsorção e precipitação, que transformam o P em formas não disponíveis às plantas. Com a exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani fertilizantes, prevê-se a geração de um subproduto da produção de concentrado fosfático, proveniente da etapa de deslamagem (SD). O SD apresenta características químicas e físicas que o potencializa como fonte de P. Encontrar um destino funcional para o SD contribuirá para a redução de um expressivo passivo ambiental. Além de testes agrônômicos o entendimento das reações químicas na interface grânulo-solo é fundamental para avaliação do desempenho agrônômico dos fertilizantes. Neste contexto, este trabalho objetivou integrar métodos químicos e espectroscópicos para avaliar a dinâmica do P em grânulos de fertilizantes totalmente acidulados, no SD e a na mistura dos grânulos de SD com fosfatados acidulados. Foi realizado um experimento em condições controladas, com a aplicação de grânulos de fosfato monoamônio (MAP), super fosfato simples (SS) e SD e das misturas de (MAP+SD e SS+SD) na região central de placas petri em um LVAd argiloso. Após 30 d de tratamento, o solo foi amostrado na forma de anéis concêntricos. Observou-se que após 30 d de incubação, a dissolução do MAP foi completa, enquanto a do SS foi parcial e o SD permaneceu intacto. O MAP foi o fertilizante que favoreceu a maior difusão do P pelo solo (até 27 mm do grânulo), o que pode ser atribuído ao seu íon acompanhante  $\text{NH}_4^+$ . A difusão do P no SS e SD ocorreu até 7 e 0 mm, respectivamente. De acordo com o ajuste de combinação linear (linear combination fitting – LCF) as formas de P adsorvidas a oxidróxidos de Fe e Al e associadas a compostos orgânicos predominaram em todas as secções das placas de petri, o que é compatível com as características químicas e mineralógicas do LVAd. Na primeira secção 0-7

mm, o ajuste de combinação linear indicou a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos Fe e Al, o que pode atribuído a alta atividade de P na região mais próxima do grânulo de fertilizante.

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é considerado o nutriente mais limitante à produção de diversas culturas no Brasil, pois, em geral, os solos apresentam baixa disponibilidade natural do nutriente. Para a obtenção de altas produtividades, o fornecimento de P via fertilização é imprescindível. Porém, o manejo da adubação fosfatada é particularmente dificultado, devido fenômenos de adsorção e precipitação, que transformam o P em formas não disponíveis às plantas (Novais & Smyth, 1999). Como consequência o Brasil é quarto maior consumidor de fertilizantes fosfatados do mundo, com dependência externa de aproximadamente 45 % (ANDA, 2012).

De acordo com o Centro Internacional de Desenvolvimento de Fertilizantes – IFDC (van Kauwenberg, 2010), estima-se que as reservas mundiais de P durariam cerca de 300 a 400 anos. Entretanto, as reservas de excelente qualidade já se exauriram, ou estão próximas disso, e o setor de fertilizantes está cada vez mais dependente de reservas de menor qualidade. A ausência de depósitos fosfáticos de boa qualidade no Brasil, associada ao elevado custo dos fertilizantes fosfatados, justificam estudos para otimizar a eficiência no uso de adubos fosfatados.

Com a exploração dos depósitos fosfáticos em Irecê (BA) pela empresa Galvani Fertilizantes, prevê-se a geração de um subproduto da produção de concentrado fosfático, proveniente da etapa de deslamagem (SD). Análises preliminares mostram que o SD apresenta características químicas e físicas que o potencializa como fonte de P não solúvel. Encontrar um destino funcional para o SD contribuirá para a redução de um expressivo passivo ambiental.

Além de testes agronômicos o entendimento das reações químicas na interface grânulo-solo é fundamental para avaliação do desempenho agronômico dos fertilizantes (McLaughlin et al., 2011).

Fertilizantes fosfatados acidulados tais como: superfosfato simples ou triplo fosfatos de amônio ou diamônico constituem as principais fontes de P utilizada na agricultura (Leikan & Achorn, 2005). Independente da elevada eficiência agronômica, existem diferenças marcantes quanto aos produtos gerados na interface dos grânulos destes fertilizantes com o solo (Hedley &

McLaughlin, 2005). A solubilização destes fertilizantes acidulados, criam zonas saturadas ao redor dos grânulos, alterando o pH, a atividade de elementos, levando geralmente ao processo de precipitação de formas de P ligadas à Fe e Al em solos ácidos e a Ca em solos calcareos e alcalinos (Bolan & Hedley, 1990).

Vários métodos têm sido utilizados para estudar a dinâmica do P no solo, tais como o fracionamento do P (Chang & Jackson 1957 e Hedley et al., 1982) e técnicas isotópicas com  $^{32}\text{P}$  (Lombi et al., 2004). Além destas técnicas, a espectroscopia avançada, baseada na luz síncrotron, tem demonstrado ser uma técnica poderosa para avaliar, identificar e quantificar espécies e fases minerais dos nutrientes no solo (Beauchemin et al., 2003; Hesterberg, 2010; Liu et al., 2013; Eriksson et al., 2015).

A espectroscopia de raios-X (X-ray Absorption Spectroscopy – XAS) que utiliza a luz síncrotron, engloba duas técnicas que são utilizadas na ciência do solo. *X-ray absorption near edge structure* (XANES) e *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) Kelly et al., (2008).

As diferenças espectrais demonstraram que a técnica XANES é promissora para identificar de formas de P no solo (Hesterberg et al., 1999, Souza-Filho, 2014, Eriksson et al., 2015). Neste contexto, este trabalho objetivou integrar métodos químicos e espectroscópicos para avaliar a dinâmica do P em grânulos de fertilizantes totalmente acidulados, no SD e a na mistura dos grânulos de SD com fosfatados acidulados.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1.1 Caracterização Física, Química e Mineralógica do SD**

A caracterização do SD foi realizada nos laboratórios de Física, Fertilidade e Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, MG. Foram obtidas subamostras por meio de quarteamento da amostra até se obter cerca de 250 g de cada subproduto, conforme Alcarde (2009). Em seguida, as subamostras foram secas em estufa à 105 °C com circulação forçada de ar até peso constante. Metade das subamostras foram trituradas em almofariz de ágata e passadas integralmente em peneira de 0,30 mm (Nº 50 – ABNT) para posteriores caracterizações química e mineralógica e a outra metade foi utilizada na caracterização física.

Para a análise granulométrica a subamostra de SD foi colocada em um conjunto de peneiras de malha nº 10 (2 mm), 20 (0,84 mm) e 50 (0,30 mm) (ABNT) e agitada por cinco minutos no agitador mecânico de peneiras.

Para determinação do teor total de P, 0,500 g da amostra ( $\leq 0,3$  mm) foi colocada em tubo de bloco digestor que recebeu 5 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub> relação 1:3) e foi mantido por uma noite em capela para pré-tratamento. A abertura foi completada na manhã seguinte, com elevação gradativa da temperatura do bloco digestor até 200 °C, onde permaneceu até que todo material tivesse sido dissolvido. O extrato foi diluído com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol/L, homogeneizado e filtrado. A dosagem do P foi feita por espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

O P solúvel foi obtido em água por meio da lavagem da amostra com água deionizada em papel filtro, até completar o volume de 200 mL. O P solúvel em ácido cítrico 2 %, relação amostra-solução de 1:200 foi obtido por meio da agitação da amostra a 50 rpm durante 30 min e o extrato obtido por posterior filtragem. O P solúvel em água e P solúvel em ácido cítrico foram dosados por meio da espectrometria absorção molecular (EMBRAPA, 1997).

