

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

**DISSERTAÇÃO**

**Caracterização Química, Mineralógica e Eficiência  
Agronômica de Diferentes Fosfatos**

**Jéssica Franciele Kaminski Ramos**

**2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA –  
CIÊNCIA DO SOLO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E EFICIÊNCIA  
AGRONÔMICA DE DIFERENTES FOSFATOS**

**JÉSSICA FRANCIELE KAMINSKI RAMOS**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Bruno José Rodrigues Alves**

*E coorientação do Pesquisador*  
**Vinicius de Melo Benites**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de concentração em Biologia do Solo.

Seropédica, RJ  
Julho de 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R175c Ramos, Jéssica Franciele Kaminski, 1997-  
Caracterização química, mineralógica e eficiência agrônômica de diferentes  
fosfatos / Jéssica Franciele Kaminski Ramos.  
- Seropédica, 2023.  
63 f. : il.

Orientador: Bruno José Rodrigues Alves.

Coorientador: Vinicius de Melo Benites.

Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,  
Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2023.

1. Fosfatos naturais. 2. Biofosfatos. 3. Fósforo. I. Alves, Bruno José Rodrigues,  
1966-, orient. II. Benites, Vinicius de Melo, 1970-, coorient. III. Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-  
Ciência do Solo. IV. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento  
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
(CIÊNCIAS DO SOLO)



**HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 50 / 2023 – CPGA-CS  
(12.28.00.00.27)**

**Nº do Protocolo: 23083.046866/2023-94**

**Seropédica-RJ, 20 de julho de 2023.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

**JÉSSICA FRANCIELE KAMINSKI RAMOS**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciências do Solo, Área de Concentração em Biologia do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 11/07/2023.

Bruno José Rodrigues Alves . Dr. Embrapa

(Orientador)

Adelson Paulo de Araújo. Dr. UFRRJ

Paulo César Teixeira. Dr. Embrapa

*(Assinado digitalmente em 21/07/2023 11:16)*

ADELSON PAULO DE ARAUJO  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
DATS (11.39.00.35)  
Matrícula: 1104775

*(Assinado digitalmente em 20/07/2023 12:02)*

BRUNO JOSE RODRIGUES ALVES  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 681.282.827-00

*(Assinado digitalmente em 30/11/2023 09:52)*

PAULO CÉSAR TEIXEIRA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 570.724.696-72

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **50**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, data de emissão: **20/07/2023** e o código de verificação: **6ec57bf484**

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Rosa Kaminski e José Ramos.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu Deus, por iluminar meu caminho e guiar-me ao longo dessa jornada. Sua fidelidade e apoio constante concederam-me saúde e força para superar todos os momentos vividos até aqui.

Aos meus queridos pais, minha profunda gratidão, mesmo enfrentando desafios e não tendo tido a oportunidade de concluir seus estudos, que sempre priorizaram minha educação, vocês são minha razão de ser. Agradeço a minha irmã, Jaine Kaminski, por seu constante encorajamento. É graças à essa base sólida e ao amor incondicional de vocês que pude completar mais esta etapa em minha vida. Sou verdadeiramente abençoada por ter uma família tão especial ao meu lado.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e aos membros do corpo docente de Comissão do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade em realizar o curso.

Aos meus orientadores, Bruno José Alves e Vinicius de Melo Benites, sou imensamente grata pelos ensinamentos, pela confiança, suporte e orientação ao longo de todos esses experimentos. Agradeço também pelas ideias, correções e paciência que tiveram comigo. Vocês são inspirações que levarei durante toda a vida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo custeio da minha bolsa de mestrado.

À Embrapa Solos, pelos laboratórios, equipamentos e reagentes disponibilizados e ao apoio de seus pesquisadores durante as análises dos fertilizantes.

À Embrapa Agrobiologia, pela disponibilização da casa-de-vegetação e instalações onde foram realizados os experimentos. Em especial, destaco a contribuição valiosa do Ernani Meireles, cujo auxílio e motivação foram fundamentais ao longo de todo processo.

Ao Centro de Tecnologia Mineral, em especial ao Dr. Reiner Neumann, pelo suporte no laboratório e pela colaboração dos técnicos nas análises mineralógicas.

Ao pesquisador Segundo Urquiaga, pela contribuição técnica e pelos conhecimentos transmitidos. Sua vasta experiência e capacidade de compartilhar informações sempre me fascinaram e foram de extrema importância.

Ao meu grande amigo Gabriel Carlos, parceiro de laboratório, por sua contribuição na execução dos testes de solubilidade de fósforo que foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Considero-me extremamente afortunada por tê-lo conhecido.

Aos doutores Jorge Makhouta e Ricardo Dias, pela valiosa ajuda com as análises estatísticas.

Às empresas Socal AS, CMOC Brasil, MbAc Fertilizer, Edem Agrominerais, Morro Verde, Fertilizantes Heringer, Onk-Djebel e Bonechar Carvão Ativado, pela gentileza de ceder os insumos para a condução dos experimentos.

Aos membros da banca, Adelson Paulo de Araújo e Paulo César Teixeira, pelas valiosas discussões e contribuições.

À FINEP/CT-AGRO/FNDCT, pelo apoio financeiro (Convênio 01.22.0080.00, Ref. 1219/21).

A todas as pessoas que, de alguma forma, estiveram envolvidas na execução deste trabalho. Seu apoio e contribuições foram inestimáveis.

## RESUMO GERAL

RAMOS, J. F. K. **Caracterização química, mineralógica e eficiência agronômica de diferentes fosfatos**. 2023. 63f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A alta demanda por fertilizantes fosfatados no Brasil e a dependência externa desses insumos, em sua maioria importados, ressaltam a necessidade de desenvolver estratégias para atender à carência de fósforo (P) dos solos brasileiros. O país possui um enorme potencial de exploração dessas fontes, tanto em termos de reservas nacionais de rocha fosfática quanto no aproveitamento de resíduos agropecuários. A origem desses materiais e sua composição química estão diretamente relacionadas à eficiência agronômica. Este trabalho teve como objetivo: (i) caracterizar e (ii) avaliar o desempenho agronômico de fosfatos de diferentes origens, incluindo fosfatos sedimentares nacionais (Arraias-TO; Bonito-MS; Pratápolis-MG) fosfatos sedimentares importados (Argélia; Bayóvar; Marrocos), fosfatos ígneos (Catalão-GO, Jacupiranga-SP, Registro-SP), biofosfatos (Bonechar, digestato) e um fosfato de referência, superfosfato triplo (STP). Para caracterização dos fosfatos, foram realizadas análises mineralógicas e químicas. Foi abordada uma metodologia simplificada para determinação de P total e P solúvel em ácido cítrico 2%, comparando-a com o método oficial do MAPA (Quimociac). O teor de P solúvel foi extraído por diferentes ácidos orgânicos e correlacionado com os resultados de desempenho agronômico no milho. O experimento de casa de vegetação foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 13 tratamentos e quatro repetições, incluindo os diferentes fosfatos e um tratamento controle (sem P). As unidades experimentais foram compostas por vasos plásticos contendo 2 kg de Latossolo Vermelho distroférico. Os fertilizantes foram incorporados ao solo em volume total, antes do primeiro plantio. Foram realizados dois cultivos de milho, cada um com duração de 45 dias. Foi mensurada a massa seca da parte aérea e os teores de P, N, K, Ca e Mg. A comparação entre os métodos de determinação de P mostrou excelente concordância, indicando que a metodologia simplificada é uma alternativa viável na análise de fertilizantes fosfatados. Os biofosfatos, provenientes de subprodutos agropecuários, tiveram alta solubilidade em todos os extratores orgânicos. O ácido fórmico a 2% teve maior capacidade em solubilizar fosfatos reativos. O Bonechar teve eficiência agronômica equivalente ao STP. Os fosfatos sedimentares reativos foram equivalentes ao STP na eficiência agronômica. Os fosfatos nacionais que passaram apenas por beneficiamento primário apresentaram menor eficiência agronômica. O ácido fórmico 2% e o ácido oxálico 2% se mostraram bons indicadores da produção de massa seca da parte aérea e do P acumulado no primeiro cultivo. O ácido cítrico 2% foi um indicador confiável da produção de massa seca parte aérea no primeiro cultivo. A fertilização com biofosfatos e fosfatos sedimentares para uso direto na agricultura pode ser uma alternativa no suprimento de P em solos brasileiros.