Para a caracterização mineralógica, os subprodutos foram triturados em almofariz de ágata e passados integralmente em peneira de 0,075mm (ABNT nº 200), Em seguida, foram montadas lâminas escavadas. As lâminas

foram submetidas ao difratômetro de raio-X (DRX), com radiação Co K $\alpha$ , no intervalo entre 4 a 70 °2 $\theta$  a 1 passo s<sup>-1</sup>, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os picos dos minerais foram identificados nos difratogramas a partir de tabelas propostas por Chen (1977).

## 2.2.2 Caracterização Mineralógica do Solo

Para a caracterização mineralógica, o solo foi triturado em almofariz de ágata e passado integralmente em peneira de 1 mm. Em seguida, foi montada uma lâmina orientada, a qual foi submetida ao difratômetro de raio-X (DRX), com radiação Co K $\alpha$ , no intervalo entre 4 a 70 °2 $\theta$  a 1 passo s<sup>-1</sup>, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os picos dos minerais foram identificados no difratograma a partir de tabelas propostas por Chen (1977).

## 2.2 Avaliação da Difusão de Fósforo no Solo

Foram utilizadas amostras de TSFA de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de textura muito argilosa, de Sete Lagoas - MG (Quadro 2.1.). Foram testadas cinco fontes de P: fosfato monoamônico (MAP), super fosfato simples (SS), subproduto da deslamagem (SD) e a mistura das fontes solúveis com o SD: MAP+SD e SS+SD.

**Quadro 2.1.** Caracterização química e física do solo utilizado

pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	P-rem	MO	Areia	Silte	Argila
	— mg dm <sup>-3</sup> —		———— cmolc dm <sup>-3</sup> ————				mg/L		———— dag kg <sup>-1</sup> ————		
5,09	3,2	26	1,48	0,13	1,10	9,9	13,1	5,20	12,0	9,0	79,0

pH em água – relação 1:2,5; P e K – Extrator Mehlich 1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> – Extrator KCl 1mol L<sup>-1</sup>; fósforo remanescente (P-rem) – (Avalrez V. 2000), matéria orgânica (MO) pelo método Walkley & Black; Argila pelo método da pipeta, Areia e Silte por peneiramento.

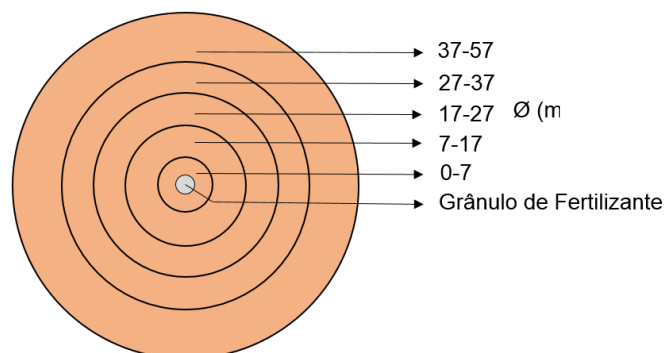
As unidades experimentais consistiram em 5 placas de petri (60 x 9 mm) preenchidas com 22,9 g de solo seco ao ar ( $\emptyset \leq 1$  mm). As amostras de solo foram umedecidas com água deionizada para atingir a 80 % capacidade máxima de retenção de água. Em seguida, as placas de petri foram vedadas com filme de PVC e permaneceram incubadas por 24 h para uniformizar o conteúdo de água na massa de solo.

Após este período foram colocados no centro das placas de petri um grânulo de cada um dos fertilizantes acidulados ou dois grânulos nos

tratamentos com a mistura com SD, com massa igual a  $250 \pm 5$  mg. Os grânulos foram introduzidos até a metade da camada de solo e recobertos com solo. Em seguida, as placas foram vedadas com filme de PVC e submetidos à incubação por 30 dias em incubadora B.O.D. a  $25^{\circ}\text{C}$ . O mesmo procedimento foi realizado as com placa contendo somente solo (tratamento controle).

Após o período de incubação, as placas de petri foram abertas e o solo amostrado na forma de anéis concêntricos, a partir da secção de maior diâmetro em direção ao centro da placa com espessuras de 7, 17, 27 e 37 mm (Figura 2). O solo foi seco em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  até atingir massa constante e passada integralmente em peneira com malha de 1 mm.

Foram determinados: pH em água na relação solo:solução de 1:15, e teores totais de P, Ca e Mg em extrato de água régia com dosagem por espectrometria de emissão ótica acoplada ao plasma induzido (ICP-OES).



**Figura 2.** Representação gráfica das secções do solo amostradas na placa de petri.

Foram montadas lâminas escavadas com amostras do SD com granulometria menor que  $0,075\text{mm}$ . As lâminas foram submetidas ao difratômetro de raio-X (DRX), com radiação de  $\text{Co K}\alpha$ , no intervalo entre  $4$  a  $70^{\circ}2\theta$  a  $1$  passo  $\text{s}^{-1}$ , com tensão de  $40\text{ kV}$  e corrente de  $30\text{ mA}$ . Os picos dos minerais foram identificados nos difratogramas de raio X a partir de tabelas propostas por Chen (1977).

Amostras do solo com textura menor que  $0,075\text{ mm}$  foram submetidas à *X-ray absorption near edge structure* (XANES) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP. Os dados espectrais do XANES foram analisados utilizando o software Athena<sup>®</sup> (Ravel; Newville, 2005). A

especiaçãoção foi feita usando o procedimento *linear combination fitting* (LCF), 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, considerando-se o limite de significância a 5 %.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1.1 Caracterização do SD

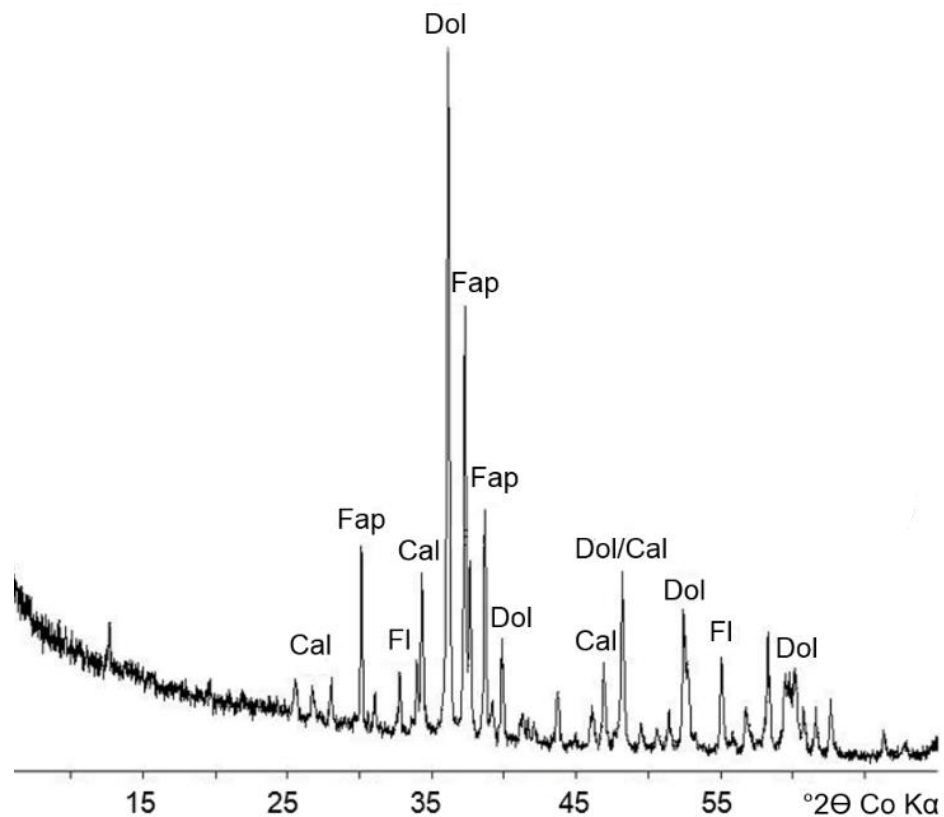
A etapa de deslamagem consiste na separação de partículas por tamanho menor que 20  $\mu\text{m}$  por meio de hidrociclones, logo o SD é semelhante quimicamente ao minério primário de Irecê, pois sofreu apenas alterações físicas (Cekinski, 1990).