**Palavras-chaves:** Fosfatos naturais. Biofosfatos. Fósforo.

## GENERAL ABSTRACT

RAMOS, J. F. K. **Chemical, mineralogical characterization and agronomic efficiency of different phosphates**. 2023. 63p. Dissertation (Master's in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

The high demand for phosphate fertilizers in Brazil and the external dependence on these inputs, mostly imported, highlight the need to develop strategies to meet the P deficiency of Brazilian soils. The country has an enormous potential for exploiting these sources, both in terms of national reserves of phosphate rock and the use of agricultural waste. The origin of these materials and their chemical composition are related to agronomic efficiency. This work had the objective: (i) to characterize and (ii) to evaluate the agronomic performance of phosphates of different origins, including national sedimentary phosphates (Arraias-TO; Bonito-MS; Pratápolis-MG) imported sedimentary phosphates (Algeria; Bayóvar; Morocco), igneous phosphates (Catalão-GO, Jacupiranga-SP, Registro-SP), biophosphates (Bonechar, digestate) and a reference phosphate, triple superphosphate (STP). Mineralogical and chemical analyses were performed to characterize the phosphates. A simplified methodology for determining total P and soluble P in 2% citric acid was addressed, comparing it with the official MAPA method (Quimociac). Soluble P content was extracted by different organic acids and correlated with agronomic performance results in maize. The greenhouse experiment was conducted in a completely randomized design, with 12 treatments and four replications, including the different phosphates and a control treatment (no P). The experimental units were composed of plastic pots containing 2 kg of red dystroferric latosol. Fertilizers were incorporated into the soil in total volume, before the first planting. Two maize crops were grown, each lasting 45 days. The dry mass of the aerial part and the contents of P, N, K, Ca and Mg were measured. The comparison between the methods of P determination showed excellent agreement, indicating that the simplified methodology is a viable alternative in the analysis of phosphate fertilizers. Biophosphates, from agricultural by-products, had high solubility in all organic extractants. Formic acid 2% had higher capacity to solubilize reactive phosphates. Bonechar had equivalent agronomic efficiency to STP. Reactive sedimentary phosphates were equivalent to STP in agronomic efficiency. National phosphates that underwent only primary beneficiation had lower agronomic efficiency. Formic acid 2% and oxalic acid 2% proved to be good indicators of shoot dry mass production and accumulated P in the first crop. Citric acid 2% was a reliable indicator of shoot dry mass production in the first crop. Fertilization with biophosphates and sedimentary phosphates for direct use in agriculture can be an alternative in P supply in Brazilian soils.

**Key words:** Natural phosphates. Biophosphates. Phosphorus.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação do esquema das células unitárias de apatita: (a) Hidroxiapatita, (b) Fluorapatita e (c) Cloroapatita. Fonte: ROY et al. (2023)..... 3
- Figura 2.** Teores de fósforo total (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %) nas fontes fosfatadas determinados pelo método adaptado e pela metodologia oficial do MAPA (Quimociac)..... 23
- Figura 3.** Fósforo solúvel em ácido cítrico 2%, determinado pelo método adaptado e pelo método oficial do MAPA (Quimociac). Os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>% foram expressos em relação ao conteúdo total de fósforo..... 23
- Figura 4.** Agrupamento dos fosfatos P com relação ao teor de P total e P solúvel em ácido fórmico 2%. ..... 27
- Figura 5.** Efeito das doses de fósforo (P) na produção de biomassa do milho, aplicada por vaso..... 35
- Figura 6.** Eficiência de recuperação de fósforo (ERP %) total, calculada com o acúmulo do primeiro e do segundo cultivo do milho sob influência da adubação com fosfatos naturais e biofosfatos. .... 42
- Figura 7.** Coeficiente de Pearson entre o teor de fósforo acumulado pelo milho (mg vaso<sup>-1</sup>), massa seca da parte aérea do primeiro e segundo cultivo (g vaso<sup>-1</sup>) e os teores de fósforo extraídos (mg g<sup>-1</sup>) com as soluções de ácido cítrico, fórmico, propanoico, oxálico e acético na concentração de 2% e relação 1:100. Componentes: P-aC (ácido cítrico), P- aF (ácido fórmico), P- aP (ácido Propanoico), P- aO (ácido oxálico), P-aA (ácido acético); P abs 1° cult. e P abs 2° cult. (P acumulado mg vaso<sup>-1</sup>), MSPA 1° cult. e MSPA 2° cult. (g. vaso<sup>-1</sup>). \* Nível de significância: p<= 0,001..... 45

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Identificação, origem e respectivas empresas das amostras de fosfatos. ....	16
<b>Tabela 2.</b> Grupos funcionais e constante de dissolução dos ácidos orgânicos. ....	17
<b>Tabela 3.</b> Minerais presentes nas amostras de fosfato natural e concentrado fosfático, identificados pelo Método de Rietveld. ....	20
<b>Tabela 4.</b> Caracterização química das fontes de fósforo baseada no teor de elementos químicos totais e pH. ....	21
<b>Tabela 5.</b> Fósforo disponível nos diferentes fosfatos a partir da extração com diferentes ácidos orgânicos na concentração de 2%. ....	24
<b>Tabela 6.</b> Características químicas do Latossolo Vermelho distroférico coletado na camada de 0-20 cm de profundidade. ....	34
<b>Tabela 7.</b> Fonte e dose dos nutrientes utilizados na formulação da solução nutritiva para avaliação de eficiência agrônômica de fosfatos naturais e bifosfatos. ....	34
<b>Tabela 8.</b> Teor total de fósforo ( $P_2O_5$ ), em relação às doses de fósforo e quantidade aplicada por vaso. ....	36
<b>Tabela 9.</b> Quantidade de elementos químicos presente em cada fonte de fertilização aplicado. ....	36
<b>Tabela 10.</b> Matéria seca da parte aérea (MSPA) do milho obtida para cada tratamento em dois cultivos sucessivos de 45 dias, em função da adubação com diferentes fontes de fósforo. ....	38
<b>Tabela 11.</b> Índice de eficiência agrônômica (EAR) da parte aérea total do milho adubado com diferentes classes de fosfatos, no primeiro cultivo e no total acumulado em dois cultivos sucessivos. ....	39
<b>Tabela 12.</b> Acúmulo de fósforo (P) na parte aérea do milho em dois cultivos sucessivos adubado com diferentes fontes fosfatadas. ....	41
<b>Tabela 13.</b> Acúmulo total de nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) somado em dois cultivos sucessivos do milho. ....	43
<b>Tabela 14.</b> Resumo da análise de variância das variáveis produção de massa seca da parte aérea (MSPA), no primeiro e segundo cultivo e massa seca total acumulada. ....	62
<b>Tabela 15.</b> Quadro de variâncias para acúmulo de fósforo (P) no 1° e 2° cultivo, acúmulo total de P. ....	62
<b>Tabela 16.</b> Quadro de análise de variância para acúmulo total de nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). ....	62
<b>Tabela 17.</b> Teor de fósforo na parte aérea de plantas de milho avaliado durante dois cultivos sucessivos. ....	63

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Depósitos de Rocha Fosfática .....	3
2.2. Reatividade da Apatita Mineral.....	4
2.3. Beneficiamento da Rocha Fosfática e Garantias de seus Derivados .....	5
2.4. Ácidos Orgânicos na Solubilização da Apatita .....	6
2.5. Uso de Biofosfatos Provenientes de Subprodutos Agropecuários .....	7
2.5.1 Carvão de ossos animais.....	7
2.5.2. Recuperação de fósforo de efluentes.....	8
2.6. Fósforo no Desenvolvimento Vegetal e o Milho como Indicador da Disponibilidade desse Nutriente .....	9
2.7. Dinâmica do Fósforo no Solo em Regiões Tropicais .....	10
2.8. Impacto do pH e da Calagem na Adubação Fosfatada .....	10
3. CAPÍTULO I CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE FOSFATOS DE DIFERENTES ORIGENS PARA USO COMO FERTILIZANTES .....	12
3.1. RESUMO .....	13
3.2. ABSTRACT .....	14
3.3. INTRODUÇÃO.....	15
3.4. MATERIAL E MÉTODOS .....	16
3.4.1. Identificação das amostras.....	16
3.4.2. Preparo das amostras .....	16
3.4.3. Caracterização mineralógica dos fosfatos naturais por difração de Raios-X .....	17
3.4.4. Caracterização química dos materiais fosfáticos .....	17
3.4.5. Determinação de fósforo pelo método simplificado .....	17
3.4.6. Método oficial de determinação de fósforo .....	18
3.4.7. Análises estatísticas.....	19
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	20
3.6. CONCLUSÕES.....	29
4. CAPÍTULO II EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FOSFATOS NATURAIS E BIOFOSFATOS .....	30
4.1. RESUMO .....	31
4.2. ABSTRACT .....	32
4.3. INTRODUÇÃO.....	33
4.4. MATERIAL E MÉTODOS .....	34
4.4.1. Calibração da dose de fósforo para a cultura do milho em casa de vegetação .....	34
4.4.2. Experimento de eficiência agronômica em casa-de-vegetação .....	35
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.5.1. Eficiência agronômica dos diferentes fosfatos .....	38
4.5.2. Eficiência de recuperação de fósforo .....	41
4.5.3. Acúmulo de macronutrientes pelo milho .....	43

4.5.4. Ácidos orgânicos como indicadores da eficiência de fontes fosfatadas.....	44
4.6. CONCLUSÕES.....	47
5. CONCLUSÕES GERAIS .....	48
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49
7. ANEXOS.....	62

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Os solos brasileiros apresentam alta capacidade de fixação de P, o que pode limitar sua disponibilidade para as plantas (BERNARDI et al., 2002). Fertilizantes fosfatados solúveis, como os superfosfatos, têm sido amplamente utilizados para suprir a demanda de P nas culturas (BINDRABAN et al., 2020). A dependência desses fertilizantes, em sua maioria importados, e os impactos ambientais associados à sua produção e uso, têm despertado a necessidade de buscar outras rotas para o fornecimento de P às plantas (ABISOLO, 2018).