**Quadro 2.2.** Características físicas e químicas do subproduto de deslamagem do minério fosfático de Irecê.

Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Granulometria			
	total	ác. cítrico	solúvel. em H <sub>2</sub> O	> 2 mm	2 – 0,84 mm	0,84 – 0,3 mm	<0,3 mm
%							
SD	15,75	2,7	0,17	46,66	44	7,95	1,39

O SD apresentou cerca de 90 % de sua composição por frações maiores do que 0,84 mm, sendo considerado como granulado, O SD equivale a um fostato natural, por apresentar-se na forma granulada, com teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total relativamente elevado (Quadro 2.2).

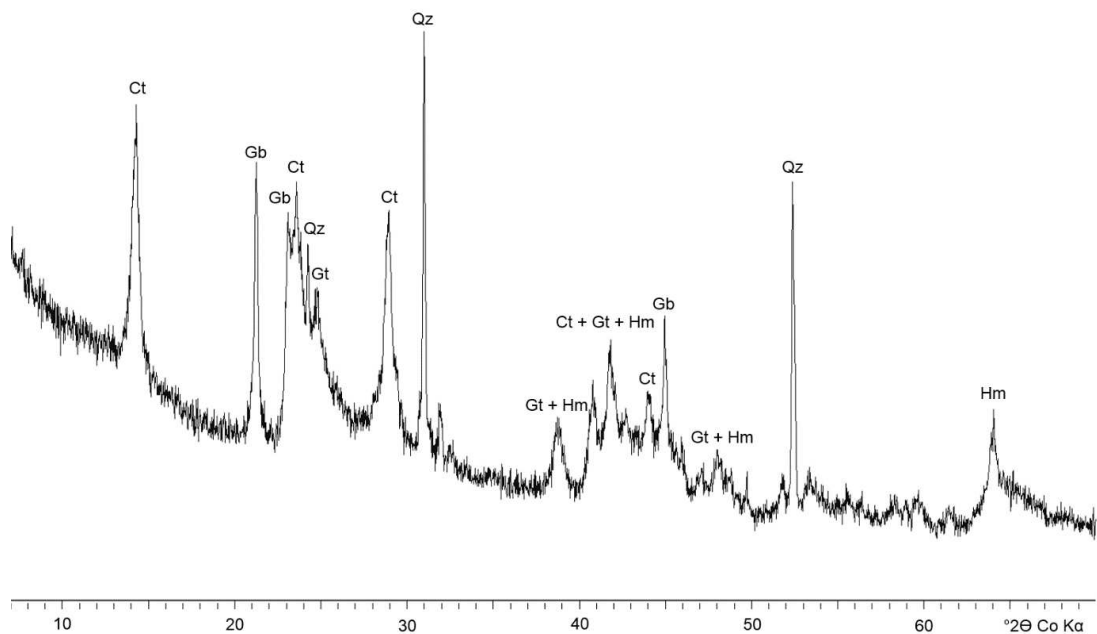
A mineralogia do SD é composta principalmente por dolomita (2,89; 2,67; 2,19; 2,01 e 1,78 Å), calcita (3,04; 3,86; 2,19 e 2,28 Å), fluorapatita (2,81; 3,44; 2,77 e 2,72 Å) (Figura 2.2). A presença de minerais fosfáticos e carbonáticos no SD pode ser explicadas pela gênese sedimentar dos depósitos fosfáticos da região de Irecê, que ocorreu durante o Neoproterozóico (Sanches, 2012).



**Figura 2.2.1** Difratoograma de raio X do SD do minério de Irecê (Dol = dolomita, Cal = calcita, Fap = fluorapatita e FI = fluorita).

### 3.1.1 Caracterização Mineralógica do solo

A mineralogia do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico é composta por quartzo (4,26; 3,34; 2,50 e 2,01 Å), caulinita (7,18; 4,36; 3,58; 2,49 e 2,38 Å), gibbsita (4,85; 4,37; 2,38 e 2,28 Å), goethita (4,18; 2,69; 2,49 e 2,20 Å) e hematita (2,20; 2,69; 2,51 e 1,69 Å) (Figura 2.2.2). A presença de caulinita e óxidos de ferro e alumínio, indica o avançado desenvolvimento do solo (Figura 2.2.2). A presença destes minerais, associados à textura muito argilosa justificam os baixos valores de fósforo remanescente (13,1 mg/L) e CTC a pH 7,0 (11,57 cmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup>) (Quadro 2.1), e favorecem a ocorrência da adsorção específica do P aos óxidos de ferro e alumínio (Novais & Smith, 1999).