Uma das formas mais comuns de produção de fertilizantes fosfatados é por meio do processamento de rochas fosfáticas, que contêm o mineral apatita em sua composição (ROY et al., 2023). Os fosfatos de cálcio presentes nessas rochas são de grande relevância econômica, utilizados tanto na indústria para a fabricação de ácido fosfórico quanto para aplicação direta ao solo como fontes de liberação lenta de P, reduzindo a necessidade de fertilizantes convencionais (LEHR, 1980; KAMINSKI e PERUZZO, 1997). A liberação e a disponibilidade de P nessas fontes podem variar de acordo com a origem e as propriedades físico-químicas das rochas, e consequentemente impactar a produtividade das culturas (CHIEN, 1993; RAJAN et al., 1996).

O uso de biofosfatos, provenientes de processos agropecuários, tem mostrado outra abordagem promissora na busca por fontes de suprimento de P. Tanto o carvão de ossos de animais provenientes de matadouros quanto o fosfato de cálcio precipitado de efluentes suínos apresentam características potenciais para o uso agrícola (SIEBERS e LEINWEBER, 2013; LAIRD et al., 2009; BAUER et al., 2007). Além de fornecerem nutrientes essenciais para as plantas, esses biofosfatos promovem a economia circular ao aproveitar resíduos e reduzir o impacto ambiental associado a esses materiais (MARCINCZYK e OLESZCZUK, 2022).

É fundamental realizar estudos específicos para determinar a solubilidade, a disponibilidade e desempenho agrônomico dessas fontes de P. Os componentes químicos, mineralógicos, bem como a taxa de liberação, são fatores que influenciam a eficiência agrônômica desses fertilizantes fosfatados (CHIEN, 1993). Compreender essas propriedades é essencial para otimizar o uso de recursos disponíveis pelos agricultores e minimizar o desperdício de P.

Uma prática adotada para avaliar a disponibilidade imediata de P no solo, tanto por fontes de fosfato natural ou os biofosfatos, envolve a utilização de extratores orgânicos. Um exemplo desses extratores é o ácido cítrico 2%, que é regulamentado para uso no Brasil (KAMINSKI e PERUZZO, 1997). Essa avaliação desempenha um papel essencial para o desenvolvimento de estratégias de adubação fosfatada mais eficientes, levando em consideração as diferentes fontes de P e a presença de diversos ácidos orgânicos presentes no solo (VASCONCELOS et al., 1986; VAN HEES et al., 2005; PINHEIRO et al., 2013).

Este trabalho tem como objetivo caracterizar diferentes fonte de P por meio de análises de composição mineralógica e química, bem como avaliar sua eficiência agrônômica em dois cultivos sucessivos de milho. Além disso, será abordada uma metodologia alternativa de determinação de P total e P solúvel em ácido cítrico 2%, proporcionando uma compreensão mais abrangente sobre os diferentes fosfatos avaliados.

O estudo foi dividido em capítulos identificados a seguir:

Capítulo I – Caracterização química e mineralógica de fosfatos de diferentes origens para uso como fertilizantes. Com o objetivo de caracterizar diferentes fontes de P, a partir de análises de composição mineralógica e química.

Capítulo II – Eficiência agrônômica de fosfatos naturais e biofosfatos. Com objetivo de avaliar a eficiência agrônômica de fosfatos naturais e biofosfatos em dois cultivos

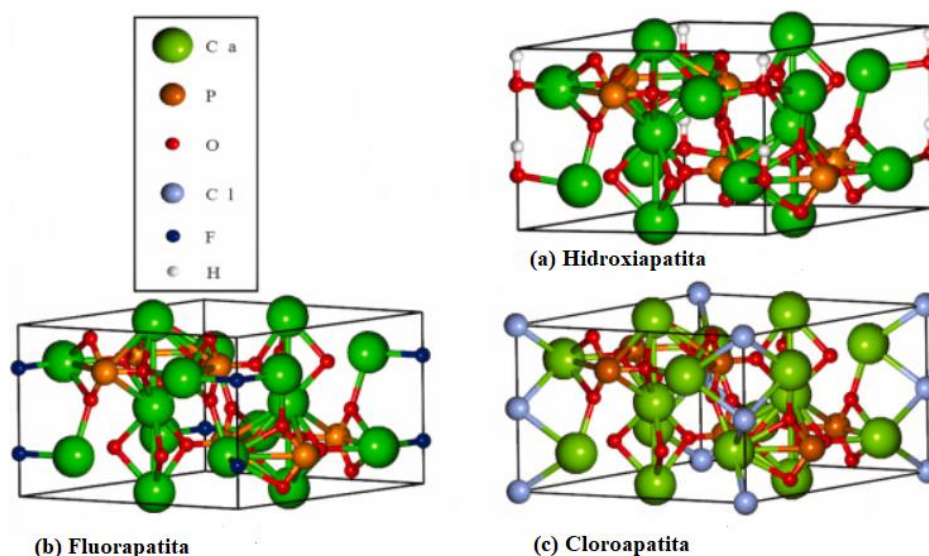
sucessivos de milho, em casa de vegetação e correlacionar essas variáveis e a solubilidade das fontes de P em extratores orgânicos, visando compreender o desempenho desses fertilizantes alternativos e sua relação com a disponibilidade de P no solo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Depósitos de Rocha Fosfática

A rocha fosfática é a principal fonte globalmente viável de suprimento de fósforo (P), que contém o minério de apatita aplicado na sintetização do ácido fosfórico. As reservas de rochas fosfáticas globais foram estimadas, no ano de 2020, em 71 bilhões de toneladas (USGS, 2022).

A apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ), principal mineral de P, encontrada nos fosfatos de cálcio, pode conter flúor, hidroxila e cloro, que se substituem nos extremos das séries isomórficas formando fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita, ao substituir o  $\text{PO}_4$  (ROY et al., 2023) (Figura 1).



**Figura 1.** Representação do esquema das células unitárias de apatita: (a) Hidroxiapatita, (b) Fluorapatita e (c) Cloroapatita. Fonte: ROY et al. (2023).

A dureza da apatita é de cinco na escala Mohs, com densidade de  $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$  (SOUZA, 2001). De acordo com a composição mineralógica, as jazidas de fosfatos são agrupadas em três classes: fosfato de ferro-alumínio (Fe-Al), fosfato de cálcio-ferro-alumínio (Ca-Fe-Al) e fosfatos de Ca (LEHR, 1980).

Os depósitos geológicos de rocha fosfática são de origem sedimentar marinha (75%), origem ígnea, metamórfica (15 a 20%) ou ainda biogênica (2 a 3%) (MOHAMMADKHANI, et al., 2011). Nos depósitos sedimentares, o conteúdo de  $\text{P}_2\text{O}_5$  varia entre 10% e 35% de seu peso, enquanto depósitos ígneos possuem em torno de 5% a 15% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (SOUZA e FONSECA, 2009).

O hemisfério norte detém os maiores depósitos de fosfatos sedimentares, que estão localizados no norte da África, Oriente Médio, Estados Unidos e China. Juntos, o norte africano e o Oriente Médio somam 85% das reservas mundiais. A China possui a segunda maior reserva de fosfato do mundo, com 5% dos depósitos sedimentares e sozinha produz 45% do P mundial (JASINSKI, 2016). A China fez grandes investimentos na mineração e em fertilizantes fosfatos, para suprir a demanda interna e tornando-se um dos principais exportadores do mundo (XU et al., 2022). As maiores disposições de fosfatos ígneos se encontram na África do Sul, Rússia e Brasil. A distribuição de fosfatos ígneos no Brasil é de cerca de 80%, onde a maior parte é associada a complexos carbonatíticos – alcalinos, datados do Cretáceo (JASINSKI, 2016).

O P presente nos fosfatos de origem ígnea foi incorporado na estrutura do mineral da apatita quando ocorreu o resfriamento da rocha magmática. A presença de fosfato é encontrada mais facilmente em carbonatitos fanerozóicos, porém algumas intrusões alcalinas pobres em sílica apresentam concentrações elevadas de apatita (PUFAHL e GROAT, 2017).