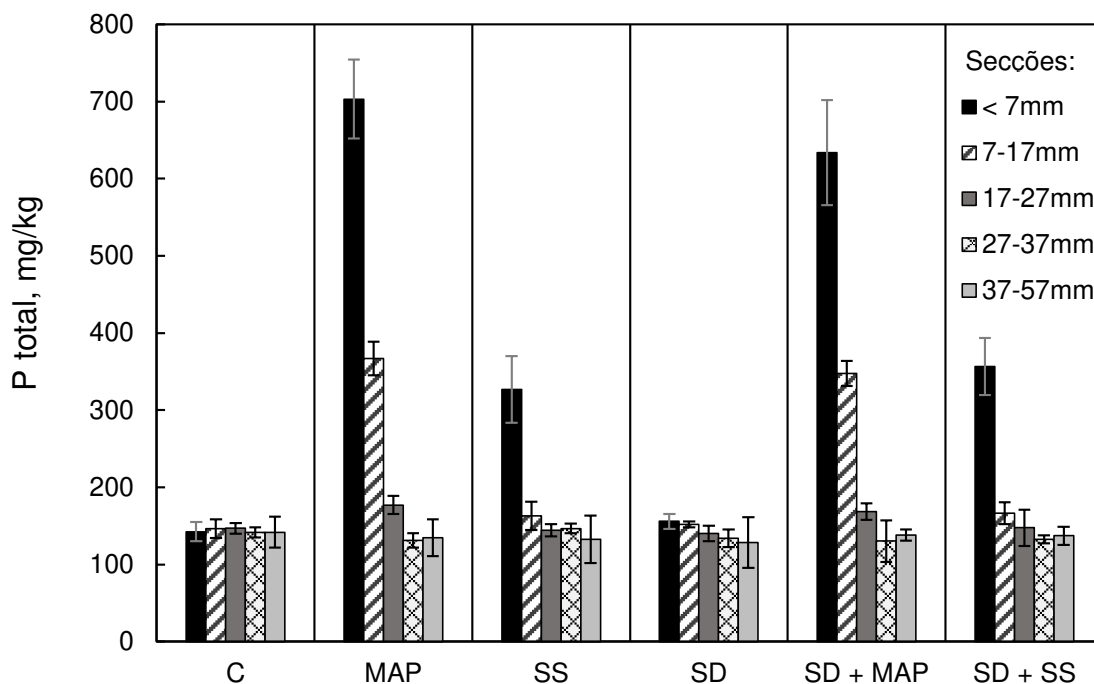


**Figura 2.2.2** Difratoograma de raio X do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de Sete Lagoas - MG, amostra completa (Ct = caulinita; Gb = gibbsita; Gt = goethita; Hm = hematita; Qz = quartzo).

### Difusão de Fósforo no Solo

Durante amostragem das secções na placa de petri, constatou-se visualmente que os grânulos de MAP dissolveram completamente, restando espaços vazios onde os grânulos haviam sido aplicados. Os grânulos de SS dissolveram parcialmente e os grânulos do SD permaneceram aparentemente intactos.

Após 30 d da aplicação dos tratamentos, os fertilizantes solúveis (MAP e SS) promoveram maiores alterações teores médios de P total em relação ao SD. O fósforo presente no MAP e SS, difundiu-se até a terceira (27 mm de Ø) e primeira (7 mm de Ø) secções respectivamente. Por outro lado, o SD não promoveu alterações no teor médio de P total, em relação ao tratamento controle (sem fertilizante - C) (Figura 2.3). A Aplicação das misturas do SD com SS e MAP, não influenciou a difusão do P presente nas fontes solúveis em relação a aplicação isolada destas fontes (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Teor médio de P total do solo nas secções da placa de petri após a aplicação dos grânulos de fertilizantes e do SD do minério de Irecê. As barras refletem o desvio padrão.

Assim como neste trabalho, Lombi et al. (2004) e Degrise & McLaughlin (2014), observaram que maior parte do P permaneceu na secção em que o grânulo foi aplicado (0-7 mm). Como o P possui elevada afinidade por diversos metais a permanência de grande parte do elemento próximo ao grânulo, após 30 d de tratamento, provavelmente ocorreu devido a formação de compostos de baixa solubilidade, como formas precipitadas e adsorvidas fósforo associado a ferro e alumínio.

A maior difusão do P proveniente MAP em relação ao SS (Figura 2.3), pode ser atribuída a maior concentração de P no grânulo de MAP em relação ao SS e SD. Outrora, Lombi et al. (2004) atribuíram a maior difusão do MAP em relação ao SS, devido ao cátion acompanhante,  $\text{NH}_4^+$  para o MAP e  $\text{Ca}^{2+}$  para o SS. Para que a dissolução seja contínua, é necessário que os produtos das dissolução saiam do sistema, evitando que a solução permaneça saturada, caso contrário, a concentração elementos químicos presentes ultrapassa a constante de solubilidade dos produtos formados, resultando na precipitação do P outrora liberado.

A baixa difusão do P presente no SD pode ser atribuída a um conjunto de fatores (Figura 2.3). O tempo de contato do SD com o solo foi de apenas

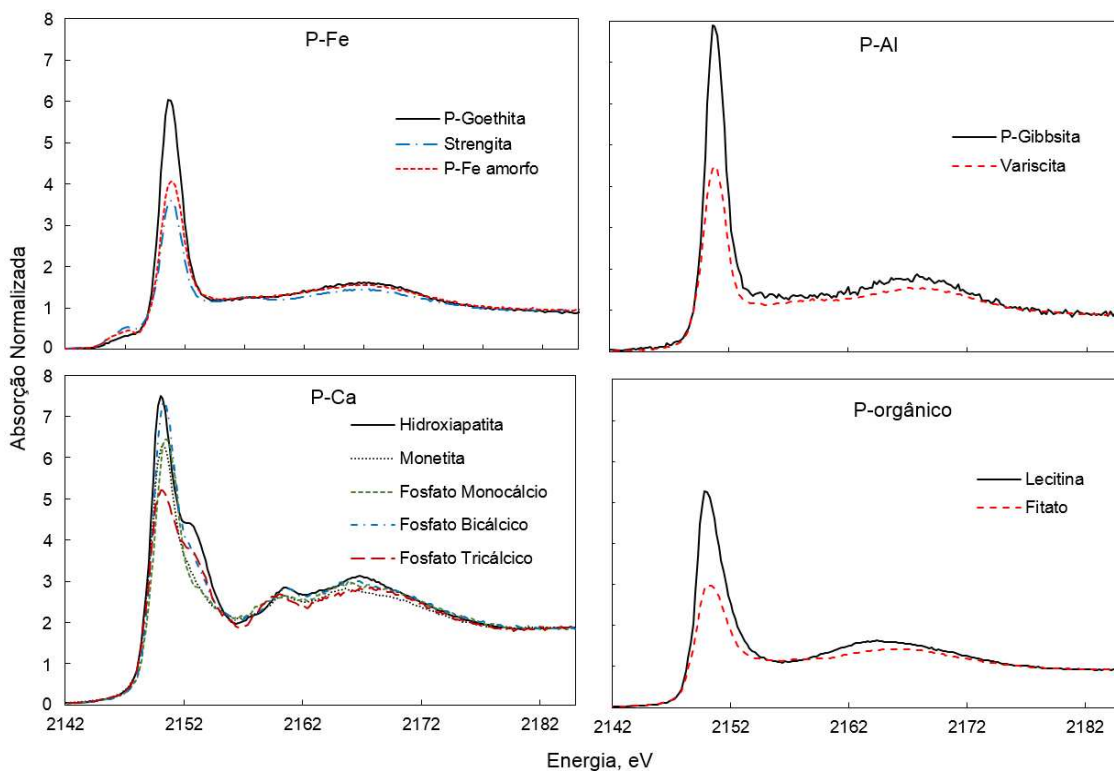
30 d, de acordo com Kaminski et al., (2007) o aumento da reatividade dos fosfatos de rocha é proporcional aumento do tempo de contato desses fosfatos com o solo. A presença de calcita e dolomita (Figura 2.2) no SD, confere um caráter alcalino ao subproduto. No entanto, Xiao et al., (2013) demonstram a maior acidez do solo como condição necessária para maior solubilização dos fosfatos de rocha. Por último, o estudo não utilizou nenhuma espécie vegetal. De acordo com Novais e Smith (1999), a presença de um dreno planta para os produtos da dissolução do fosfato, acelera a solubilização dos fosfatos de rocha.

### **3.3 X-ray absorption near edge structure (XANES)**

#### **3.3.1 Características espectrais dos padrões de fósforo**

Os espectros normalizados de XANES dos padrões de P associado a Ca, Al, Fe e compostos orgânicos (Figura 2.4), evidenciaram que diferentes espécies químicas de P têm características espectrais únicas. Nos espectros dos padrões de P associado a Fe, observou-se um fraco, mas claro ombro na pré-borda de absorção, que também foi observado por Hesterbergh et al., (1999), Beauchemin et al., (2003) e Eriksson et al., (2015). Este ombro foi maior nos fosfatos de ferro precipitados (strengita e fosfato de ferro amorfo) em relação ao P adsorvido em goethita (Figura 2.4).

De maneira geral, os espectros dos padrões em que o P está associado ao Ca (Figura 2.4), apresentaram ombros na pós-borda, outrora relatados por Franke & Hormes, (1995). Observou-se que nos espectros de hidroxiapatita, fosfato tricálcico e bicálcico essa feição foi maior do que no fosfato monocálcico, enquanto a monetita não apresentou ombro. De acordo com Hesterberg (2010), essa feição diminui com o aumento da solubilidade do mineral.

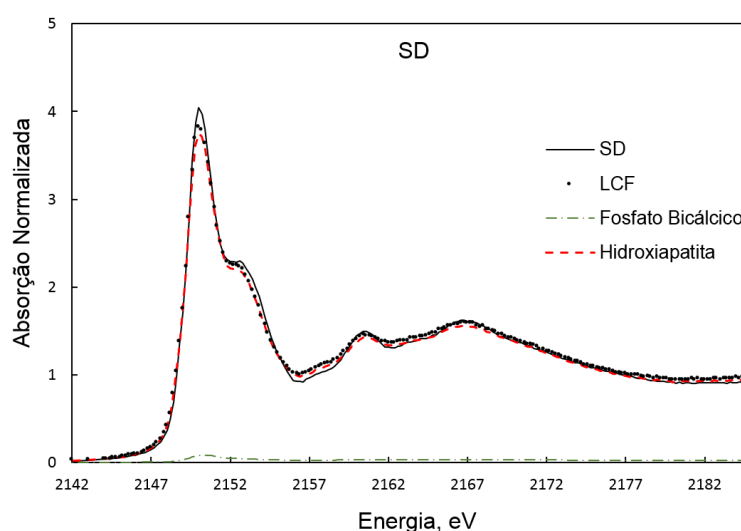


**Figura 2.4.** Espectros normalizados de alta resolução da borda de absorção (XANES) obtidos na camada K do fósforo dos padrões em que o fósforo está associado ao ferro (P-Fe), cálcio (P-Ca), alumínio (P-Al) e a formas orgânicas (P-orgânico), que foram utilizados para o ajuste de combinação linear (LCF).

Os espectros dos padrões de P associado a Al apresentaram picos “white line” intensos e finos, e um pequeno ruído na região da pré-borda de absorção, também constatados por Khare et al., (2007). Constatou-se que o espectro de P adsorvido a gibbsita apresentou maior ruído na região de pós-borda em relação a variscita. Por fim, os espectros dos padrões P orgânico apresentaram picos de menor intensidade comparados aos espectros dos demais padrões. No entanto, não mostraram feições tanto na pré-borda quanto na pós-borda de absorção o que torna difícil a diferenciação entre espécies de P orgânico (Doolette e Smernik, 2011; Hesterberg, 2010).

### 3.3.2 Características espectrais e ajuste de combinação linear (LCF) das amostras

Visando compreender melhor as formas de P presentes no SD, foi realizado o ajuste de combinação linear do SD com os todos os padrões de P associado a Ca, Fe e Al. Observou-se que o espectro do SD é semelhante ao da hidroxiapatita, com destaque para ombro na pós-borda de absorção (Figura 2.5). O LCF indicou que a participação do P presente no SD associado a Ca, na forma de compostos de baixa solubilidade como hidroxiapatita e do fosfato bicálcico. Tais resultados, corroboram a informação de que o SD apresenta baixa solubilidade.



**Figura 2.5.** Espectros normalizados de alta resolução da borda de absorção (XANES) obtidos na camada K do fósforo do SD, o LCF e os padrões incluídos no LCF do SD.

De modo geral, os ajustes de combinação linear (*linear combination fitting* - LCF) do solo, nas secções da placa de petri mais distantes do grânulo (7-27 mm), indicaram predominância de P adsorvido a oxidróxidos de Al e Fe, e P associado a formas orgânicas para (Quadro 2.3). Estes resultados são compatíveis com as características químicas e mineralógicas do LVAd utilizado, altamente desenvolvido, textura argilosa e elevado teor de matéria orgânica do solo (Quadro 2.1). De acordo com Lindsay (1979), Al e Fe, são elementos que controlam a dinâmica do P em solos ácidos, onde o Ca não exerce papel preponderante.

Na secção de 0-7 mm, em que os grânulos das fontes solúveis (MAP, SS) foram aplicados, o ajuste de combinação linear indicou a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos Fe e Al. O que pode ser atribuído a alta atividade de P na região mais próxima do grânulo de fertilizante. Mclaughlin et al. (2011), destacaram que tanto a adsorção quanto a precipitação são processos importantes, que controlam a dinâmica de P no solo, mas que quando a atividade de P é muito alta, a precipitação é mais importante.

**Quadro 2.3.** Distribuição relativa do fósforo estimada pelo ajuste de combinação linear (LCF) no solo das secções da placa de petri após a aplicação de SS, MAP, SD e as misturas de SD + SS e SD + MAP

Amostra	Secções	Fator-R	SSP	P-orgânico	P-Al	P-Fe	%	
							P-Al amorfo	P-Fe amorfo
	mm							
Controle		0,008	0,911	31 ± 2	63 ± 4	6 ± 6		
	0-7	0,003	0,961		85 ± 1			15 ± 1
SS	7-17	0,007	0,941	24 ± 2	71 ± 4	5 ± 6		
	17-27	0,008	0,906	30 ± 2	65 ± 4	5 ± 6		
MAP	0-7	0,002	0,946		73 ± 2	2 ± 1	25 ± 3	
	7-17	0,004	0,952	9 ± 1	63 ± 3	28 ± 4		
	17-27	0,007	0,946	27 ± 1	69 ± 4	4 ± 6		
SD	0-7	0,018	0,931	45 ± 1	55 ± 1			
	7-17	0,013	0,940	31 ± 1	69 ± 1			
	17-27	0,012	0,914	31 ± 1	69 ± 1			
SD+SS	0-7	0,003	1,000		36 ± 3	52 ± 6	11 ± 6	
	7-17	0,016	1,000	18 ± 1	33 ± 3	49 ± 2		
	17-27	0,016	1,001	26 ± 2	41 ± 3	33 ± 2		
SD+MAP	0-7	0,015	0,999	25 ± 2	58 ± 3	17 ± 2		
	7-17	0,007	0,999	11 ± 1	51 ± 2	38 ± 1		
	17-27	0,016	1,000	23 ± 2	43 ± 3	34 ± 1		

P-orgânico: fósforo em formas orgânicas; P-Al: fósforo adsorvido a oxidróxidos de alumínio; P-Fe: fósforo adsorvido a oxidróxidos de Ferro; P-Al amorfo: fosfato de alumínio amorfo; P-Fe amorfo: fosfato de ferro amorfo; SSP: soma dos pesos dos padrões utilizados no LCD; Fator-R: fator que indica a qualidade do ajuste, calculado conforme Ravel (2009).