Os principais depósitos de fosfatos sedimentares do ponto de vista econômico são localizados em margens continentais, após o acúmulo lento de ossos e esqueletos de animais marinhos no fundo costeiros de águas calmas. Ocorreu a ressurgência de águas profundas de alto conteúdo fosfático, produzido pela reciclagem da matéria orgânica em cascata. O fenômeno da ressurgência das águas precipitou o P em plataformas rasas, onde foi extraído por meio do fito plâncton, junto a depósitos de matéria orgânica, transformando-o em apatita. Com o intemperismo químico que ocorre nas rochas continentais, o P é dissolvido, unindo depósitos ígneos e sedimentares através da ciclagem biogeoquímica de P (PUFAHL e GROAT, 2017).

## 2.2. Reatividade da Apatita Mineral

De acordo com Silva (2000), o sistema cristalográfico da apatita é hexagonal, com quatro eixos. Três eixos (a) estão em plano horizontal e apresentam o mesmo comprimento, formando  $120^\circ$  entre eles. O quarto eixo (C) está na perpendicular aos três eixos (a), com comprimento diferente aos demais. Estruturalmente, a hidroxiapatita, fluorapatita e cloroapatita são semelhantes, o que varia de um mineral para outro é o tamanho de sua célula unitária, já que se substituem com íons de tamanho diferentes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{OH}^-$ ), formando os extremos da série isomórfica.

A solubilidade da apatita é dependente do grau de substituição isomórfica entre fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) por carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), ou seja, proporcional à razão molar  $\text{CO}_3/\text{PO}_4$ . Na presença do carbonato a estrutura mineral da apatita é desestabilizada, o ânion reduz o eixo *a* e interfere diretamente nas ligações químicas e sua cristalografia, aumentando as taxas de dissolução do material (CHIEN, 1993). Em geral, fosfatos sedimentares apresentam maior reatividade que os fosfatos ígneos, pois são associadas ao maior conteúdo de carbonatos, que se substituem com o fosfato na estrutura da apatita tornando-o mais solúvel.

Na fluorapatita, recorrente de rochas ígneas, ocorre substituições aniônicas entre  $\text{F}^-$  por  $\text{OH}^-$ , com menor teor de carbonatos que as apatitas sedimentares, já que estes têm preferência de substituição com o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  e não ao  $\text{F}^-$ . Sendo assim, a fluorapatita é notavelmente menos solúvel que a hidroxiapatita e carbonato-fluorapatita (TOLEDO e PEREIRA, 2001).

A estimativa da eficiência agrônômica dos fertilizantes fosfáticos é baseada no fornecimento de P estimado pela solubilidade destes frente a um determinado extrator. De acordo com Alcarde et al. (1975), o citrato neutro de amônio (CNA) solubiliza as formas de fosfato bicálcico, fosfatos de Fe e Al, sendo ineficaz para termofosfatos e fosfatos naturais. Já nos fosfatos naturais formados por fluorapatita, a maior dissolução é notada em ácido cítrico, enquanto a francólita é mais facilmente solubilizada em ácido fórmico (CHIEN, 1993). A legislação brasileira estabelece o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de fosfatos naturais na presença de ácido cítrico a 2%, o qual se aproxima das condições da solução do solo tropical, se baseado na acidez da solução e na complexação do ácido cítrico e suas espécies iônicas (KAMINSKI e PERUZZO, 1997; GRANT, 2001). O conteúdo total de  $\text{P}_2\text{O}_5$  extraído por meio do ataque com ácidos fortes, como ácido nítrico ou ácido clorídrico, mensura apenas a riqueza desse elemento no fertilizante, sem indicar sua composição ou forma, sendo resultado do processo de concentração que passaram (KAMINSKI e PERUZZO, 1997).



### 2.3. Beneficiamento da Rocha Fosfática e Garantias de seus Derivados

Os fertilizantes fosfatados ocupam o segundo lugar no ranking de fertilizantes sintéticos, sendo amplamente utilizados na agricultura em larga escala. Atualmente, cerca de 21 milhões de toneladas de fertilizantes fosfatados são consumidas globalmente (BINDRABAN, et al, 2020). Esses fertilizantes são essenciais para suplementar o P no solo, um nutriente crítico para o crescimento das plantas.

Mesmo ocupando o quarto lugar como maior consumidor de fertilizantes fosfatados do mundo, o Brasil detém apenas 3% da produção mundial, mantendo uma fabricação média que segue praticamente inalterada na última década, gerando cerca de dois milhões de toneladas do produto por ano, insuficiente para atender a demanda interna do país, que importa perto de 85% dos insumos (ABISOLO, 2018; ANDA, 2023).

De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos, o Brasil possui cerca de 320 Mt de reservas de rocha fosfatada, das quais 80% são de origem ígnea e 20% sedimentar (USGS, 2018). O país é visto com grande potencial de exploração, já que após o processo de beneficiamento os fosfatos de origem ígnea chegam a teores mais elevados de  $P_2O_5$  que os fosfatos sedimentares, relativo ao menor teor de carbonatos e contaminantes nesses materiais que acaba compensando o valor gasto no processo industrial (PUFAHL e GROAT, 2017).

O processo de beneficiamento do mineral fosfatado possibilita a separação entre os minerais de ganga e o fosfato de valor econômico. Contudo, a extrema complexidade das ocorrências da apatita e de suas fases minerais e a influência dessas na seleção do processo de beneficiamento, acarretam altos custos e recuperação de P menores que 70% (SCHNELLRATH et al., 2001). No beneficiamento do minério da apatita, sua morfologia, características químicas e físicas são determinantes. Os minérios fosfáticos sedimentares apresentam teores consideráveis de diferentes formas de sílica, calcita e/ou dolomita, enquanto os fosfatos ígneos e metamórficos têm como impurezas carbonatos, magnetita, sulfetos, piroxenita, entre outros (ABOUZEID, 2008).

Normalmente o beneficiamento do mineral fosfático se dá por meio de métodos mecânicos (britagem, moagem e triagem) e métodos específicos de concentração, como flotação, calcinação, separação magnética e eletromagnética, lixiviação (RUAN et al., 2019; TOLEDO e PEREIRA, 2001). Assim, após sua extração na mina é direcionado para britagem, moagem primária e secundária acoplada à separação magnética de baixo campo, classificação, deslamagem, concentração por flotação, separação magnética de alto campo, desaguamento, flotação de finos e então é obtido o concentrado de apatita (LOUREIRO et al., 2005). Desse processo é obtida a matéria prima dos fertilizantes fosfatados, com redução de impurezas que permite uma melhor produção de ácido fosfórico.

Como garantias mínimas, o concentrado apatítico precisa atingir no mínimo 24% de  $P_2O_5$ , 20% de Ca e 4% de  $P_2O_5$  solúvel em ácido cítrico, com 85% das partículas passantes em peneira de 0,075 mm (ABNT n° 200). Nas usinas de beneficiamento para obtenção de concentrado fosfático, a razão molar entre CaO:  $P_2O_5$  deve estar entre 1,32 e 1,61; quanto mais próxima do mínimo menos consumo de ácido sulfúrico na hora de fazer o concentrado. Outra consideração é com relação ao teor de impurezas como  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$ , que deve ser menor que 3 a 4%, já que esses contaminantes formam fosfatos complexos e aumentam o volume de resíduos (LOUREIRO et al., 2005).

A produção de ácido fosfórico global é realizada pela via úmida, responsável pela maior porcentagem de ácido fosfórico mundial. Por meio dessa via, a rocha fosfática/concentrado fosfático reage com o ácido sulfúrico ou ácido nítrico e a partir desse processo é obtido o ácido fosfórico e seus derivados (SOUZA, 2001).

A legislação brasileira estabelece através da Instrução Normativa do MAPA N° 46 (BRASIL, 2016), para fosfatos naturais 5% de  $P_2O_5$  total e 15% do teor total solúvel em ácido

cítrico 2%. Entretanto, para o fosfato natural ser considerado reativo deve apresentar 27% de  $P_2O_5$  e ao menos 30% do teor total solúvel em ácido cítrico 2%. Para os fosfatos parcialmente acidulados, acima de 20% de  $P_2O_5$  total e 9% solúvel em CNA+água, com pelo menos 5% solúvel em água. O superfosfato simples (SS) deve conter acima de 18% de  $P_2O_5$  solúvel em CNA+água e 16% solúvel em água, já o superfosfato triplo (TSP) 41% solúvel em CNA+água e 36% solúvel em água. Fosfato monoamônico (MAP), 48% de  $P_2O_5$  solúvel em CNA+água, 44% solúvel em água e 9% de nitrogênio (N). No caso do fosfato diamônico (DAP), a solubilidade em CNA+água precisa ser no mínimo de 45% de  $P_2O_5$ , 38% solúvel em água e 17% de N.