Benbi & Gilkes (1987), avaliaram o movimento de P proveniente de grânulos de SS em dois solos, contrastantes em relação a capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP). Os autores relataram três regiões que o P passa durante sua movimentação no solo, quando aplicado na forma de grânulo de fertilizante.

A primeira região é formada pelo grânulo residual e o solo em contato direto com grânulo. Inclui compostos insolúveis remanescentes do fertilizante e, possivelmente, compostos precipitados na solução saturada do fertilizante. Esta região não foi avaliada neste trabalho, pois o grânulo remanescente do tratamento (quando não solubilizou-se completamente) foi removido e apenas o solo foi avaliado.

A segunda região, encontra-se imediatamente próxima ao grânulo, onde a CMAP foi excedida e precipitados se formam pela reação dos íons liberados com metais e compostos orgânicos. Esta região corresponde a 1-5 mm de distância da interface solo:grânulo, e seu tamanho correlaciona-se negativamente com a CMAP (Barrow, 1989).

A terceira zona, corresponde a uma região formada quando a CMAP não é excedida, ocorrendo a formação de uma zona insaturada em P. Desta região em diante, o P está mais sujeito aos processos de adsorção específica do que aos processos de precipitação, devido a menor atividade de P no sistema.

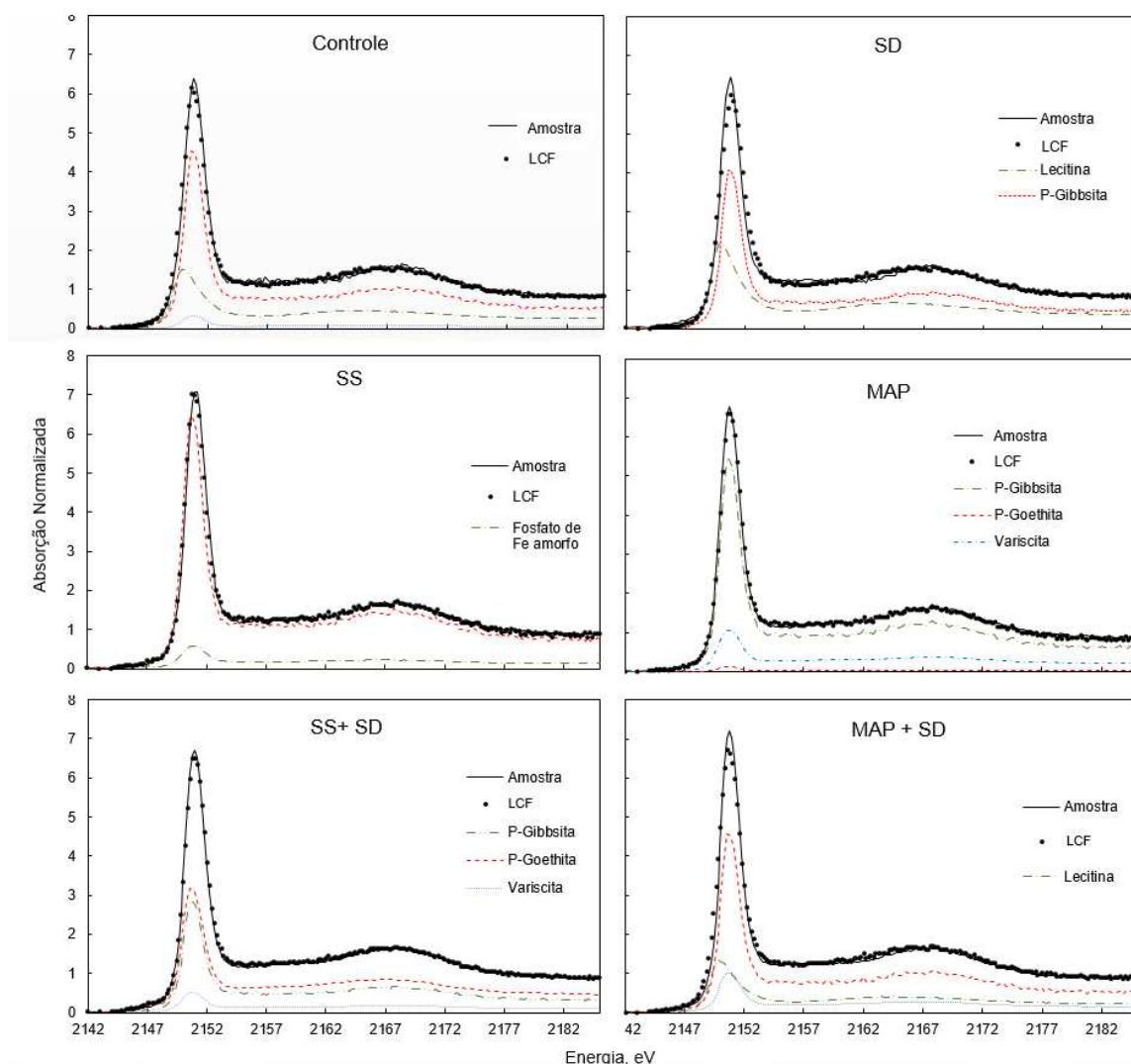
Os resultados do LCF da secções na placa de petri reafirmam a descrição feita por Benbi & Gilkes (1987) para a segunda e terceira regiões.

O LCF indicou que a participação das formas de P do SD do minério de Irecê foi semelhante a do tratamento controle (sem fertilizante), mesmo para a secção de 0-7 mm, com predomínio de P adsorvido a oxidróxidos e P orgânico, sugerindo que o SD não solubilizou. Este resultado reafirma a constatação da não difusão do SD (Figura 2.3).

De acordo com o ajuste de combinação linear da primeira secção (0-7 mm) da placa de petri, a mistura do SD com SS e MAP, proporcionou a menor participação de fosfatos de Fe e Al amorfos em relação às fontes solúveis aplicadas isoladamente (Quadro 2.3). No entanto, os resultados do teor médio de P total, mostraram que a difusão de P não diferiu entre a aplicação da mistura do SD com SS e MAP e a aplicação de SS e MAP isolados (Figura 2.3).

Os espectros do XANES para o solo na primeira secção da placa de petri (0-7mm) de cada fonte aplicada, foram semelhantes e representam fielmente os espectros obtidos nas demais secções (7-57 mm). Observou-se que, de modo geral, os espectros apresentaram feições suaves na pré-borda

de absorção, picos “white line” intensos e finos e ruídos característicos de formas de P adsorvidos a oxidróxidos de Al na pós borda de absorção (Figura 2.6). Os tratamentos controle e SD, apresentaram maior ruído ao longo do espectro e pico menos intenso. Hesterberg et al., (1999) relataram que amostras com menor concentração de P causam maior ruído ao longo do espectro de XANES.



**Figura 2.6.** Espectros normalizados de alta resolução da borda de absorção (XANES) obtidos na camada K do fósforo da primeira secção (0-7 mm) da placa de petri, para MAP, SS, SD do minério de Irecê, do controle (solo sem fertilizante) e seus respectivos ajustes de combinação linear e os padrões utilizados em cada ajuste.