#### 2.4. Ácidos Orgânicos na Solubilização da Apatita

Os ácidos orgânicos estão presentes no solo, oriundos das plantas ou da atividade dos microrganismos, afetando significativamente a disponibilidade de P no solo, já que possuem grupos funcionais carboxílicos e podem interagir com a superfície da apatita. Esses ácidos orgânicos interagem com a fase sólida do solo e ocupam sítios de adsorção, resultando em uma competição direta com os nutrientes e aumentando sua disponibilidade (MENDES e REIS JUNIOR, 2003). Quando resíduos vegetais são adicionados ao solo, pode ocorrer aumento do pH devido à complexação dos compostos com íons hidrogênio ( $H^+$ ) e Al. Esse processo de complexação resulta na liberação de cátions básicos, como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$ , na solução do solo (RENGEL, 2004). Isso pode levar ao aumento na saturação da capacidade de troca catiônica com esses cátions básicos.

A reação de complexação ocorre também quando os ácidos orgânicos entram em contato com a apatita e os íons de hidroxila substituem os íons de  $Ca^{2+}$ , o que resulta na liberação do fosfato na solução do solo, reação conhecida como complexação ácido-fosfato (RICHARDSON et al., 2011). Assim, os ácidos exsudados pelas raízes têm capacidade de se ligar aos íons metálicos, não só ao Ca, como também ao Fe e Al, que estão complexados com o fosfato, formando complexos solúveis em água e liberando o fosfato (BARROW, 2017; PAVINATO e ROSOLEM, 2008). Como os ácidos orgânicos podem acidificar a rizosfera, promovem a dissolução dos fosfatos insolúveis, aumentando a solubilidade para as plantas. Sem contar que a acidificação do solo pode aumentar também a atividade de microrganismos benéficos que auxiliam na liberação de fosfato por meio de processos de solubilização biológica (BARROW, 2017).

No solo os principais ácidos encontrados são: oxálico, cítrico, fórmico, acético, málico, succinato, málico, fumárico, gálico, vanílico, benzoico e chiquímico. Já nos resíduos orgânicos podem ser identificados ácido oxálico, cítrico, málico, acético, láctico, ascórbico, fórmico e tartárico (FOX e COMERFORD, 1990; VAN HEES et al., 2005; PINHEIRO et al., 2013).

Os ácidos dicarboxílicos e tricarboxílicos, como ácido oxálico e cítrico, apresentam maior atividade nos solos, atuam na complexação de metais pesados e na liberação de prótons, favorecendo a solubilização de P. O caráter ácido e a ação quelante tornam disponíveis nutrientes insolúveis, favorecendo a absorção destes pelas plantas e consequentemente favorecem o desenvolvimento vegetal (TANI e HIGASHI, 1999). Porém, como esses ácidos são mais eficientes em competir pelos sítios de absorção, sua disponibilidade é baixa quando comparada com ácidos monocarboxílicos, como fórmico, acético e propanoico, que podem ser encontrados em concentrações de até  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$  (PINHEIRO et al., 2013; STROBEL, 2001).

Pinheiro et al. (2013), avaliando a presença de ácidos orgânicos em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico e Neossolo Quartzarênico, observaram altas concentrações de ácido oxálico ( $799$  a  $3505 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ), málico ( $1770$  a  $2028 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) e ácido cítrico ( $1275$

$\mu\text{mol kg}^{-1}$ ), principalmente em Latossolo-Vermelho, que também apontou concentrações elevadas de ácido fórmico ( $1275 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ). A presença do ácido fórmico foi relacionada ao teor elevado de ácido oxálico produzido nesse solo, já que este é fonte de C para as bactérias e após o processo de descarboxilação, produz o ácido fórmico.

Mendes et al. (2020) compararam a eficácia da solubilização de fosfatos naturais em ácido oxálico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacônico e ácido glucônico com a extração em ácido sulfúrico. A solubilização de P com ácido oxálico ( $21 \text{ mg mol}^{-1}$ ) foi mais eficiente que o ácido sulfúrico ( $14 \text{ mg mol}^{-1}$ ), solubilizando 100% do P presente na apatita.

Vários gêneros de bactérias e fungos produzem ácido oxálico, cítrico, fórmico, acético e diversos outros com capacidade de solubilização, como *Firmicutes sp*, *Proteobacteria sp*, *Bacillus sp*, *Enterobacter* (TAHIR et al., 2018). Sendo assim, os ácidos orgânicos podem ser uma ferramenta biológica para a solubilização da apatita, como rota para produção de fertilizante.

## 2.5. Uso de Biofosfatos Provenientes de Subprodutos Agropecuários

### 2.5.1 Carvão de ossos animais

A utilização na adubação de carvão de ossos, também conhecido como bonechar, tem se mostrado uma alternativa promissora para a agricultura sustentável, visando evitar a produção de resíduos agropecuários e promover a reciclagem e recuperação de nutrientes (MARCINCZYK e OLESZCZUK, 2022). O país apresenta grande potencial para produção desse insumo, no primeiro trimestre de 2023 foram produzidas 1,9 milhões de toneladas de carcaça bovina no Brasil (IBGE, 2022).

A produção é realizada através de transformações termoquímicas, formando um produto conhecido como carvão de ossos, podendo ser produzida através da pirólise, gaseificação ou carbonização. Por ser oriundo de ossos de animais, o “Bonechar” se difere de outros biocarvões empregados como condicionadores de solo, contendo quantidades superiores de P, Ca e Mg (SIEBERS e LEINWEBER, 2013; LAIRD et al., 2009). Seu principal componente é a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), um fosfato de cálcio, oriundo de apatita biológica (BOUTINGUIZA et al., 2012). Na rede nano cristalina do “Bonechar”, podem ocorrer substituições isomórficas entre OH,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  (ZIMMER et al., 2018).

Nos solos ácidos, como é o caso dos solos tropicais, o P disponível no Bonechar é dissolvido mais facilmente, já que a acidez acelera o processo de dissolução ao liberar o grupo hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) de sua estrutura (WARREN et al., 2009).

O “Bonechar” promove a correção do solo por meio de suas propriedades estruturais e morfológicas, apresentando teores de 23,6% a 87,5% em carbono, pH alcalino, alta área superficial de até  $642 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e grande volume de poros (WANG et al., 2022). Essas características possibilitam aumento na capacidade de reter água no solo e capacidade de troca catiônica (CTC), de até  $69 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , atuando também no sequestro de carbono, catálise e gerenciamento de resíduos (SAMORAJ et al., 2022). O uso de biocarvão melhora a capacidade do solo em reter água e isso favorece a atividade da microbiota do solo, a eficiência de nutrientes aplicados e consequentemente a produtividade das culturas (TAMMEORG et al., 2014).

Uma das vantagens da aplicação do “Bonechar” no solo é a redução das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  em até 54%. Isso ocorre devido a diversos fatores, como a maior retenção de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na biomassa microbiana, o aumento na absorção desses íons pelos vegetais, a redução da densidade aparente e porosidade do solo, além do aumento do pH causado pelo uso do carvão (CAYUELA et al., 2014).

Além disso, o uso do carvão de ossos no solo tem a capacidade de imobilizar metais como Cu, Zn, Pb e Cd, reduzindo o acúmulo desses metais nos vegetais e promovendo o crescimento das culturas. A adsorção dos metais no “Bonechar” é acompanhada pela rápida liberação do fosfato e cálcio presentes no material, sugerindo a ocorrência de troca iônica durante o processo (MEI et al., 2022). A área superficial e os grupos funcionais ativos do Bonechar contribuem para a ligação eletroestática dos metais pesados em sua superfície (LI et al., 2017).

Outra característica importante do “Bonechar” é a sua capacidade de alcalinizar o solo, devido ao seu pH elevado. Isso cria condições favoráveis de imobilização de cátions de metais pesados. O aumento do pH do solo também influencia na disponibilidade de P, uma vez que afeta a hidrólise do P e aumenta a atividade da fosfatase alcalina, que é indicador de mineralização de P orgânico (MARCÍNCZYK e OLESZCZUK, 2022). Com o estímulo da hidrólise, o P orgânico é convertido em formas inorgânicas solúveis, mais prontamente disponíveis para as plantas.

### 2.5.2. Recuperação de fósforo de efluentes

A reciclagem de rejeitos agropecuários nos solos com finalidade de produção agrícola é uma técnica milenar, que permite fornecimento de nutrientes e incremento da matéria orgânica (PIRES e MATTIAZZO, 2008). O manejo correto de efluentes suínos é um ponto importante a ser considerado, dado o grande número de cabeças de animais de nossos rebanhos, levando em conta a capacidade poluidora dessa atividade (BARROS et al., 2017). No ano de 2018, o setor agropecuário foi responsável por emitir 60 milhões de toneladas de N e em torno de 35% foi perdida na forma gasosa e cerca de 60% lixiviadas para as águas (FAO, 2020). Os resíduos agropecuários têm grande potencial como recuperação de energia, nutrientes e combustíveis, como biogás.

O Brasil possui 32 milhões de cabeças suínas (IBGE, 2022), e essa atividade gera um enorme volume de efluentes, necessitando tecnologias limpas e sustentáveis de manejo desses efluentes. No país o método mais comum de utilizar esses dejetos é através de biofertilizantes, após processo de armazenamento em reservatórios de digestão anaeróbia. Porém, este manejo pode causar problemas de poluição ambiental caso o excesso de nutriente passe para os lençóis freáticos (FERNANDES et al., 2012).

O método de recuperação de P de esterco líquido tem sido apontado como uma técnica proeminente com potencial para uso como fertilizantes. A remoção de P de efluentes suínos pode ser realizada por processos químicos, biológicos ou físicos. Na remoção por processos químicos ocorre a precipitação ou flotação, onde é obtido compostos de P inorgânicos, como a estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) ou fosfato de cálcio ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) (BAUER et al., 2007).

A Embrapa Suínos e Aves implantou um sistema modelo de tratamento de efluentes (SISTRATES), formado por três módulos. No primeiro módulo (BIO) ocorre a digestão anaeróbia, sendo produzido o biogás. No segundo módulo (N) é realizada a remoção de N e por fim, no último módulo a recuperação de P do lodo de esterco. O fosfato de cálcio obtido com a precipitação de P com óxido ou hidróxido de cálcio pode assumir a forma de hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), fosfato tricálcico ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), fosfato octacálcio ( $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ ), fosfato bicálcico ( $CaHPO_4$ ) e hidrogenofosfato de cálcio di-hidratado ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ), sendo totalmente dependente de alto pH (FERNANDES et al., 2012). Como a precipitação acontece em pH elevado, os patógenos presentes no lodo são inativados.

No processo de tratamento do efluente, diversas partículas sólidas que contém metais pesados são removidas, formando um lodo pode ser usado como fertilizante alternativo na

agricultura. Esse subproduto é rico em P e Ca e possui elevado valor de mercado. Após a secagem, pode ser transportado por longas distâncias, utilizado na compostagem e até mesmo como substituto do fosfato bi cálcico, o ingrediente de maior custo na produção de rações animais (TAVERNARI et al., 2014).

## **2.6. Fósforo no Desenvolvimento Vegetal e o Milho como Indicador da Disponibilidade desse Nutriente**

O milho (*Zea mays L.*), espécie pertencente à família botânica Poaceae, das gramíneas, é uma das plantas que passaram por extenso processo de seleção e melhoramento genético, resultando em uma espécie altamente adaptada para absorção eficiente de nutrientes e conversão em biomassa e grãos. A planta de milho possui um sistema radicular fasciculado, com rápido desenvolvimento e abundância de raízes, proporcionando uma ampla capacidade de absorção, o que a torna altamente responsiva à adubação (RESENDE et al., 2019).

O P desempenha papel essencial no desenvolvimento vegetal, sendo o único ânion capaz de formar ligações diéster. Ele está envolvido na transferência de energia nas células, na respiração celular e nos processos fotossintéticos. A limitação de P nas fases iniciais das plantas pode causar restrições significativas, impedindo o desenvolvimento adequado da cultura, mesmo com suplementação posterior (SILVA e DELATORRE, 2009).

As plantas absorvem principalmente o P inorgânico (Pi), que está presente no solo nas formas de  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , prontamente absorvidas pelas raízes das plantas. Por outro lado, o P orgânico, que está presente em compostos orgânicos complexos, precisa ser degradado por enzimas produzidas por microrganismos do solo para ser convertido em formas inorgânicas solúveis e, assim disponibilizado para as plantas (BILYERA et al., 2022).

Na condição de deficiência de P, as plantas têm capacidade de modificar seu sistema radicular para ampliar a área explorável do solo e aumentar a absorção desse nutriente (BILYERA et al., 2022). Isso ocorre por meio do desenvolvimento de pelos radiculares e aumento na capacidade de absorção podendo chegar a até 50% a mais (DALY et al., 2016; RUIZ et al., 2020). No entanto, a deficiência de P leva a um menor crescimento vegetativo, com redução na emissão de folhas, diminuição da área foliar e comprometimento da atividade fotossintética (SILVA et al., 2001). Outro sintoma característico da deficiência de P é a coloração arroxeadada nas folhas mais velhas, que pode progredir para as folhas mais novas e posteriormente causar necrose (FERREIRA, 2012).

Devido ao rápido crescimento do milho essa cultura tem uma demanda elevada por P em solução do solo, em comparação com culturas perenes. A exigência nutricional do milho para cada tonelada de grãos produzida é equivalente a 14 kg de N, 6 kg de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 4,4 kg de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,1 kg de Ca, 1 kg de Mg e 1 kg de S (RESENDE et al., 2019). Quando se trata da exportação de nutrientes nos grãos de milho, o P é amplamente translocado para as sementes, representando cerca de 80% a 90% do total. Em seguida, temos o N, com aproximadamente 75%, o S com 60%, o Mg com 50%, o K com 20% a 30% e o Ca com 10% a 15% (COELHO, 2006).

Os estádios fenológicos V5, VT e R6 são alcançados por volta de 33 dias, 57 dias e 131 após a semeadura do milho (GUTIÉREEZ, 2016). Até o fim do estágio V7, cerca de 10% da produção final da massa seca da cultura é alcançada, e mais de 20% do acúmulo da maioria dos nutrientes já ocorreu. Durante a fase reprodutiva (R1) até a maturação fisiológica (R6), cerca de 60% da biomassa é produzida (RESENDE et al., 2019). A absorção de N até o pendoamento é entre 65% e 70%, a absorção do P varia entre 44% e 70%, a absorção do K varia de 63% a 100%, o cálcio entre 55% e 65% e para o Mg de 65 a 80%.

Os teores foliares considerados adequados de macronutrientes para o milho são os seguintes: N entre 2,75% e 3,25%, P entre 0,25% e 0,35%, K de 1,75% a 2,25%; cálcio entre 0,25% e 0,40%; Mg 0,25% a 0,40%. (COELHO et al., 2002).

## 2.7. Dinâmica do Fósforo no Solo em Regiões Tropicais

A dinâmica do P nos solos tropicais, como os Latossolos do cerrado, é influenciada por diversos fatores. Esses solos naturalmente apresentam alto grau de intemperização, baixa capacidade de troca catiônica, acidez trocável elevada e alta capacidade de fixação desse elemento (BERNARDI et al., 2002). A adsorção do P nos colóides do solo é significativa: estima-se que cerca de 80% do P aplicado por meio de fertilizantes seja retido nos colóides do solo, resultando em baixa disponibilidade desse nutriente na solução do solo (FONTOURA et al., 2010).

Nos solos tropicais, o ânion fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) tem afinidade com hidróxidos metálicos de Fe e Al, ficando fixado nos colóides do solo. O P também pode ser imobilizado dependendo do teor de umidade e das partículas de argila presentes solo, sendo retido em filossilicatos 1:1 ou em compostos de matéria orgânica (SANTOS et al., 2008). O alto índice pluviométrico dessas regiões acaba lixiviando nutrientes solúveis como Ca, Mg e K, que ao serem removidos causam a diminuição do pH do solo; além disso, a atividade de microrganismos sobre a mineralização da matéria orgânica também acidifica o solo resultado da liberação de hidrogênio desses processos, favorecendo a fixação de P.

O íon  $\text{Al}^{3+}$  solubiliza em pH ácido, e nesses solos ocorre a solubilização do Al presente nos minerais do solo, resultando na liberação do  $\text{Al}^{3+}$  na solução do solo. Esse íon de Al livre pode ser tóxico para as plantas e afetar negativamente o desenvolvimento radicular (ECHART e MOLINA, 2001; SANTOS et al., 2008), o que pode reduzir a absorção de outros nutrientes, já que afeta o sistema radicular, limitando a disponibilidade de P para as plantas.

A aplicação de fertilizantes fosfatados no solo pode afetar equilíbrio de P. A dissolução do fertilizante fosfatado pode alterar o pH do solo, assim como o cátion acompanhante do fosfato. Além disso, a adsorção do fosfato nos colóides do solo e a precipitação do Zn com o fosfato ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) também podem modificar a carga de superfície do solo (MUNER et al., 2011).

A eficiência de absorção do P pelas culturas varia entre 15 e 30% do conteúdo aplicado por meio de fertilizantes. Em solos tropicais, onde há muita intemperização essa eficiência tende a ser reduzida devido à alta adsorção do P no solo (SANTOS et al., 2019). Isso pode afetar negativamente a produção de biomassa pelas plantas (FRANZINI et al., 2009).

A distribuição e a forma de P nos solos variam de acordo com o estágio de intemperismo: solos mais jovens, como Vertissolos, Chernossolos e Neossolos, tendem a apresentar maior quantidade de P orgânico (Po) ou P inorgânico (Pi) com menor adsorção em minerais secundários. Por outro lado, solos mais intemperizados, como Latossolos, possuem formas de P ligadas à fração mineral do solo, com maior energia de ligação. As formas de Po se encontram estabilizadas tanto fisicamente como quimicamente (SANTOS et al., 2008).

Além disso, os ácidos orgânicos, prótons e fosfatases provenientes das plantas e da atividade microbiológica desempenham um papel importante na mineralização do P orgânico e na dissolução do P Mineral (JONES e OBURGUER, 2011; BARROW et al., 2020).