#### 4. CONCLUSÕES

- Visualmente após 30 d de tratamento, a dissolução do MAP foi completa, enquanto a do SS foi parcial e o SD do minério de Irecê permaneceu aparentemente intacto;
- O MAP foi o fertilizante que favoreceu a maior difusão do P pelo solo (até 27 mm do grânulo), o que pode ser atribuído ao seu íon acompanhante  $\text{NH}_4^+$ ;
- A difusão do P nas misturas de SD com SS e MAP não diferiu da aplicação isolada de SS e MAP;
- A baixa difusão do SD do minério de Irecê é atribuída principalmente a formas de P pouco solúveis como a apatita e o fosfato bicálcico, presentes no subproduto;
- De acordo com o ajuste de combinação linear (linear combination fitting – LFC) as formas de P adsorvidas a oxidróxidos de Fe e Al e associadas a compostos orgânicos predominaram em todas as secções, exceto na primeira (0-7 mm), o que é compatível com as características químicas e mineralógicas do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico utilizado.
- Na primeira secção 0-7 mm, o ajuste de combinação linear indicou a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos Fe e Al. O que pode ser atribuído a alta atividade de P na região mais próxima do grânulo de fertilizante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, J. C. Metodologia Oficial de Análise de Corretivos de Acidez. 2ª Ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas. 2009. 22p.
- ANDA. Anuário Estatístico do Setor de Fertilizantes. Ed. 2011/2012. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos. 2012. p.232.
- BARROW, N. J. Low solubility of phosphates: Surface reactions of phosphate in soil. *Journal of Australian Institute of Agricultural Science*, Brisbane, v. 2, n. 5, p. 716-721, 1989.
- BARBANTI, A., BERGAMINI, M.C., FRASCARI, F., MISEROCCHI, S., ROSSO, G., 1994. Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation. *J. Environ. Qual.* 23 (5), 1093–1102.
- BEAUCHEMIN, S., HESTERBERG, D., CHOU, J., BEAUCHEMIN, M., SIMARD, R.R., SAYERS, D.E., 2003. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *J. Environ. Qual.* 32 (5), 1809–1819.
- BENBI, D. K. & GILKES, R. J. The movement into soil of P from superphosphate grains and its availability to plants. *J. of Fertilizer research*, Volume 12, Issue 1, p. 21-36, 1987.
- BOLAN AND HEDLEY, 1989 N. Dissolution of phosphate rocks in soils. 1. Evaluation of extraction methods for the measurement of phosphate rock dissolution *Nutr Cycling Agroecosyst*, 19 (1989), pp. 65–75
- CADE-MENUN, B.J., 2005. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by P-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Talanta* 66 (2), 359–371.
- CEKINSKI, E. Fertilizantes fosfatados. In: CEKINSKI, E.; CALMONOVICI, C. E.; BICHARA, J. M.; FABIANI, M.; GIULIETTI, M.; CASTRO, M. L. M. M.; SILVEIRA, P. B. M.; PRESSINOTTI, Q. S. H. C.; GUARDANI, R. Tecnologia de produção de fertilizantes. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. p. 95-129.
- CHANG, S.C., JACKSON, M.L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84 (2), 133–144.
- 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. 1977.

- CHIEN, S.H. & MENON, R.G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Soil Fertility Resources*, 41:227-234, 1995.
- DEGRYSE, F & MCLAUGHLIN, M. J. Phosphorus Diffusion from Fertilizer: Visualization, Chemical Measurements, and Modeling. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 78 No. 3, p. 832-842, 2014.
- DOOLETTE, A.L., SMERNIK, R., 2011. Soil organic phosphorus speciation using spectroscopic techniques. In: Bünemann, E.K., Oberson, A., Frossard, E. (Eds.), *Phosphorus in Action, Biological Processes in soil phosphorus cycling*. Springer, pp. 3–36.
- ERIKSSON, A. K., GUSTAFSSON, J. P., HESTERBERG, D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden. *Geoderma* 241–242 (2015) 68–74.
- HEDLEY AND MCLAUGHLIN. Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils J.T. Sims, A.N. Sharpley (Eds.), *Phosphorus: agriculture and the environment*, American Society of Agronomy Inc, Madison (2005), pp. 181–252, 2005.
- HESTERBERG, D., ZHOU, W.Q., HUTCHISON, K.J., BEAUCHEMIN, S., SAYERS, D.E., 1999. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. *J. Synchrotron Radiat.* 6, 636–638.
- HESTERBERG, D., 2010. Chapter 11 — macroscale chemical properties and X-ray absorption spectroscopy of soil phosphorus. In: Balwant, S., Markus, G. (Eds.), *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp. 313–356.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- EMBRAPA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília: Embrapa Produção da Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412p.
- FRANKE, R., HORMES, J., 1995. The P K near-edge absorption spectra of phosphates. *Physica B* 216 (1–2), 85–95.
- LEIKAM AND ACHORN, 2005 D.F. Leikam, F.P. Achorn Phosphate fertilizers: production, characteristics, and technologies J.T. Sims, A.N. Sharpley (Eds.), *Phosphorus: Agriculture and the environment*, American Society of Agronomy Inc, Madison (2005), pp. 23–50
- LINDSAY, W. L. *Chemical equilibria in soils*, New York> Willey-interscience, p. 444. (1979).

- LOMBI E, MCLAUGHLIN M J, JOHNSTON C, ARMSTRONG R D AND HOLLOWAY R E. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 682–689, 2004.
- LOMBI E, SCHECKEL KG, ARMSTRONG RD, FORRESTER S, CUTLER JN, PATERSON D. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: a synchrotron-based investigation. *Soil Science Society of America Journal*, 70:2038–2048, 2006.
- LIU, J., YANG, J.J., LIANG, X.Q., ZHAO, Y., CADE-MENUN, B.J., HU, Y.F., 2013. Molecular speciation of phosphorus present in readily dispersible colloids from agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 47–53.
- 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.
- KAUWENBERGH, S. van. World Phosphate Rock Reserves and Resources. Fertilizer Outlook and Technology Conference. Savanna, GA. 2010
- KELLY, S., HESTERBERG, D., RAVEL, B., 2008. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In:Ulery, A.L., Drees, R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 5 Mineralogical Methods*. Soil Sci. Soc. Am, Madison, WI, pp. 387–463.
- KHARE, N., MARTIN, J.D., HESTERBERG, D., 2007. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4405–4415.
- KHASAWNEH, F.E. & DOLL, E.C. The use of phosphate rock for direct application to soils. *Adv. Agron.*, New York, 30:159-206, 1978.
- 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.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- RAVEL, B., NEWVILLE, M., 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541.
- RAVEL, B., 2009. ATHENA User's Guide.
- SANCHES, A. L. Fosforitos neoproterozóicos dos grupos Vazante (MG) e Una (BA): origem, idades e correlações. (Tese de doutorado), Bahia:

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Geologia. p. 43, 2012.

SOUZA-FILHO, L. F. S. Formas de fósforo em latossolo sob cerrado em função do tempo de uso agrícola. (Tese de doutorado), São Paulo: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2014. p.102-112.

TOOR, G.S., PEAK, J.D., SIMS, J.T., 2005. Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. *J. Environ. Qual.* 34 (2), 687–697.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> . Acesso em 11 out. 2013.