## 2.8. Impacto do pH e da Calagem na Adubação Fosfatada

Os solos do cerrado são caracterizados por sua elevada acidez e alto teor de  $\text{Al}^{3+}$  trocável, combinados ao baixo teor de P, Mg, Ca e micronutrientes disponíveis. A calagem,

que é amplamente utilizada na agricultura dessas regiões, tem sido fundamental para aumentar a produtividade agrícola (CAMARGO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2005).

A calagem promove neutralização de íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$ , o que resulta em diminuição da acidez do solo. Além disso, a calagem torna as cargas de superfície de adsorção do P cada vez mais negativas, aumentando a repulsão do fosfato e conseqüentemente, reduzindo sua adsorção e aumentando sua disponibilidade (ECHART e MOLINA, 2001).

A interação entre as partículas do solo e o fosfato ocorre por meio de um processo de adsorção em superfícies com cargas variáveis, como evidenciado pela interação entre o pH e a concentração do fosfato. Em pH elevado, as superfícies apresentam carga negativa, o que dificulta a adsorção do fosfato com aumento da concentração de cátions. Por outro lado, em pH baixo, as superfícies reativas apresentam carga positiva, e o aumento da concentração de ânions diminui a adsorção de fosfato (BARROW, 2017).

Quando o pH diminui de 6 para 4, podem acontecer três efeitos simultâneos: a quantidade de fosfato disponível do solo aumenta, a taxa de absorção de fosfato pelas raízes aumenta e a quantidade de fosfato sorvida pelo solo geralmente também aumenta. Os dois primeiros efeitos aumentam a disponibilidade de fosfato, enquanto o terceiro efeito a diminui (BARROW, 2017).

O P é um dos macronutrientes com menor absorção pelas culturas, o que demanda um investimento inicial considerável em adubação, devido ao baixo teor desse elemento nos solos e à sua alta capacidade de adsorção aos coloides presentes. Planta mais tolerante à acidez do solo, como o milho, que possuem eficiência na absorção de P e Ca, bem como sistemas radiculares extensos e ramificados, têm vantagens na utilização de fosfatos naturais (SOARES et al., 2000).

Além disso, o Al tóxico apresenta forte antagonismo com o Ca, podendo interferir em processos metabólicos regulados por esses nutrientes. O Al limita o crescimento das raízes, inibindo a mitose no meristema apical e resultando em redução do crescimento da parte aérea das plantas (ECHART e MOLINA, 2001).

A absorção de água pelas plantas promove o transporte de sais da água do solo em direção ao sistema radicular, resultando em concentração de Ca próxima às raízes, muitas vezes maior que a necessidade da planta (BARROW, 2017). JOSE et al. (2018) observaram que em solos onde há predomínio de  $MgCO_3$  ao invés de  $CaCO_3$  a capacidade de tamponamento de P no solo aumenta.

### **3. CAPÍTULO I**

## **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE FOSFATOS DE DIFERENTES ORIGENS PARA USO COMO FERTILIZANTES**



### 3.1. RESUMO

A caracterização de fosfatos naturais e de biofosfatos é fundamental para a seleção de fontes de fósforo (P) com potencial uso agrícola. A origem e composição desses materiais estão diretamente relacionadas à sua eficiência como fertilizante. Este trabalho teve como objetivo caracterizar diferentes fontes de P, incluindo fosfatos sedimentares (Arraias-TO, Bonito-MS, Pratápolis-MG, Argélia, Bayóvar, Marrocos), fosfatos ígneos (Catalão-GO, Jacupiranga-SP, Registro-SP), biofosfatos provenientes de resíduos agropecuários (Bonechar, digestato) e superfosfato triplo (STP). Essas fontes foram avaliadas quanto à sua composição mineralógica e química. Foi apresentada uma metodologia simplificada ao método oficial do MAPA para determinação de P total e P solúvel em ácido cítrico 2%. O teor de P solúvel foi extraído por diferentes extratores orgânicos (ácido cítrico 2%; ácido fórmico 2%; ácido oxálico 2%; ácido acético 2%; ácido propanoico 2%). Os resultados comparando os métodos de determinação de P mostraram excelente concordância. Os biofosfatos demonstraram alta solubilidade em todos os extratores orgânicos. De maneira geral, os fosfatos sedimentares apresentaram maior solubilidade em ácido cítrico 2%, com exceção do fosfato de Registro, que mostrou solubilidade semelhante ao fosfato sedimentar. O ácido oxálico demonstrou capacidade de solubilização de teores mais elevados de P para todas as fontes de fosfato avaliadas. O ácido fórmico 2% teve maior capacidade de solubilizar P dos fosfatos sedimentares reativos.

**Palavras-chaves:** Fosfatos naturais. Biofosfatos. Solubilidade. Ácidos orgânicos.

### 3.2. ABSTRACT

The characterization of natural phosphates and biophosphates is fundamental for the selection of phosphorus (P) sources with potential agricultural use. The origin and composition of these materials are directly related to their efficiency as fertilizer. This work aimed to characterize different sources of P, including sedimentary phosphates (Arraias-TO, Bonito-MS, Pratápolis-MG, Algeria, Bayóvar, Morocco), igneous phosphates (Catalão-GO, Jacupiranga-SP, Registro-SP), biophosphates from agricultural residues (Bonechar, digestate) and triple superphosphate (STP). These sources were evaluated for their mineralogical and chemical composition. A simplified methodology to the official MAPA method was presented for the determination of total P and soluble P in 2% citric acid. The soluble P content was extracted by different organic extractors (citric acid 2%; formic acid 2%; oxalic acid 2%; acetic acid 2%; propanoic acid 2%). The results comparing the P determination methods showed excellent agreement. The biophosphates showed high solubility in all organic extractants. In general, sedimentary phosphates showed higher solubility in 2% citric acid, except for Registro phosphate, which showed similar solubility to sedimentary phosphate. Oxalic acid showed an ability to solubilize higher P contents for all the phosphate sources evaluated. Formic acid 2% had a greater ability to solubilize P from sedimentary phosphates.

**Keywords:** Natural phosphates. Biophosphates. Solubility. Organic acids.

### 3.3. INTRODUÇÃO

As rochas fosfáticas que contém o mineral da apatita, representam a principal fonte a nível global para extração de fósforo (P) para uso agrícola (JASINSKI, 2016). Esses fosfatos são amplamente utilizados na indústria para fabricação de ácido fosfórico ou aplicados ao solo de forma direta como fontes de liberação lenta, reduzindo a necessidade de fertilizantes sintéticos. A origem e as propriedades físico-químicas da rocha têm direta influência na sua dissolução (TOLEDO e PEREIRA, 2001).

Existem dois tipos principais de rocha fosfática: sedimentar ou ígnea (MOHAMMADKHANI et al., 2011). Os depósitos sedimentares são resultado da deposição gradual de material fosfático ao longo de milhões de anos. Nesses depósitos são encontrados minerais de apatita, como fluorapatita, francolita, além de minerais acessórios como quartzo, carbonatos e argilominerais (PUFAHL e GROAT, 2017; SEER et al., 2001; ABRAM, 2016). Por outro lado, os depósitos ígneos são formados a partir da atividade vulcânica e o mineral de P encontra-se associado a silicatos e óxidos de Fe e Al, possuindo estrutura cristalina mais estável e menos solúvel que os fosfatos sedimentares (AZZONE e RUBERTI, 2010; RAJAN et al., 1996).

O Brasil possui a maior parte das reservas de rochas fosfáticas de origem ígnea (USGS, 2018). Esses materiais apresentam uma vantagem significativa devido ao seu menor teor natural de carbonatos, o que facilita a produção do concentrado apatítico. Isso requer menor volume de reagentes e resulta em um produto fosfático com maior concentração de P que os materiais sedimentares (PUFAHL e GROAT, 2017). No entanto, esses materiais apresentam teor de  $P_2O_5$  mais baixos que os fosfatos sedimentares naturalmente (SOUZA e FONSECA, 2009).

Além dos depósitos fosfáticos existem outras fontes para o suprimento de P a serem consideradas. Os biofosfatos provenientes de resíduos agropecuários se destacam como alternativas, ajudando também para a geração de energia circular. Um exemplo é o Bonechar, um carvão de ossos bovinos obtido pela pirólise de ossos de animais provenientes de matadouros, resultando em fosfato de Ca. Esse material, rico em P e Ca, contém hidroxiapatita como forma predominante de P (SIEBERS e LEINWEBER, 2013; LAIRD et al., 2009; AZEEM et al., 2021).

Outra opção é o fosfato de Ca gerado pela técnica de precipitação química de P de efluentes suínos. Esse fosfato pode ser encontrado na forma de fosfato tricálcico ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) ou fosfato dicálcico ( $CaHPO_4$ ) (BAUER et al., 2007). A remoção do P desses efluentes e o uso de carvão de ossos não apenas ajudam a reduzir a carga de P nos corpos d'água, mitigando problemas de poluição, mas também possibilitam o reaproveitamento desse nutriente como fertilizante (FERNANDES et al., 2012).