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

#### 4. CONCLUSÕES GERAIS

- O SF apresenta comportamento semelhante ou superior ao do CA, no que diz respeito à correção da acidez e fornecimento de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e produção de matéria seca da parte aérea do sorgo;
- O SD é menos eficiente em relação ao SF como corretivo da acidez e fonte de P, devido à sua baixa reatividade, por apresentar-se na forma granulada;
- De acordo com o ajuste de combinação linear (linear combination fitting – LFC) as formas de P adsorvidas a oxidróxidos de Fe e Al e associadas a compostos orgânicos predominaram em todas as secções, exceto na primeira (0-7 mm), o que é compatível com as características químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico em estudo.
- Na primeira secção 0-7 mm, o ajuste de combinação linear indicou a participação de fosfatos de Fe e Al amorfos (precipitados) e P adsorvido a oxidróxidos Fe e Al. O que pode ser atribuído a alta atividade de P na região mais próxima do grânulo de fertilizante.

## APÊNDICE

**Quadro 5 A.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para pH inicial do solo.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	0.024441	0.012220	0.393	0.6757
Tratamento	73	169.977.005	2.328.452	74.890	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	158.946.855	2.238.688	70.569	0.0000
Trat. Adicional	1	11.030.150	11030150	354758458.8	0.0000
Solo	1	19.747204	19747204	1.0E+0009	0.0000
Corretivo	2	24.545601	12272800	1.0E+0009	0.0000
Forma de aplicação	2	43.471290	21735645	1.0E+0009	0.0000
Dose	3	39.784016	13261339	1.0E+0009	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	55.327075	1024575	1.0E+0009	0.0000
Resíduo	146	4.539.359	0		
Total Corrigido	221	174.540.805			

Média geral: 6.55; CV = 2.72 %

**Quadro 5 B.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para pH final do solo.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	1.2733580	0.6366790	8.634	0.0003
Tratamento	73	249.5564380	3.4185810	46.361	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	242.7012500	3.4183270	45.314	0.0000
Trat. Adicional	1	6.8551880	6.8551880	92.9668285	0.0000
Solo	1	28.080067	28080067	1.0E+0009	0.0000
Corretivo	2	19.380100	9690050	1.0E+0009	0.0000
Forma de aplicação	2	88.348769	44174385	1.0E+0009	0.0000
Dose	3	62.386969	20795656	1.0E+0009	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	90.413833	1674330	1.0E+0009	0.0000
Resíduo	146	10.765709	0		
Total Corrigido	221	261.595505			

Média geral: 6.47; CV = 4.87 %

**Quadro 5 C.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para  $\text{Ca}^{2+}$  +  $\text{Mg}^{2+}$  inicial.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	0.0322060	0.016103	0.555	0.5754
Tratamento	73	431.7500020	5.914.384	203.768	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	242.7012500	3.418.327	45.314	0.0000
Trat. Adicional	1	189.0487520	189.048752	6513.307562	0.0000
Solo	1	258.2672040	258.267204	1000000000	0.0000
Corretivo	2	16.0765290	8.038264	1000000000	0.0000
Forma de aplicação	2	52.8258510	26.412925	1000000000	0.0000
Dose	3	43.9813900	14.660463	1000000000	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	66.5800420	1.232964	1000000000	0.0000
Resíduo	146	4.2376600	0.0290		
Total Corrigido	221	436.019.868			

Média geral: 1.86 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; CV = 9.13 %

**Quadro 5 D.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para  $\text{Ca}^{2+}$  +  $\text{Mg}^{2+}$  final.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	0.10	0.05	1.21	0.3023
Tratamento	73	815.35	11.17	265.94	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	803.80	11.32	263.11	0.0000
Trat. Adicional	1	11.55	11.55	13.513.30	0.0000
Solo	1	388.82	388.82	1000000000	0.0000
Corretivo	2	15.62	7.81	1000000000	0.0000
Forma de aplicação	2	144.55	72.27	1000000000	0.0000
Dose	3	98.00	32.67	1000000000	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	176.66	3.27	1000000000	0.0000
Resíduo	146	9.24			
Total Corrigido	146	9.24			

Média geral: 2.09 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; CV = 9.81 %

**Quadro 5 E.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para Solubilização de Ca + Mg inicial.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	9.93	4.96	4.47	0.013
Tratamento	73	1.708.75	23.41	21.09	0.000
Trat. (Sem Adicional)	71	1.561.02	21.99	19.30	0.000
Trat. Adicional	1	147.73	147.73	133.07	0.000
Solo	1	185.20	185.20	97.57	0.000
Corretivo	2	392.62	196.31	103.42	0.000
Forma de aplicação	2	264.45	132.22	69.66	0.000
Dose	3	181.76	60.59	31.92	0.000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	412.17	7.63	4.02	0.000
Resíduo	146	162	0		
Total Corrigido	221	1.881			

Média geral: 4.89 %; CV = 21.53 %

**Quadro 5 F.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para Solubilização de Ca + Mg inicial + final.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	64.84	32.42	7.60	0.001
Tratamento	73	8.597.59	117.78	27.60	0.000
Trat. (Sem Adicional)	71	7.942.70	111.87	25.57	0.000
Trat. Adicional	1	654.89	654.89	153.45	0.000
Solo	1	3.320.48	3.320.48	445.98	0.000
Corretivo	2	1.412.55	706.28	94.86	0.000
Forma de aplicação	2	824.28	412.14	55.36	0.000
Dose	3	414.89	138.30	18.58	0.000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	1.467.53	27.18	3.65	0.000
Resíduo	146	623	4.27		
Total Corrigido	221	9.286.00			

Média geral: 10.31 %; CV = 24.51 %

**Quadro 5 G.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para matéria seca da parte aérea do sorgo.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	32.81	16.40	8.28	0.0004
Tratamento	73	3.806.59	52.15	26.33	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	3.706.53	52.20	26.15	0.0000
Trat. Adicional	1	100.06	100.06	50.53	0.0000
Solo	1	2.994.75	2.994.75	134.06	0.0000
Corretivo	2	67.15	33.57	15.03	0.0000
Forma de aplicação	2	24.03	12.02	5.38	0.0055
Dose	3	111.99	37.33	16.71	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	454.83	8.42	3.77	0.0000
Resíduo	146	289.12	1.98		
Total Corrigido	221	4.128.00			

Média geral: 9.69 g/vaso; CV = 14.51 %

**Quadro 5 H.** Análise de variância pelo delineamento em blocos casualizados para Conteúdo de P da parte aérea do sorgo.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calculado	Pvalor
Bloco	2	22.082	11.041	0.696	0.5000
Tratamento	73	22.892.924	313.602	19.778	0.0000
Trat. (Sem Adicional)	71	22.274.887	313.731	19.786	0.0000
Trat. Adicional	1	618.037	618.037	38.979	0.0000
Solo	1	153.655	153.655	9.691	0.0000
Corretivo	2	154.373	77.186	4.868	0.0000
Forma de aplicação	2	61.023	30.511	1.924	0.1904
Dose	3	125.477	41.826	2.638	0.0000
Dose(Faplic*Corret*Solo)	54	358.737	6.643	0.419	0.0000
Resíduo	146	146.000	623	4.27	
Total Corrigido	221	25.230.000			

Média geral: 10.31; CV = 17.89 %