A fim de avaliar a eficiência dessas fontes, são realizadas análise de solubilidade dos fosfatos, simulando as condições do solo e estimando a quantidade de P disponível para as plantas (KAMINSKI e PERUZZO, 1997). No Brasil, o ácido cítrico 2% é utilizado como extrator, simulando as condições da solução dos solos tropicais. Vale ressaltar que no solo estão presentes diversos ácidos orgânicos de baixo peso molecular, provenientes de plantas e da atividade de microrganismos, como o ácido oxálico, acético e fórmico, que podem estar presentes em concentrações mais elevadas que o ácido cítrico (PINHEIRO et al., 2013).

A caracterização detalhada dessas fontes fosfatadas pode otimizar o uso de recursos por agricultores, seja por meio de fertilizantes ou corretivos do solo, reduzindo o desperdício e minimizando o impacto ambiental. Assim, o objetivo do trabalho foi caracterizar diferentes fontes de P, a partir de análises de composição mineralógica e química.

### 3.4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1. Identificação das amostras

Foram analisadas 12 amostras de fosfatos obtidos de diferentes origens (Tabela 1). Foram obtidas amostras comerciais de fosfatos naturais, além de fosfatos de referência e fosfatos obtidos a partir do tratamento de resíduos agropecuários.

**Tabela 1.** Identificação, origem e respectivas empresas das amostras de fosfatos.

Identificação	Origem	Localização
Jacupiranga	Fosfato ígneo	São Paulo, BR
Catalão	Fosfato ígneo	Goiás, BR
Registro	Fosfato ígneo	São Paulo, BR
Arraias	Fosfato sedimentar	Tocantins, BR
Bonito	Fosfato sedimentar	Mato Grosso, BR
Pratápolis	Fosfato sedimentar	Minas Gerais, BR
Marrocos	Fosfato sedimentar	Khouribga
Argélia	Fosfato sedimentar	Província de Tebessa
Bayóvar	Fosfato sedimentar	Peru
Bonechar	Origem animal	Carvão de ossos bovinos
Digestato	Fosfato de cálcio	Efluente suíno
STP	Fosfato tricálcico	Fosfato solúvel

O concentrado fosfático de ‘Jacupiranga’ possui teor certificado de 35,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (IPT 18B), usado como fonte de referência nas análises de determinação de P. A amostra de ‘Digestato’, é produto do módulo de “P” do SISTRATES® (Sistema de Tratamento de Efluentes), produzida por meio da precipitação química do P com Ca(OH)<sub>2</sub>, que ocorre retirada da matéria orgânica e do N, tecnologia da Embrapa Suínos e Aves. O ‘Bonechar’ é material da pirólise de ossos bovinos desengordurados, a 800 °C por 6 h. No processo de beneficiamento do fosfato de ‘Registro’ ocorreu moagem ultrafina da rocha e secagem a 250°C, conforme informações do fornecedor.

#### 3.4.2. Preparo das amostras

As análises dos fosfatos naturais e dos biofosfatos foram realizados no laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, na unidade do Rio de Janeiro-RJ.

Os materiais foram secos em estufa a 65 °C. Todos os fertilizantes fosfatados foram moídos até serem passantes em peneira de 0,3 mm, conforme Instrução Normativa n° 61 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2020). Essa faixa granulométrica foi usada para as análises de caracterização e posterior experimento de desempenho agrônômico, em casa-de-vegetação.

### 3.4.3. Caracterização mineralógica dos fosfatos naturais por difração de Raios-X

A determinação e quantificação dos minerais foi realizada por meio de técnica de difratometria de raios X (DRX), no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Os difratogramas de raios X foram obtidos através do método de pó no equipamento Bruker-D8 Advance, operando da seguinte condição: radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV); velocidade de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ . A interpretação e refinamento dos dados obtidos foi feita comparando com padrões salvos no software Bruker DiffracPlus. Para quantificação dos teores de quartzo, conforme o exigido pela Normativa nº 5 do MAPA para fosfatos de rocha, foi empregado o método de Rietveld (1969), com o auxílio do software Bruker AXS Topas, v.30.

### 3.4.4. Caracterização química dos materiais fosfáticos

Para determinar o teor de N utilizou-se o método do ácido salicílico. A quantificação dos teores de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn e Al foi realizada por meio do método espectrométrico por absorção atômica (ICP), utilizando o equipamento Agilent 55B. O método volumétrico do D-manitol foi empregado para determinar os teores de Na. O S foi quantificado por meio do método gravimétrico do sulfato de bário. Os teores de K foram determinados utilizando o método espectrométrico por emissão. Todas as metodologias para caracterização dos elementos químicos foram realizadas seguindo o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017).

Para determinação do pH em água das fontes de P, 0,2 g de cada amostra foram pesados e adicionados em 20 mL de água deionizada, seguida de agitação e leitura do pH com uso do pHmetro. Esta análise foi feita conforme procedimentos usados para solo, de acordo com Teixeira et al. (2017).

### 3.4.5. Determinação de fósforo pelo método simplificado

#### a) Extração do fósforo total com $\text{HNO}_3$ e fósforo solúvel por ácidos orgânicos de baixo peso molecular

A extração de P total foi realizada em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a uma concentração de 10%. No caso dos ácidos orgânicos, a concentração de cada solução foi de 2%, utilizando o ácido cítrico, ácido oxálico, ácido propanoico, ácido acético e ácido fórmico, todos caracterizados por serem ácidos de baixo peso molecular (Tabela 2). Todas as extrações, com ácido nítrico e com os ácidos orgânicos, foram realizadas na proporção fosfato: extrator de 1:100, com 0,4 g de amostra do fertilizante em 40 mL de solução. A amostra do fertilizante e a matriz ácida foram adicionadas em tubo falcon de 50 mL e colocados em agitador horizontal automático trabalhando em 90 rpm por 12 h. Após o processo de agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de 12,5 cm de diâmetro.

**Tabela 2.** Grupos funcionais e constante de dissolução dos ácidos orgânicos.

Ácido	Fórmula	pKa	pKa2	pKa3	Grupos-OH	Grupos-COOH
Acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,75	-	-	-	1
Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3,13	4,76	6,40	1	3
Fórmico	$\text{CH}_2\text{O}_2$	3,77	-	-	-	1
Oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	1,25	4,27	-	-	2
Propanoico	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	4,87	-	-	-	1

Fonte: FIORUCCI et al. (2002). \* Pka: Constante de dissolução a  $25^\circ\text{C}$ .

## **b) Preparo da solução de trabalho**

O método empregado na determinação de P foi adaptado de Murphy e Riley (1962). Para preparo do reagente de trabalho, foram dissolvidos 70 mL de solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em 500 mL de água ( $13,7 \text{ mol L}^{-1}$ ); 20 g de molibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  em 500 mL de água ( $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ ); 0,27 g de tartarato de antimônio potássio  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  em 100 mL de água ( $0,0034 \text{ mol L}^{-1}$ ); 1,76 g de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) em 100 mL de água ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Todas as soluções foram preparadas em balão volumétrico, utilizando água ultrapura. Para a solução final do reagente de trabalho foram misturados 125 mL da solução de ácido sulfúrico; 37,5 mL da solução de molibdato de amônio; 12,5 mL da solução de tartarato de antimônio potássio e 75 mL da solução de ácido ascórbico, contendo  $0,041 \text{ mol L}^{-1}$ .

## **c) Preparo da curva de fósforo e leitura das amostras**

Foi preparada solução base com  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de P, tendo como padrão fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), previamente seco em estufa, pesando 0,44 g do padrão, dissolvido e avolumado para 100 mL, em balão volumétrico. Dessa solução ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), retirou-se uma alíquota de 1,0 mL que foi avolumada para 100 mL em balão volumétrico, resultando em uma solução com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de P. A partir dessa solução foram preparados cinco pontos para a curva de calibração de P:  $0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de P.

Para leitura do P total, das amostras em ácido nítrico [10%], o fator de diluição (FD) foi de 1600. Nos extratores orgânicos o FD variou da seguinte maneira: no ácido fórmico a diluição foi 500 vezes; FD de 500 vezes para o ácido cítrico; FD para o ácido acético e propanoico foi de 200 vezes; em ácido oxálico o FD foi de 500.

A leitura de P foi feita no aparelho espectrofotômetro modelo 'Nova 1600UV', sob faixa de 880 nm e realizadas em triplicatas.

### **3.4.6. Método oficial de determinação de fósforo**

As extrações e determinação de P total e P solúvel em ácido cítrico 2% foram realizadas conforme o Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos (BRASIL, 2017).

#### **a) Reagente quimocíac**

Foram dissolvidos 70 g de molibdato de sódio di-hidratado  $[\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  em 150 mL de água. Em seguida, dissolveu-se 60 g de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em 150 mL de água e 85 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado. Depois de esfriar, adicionou-se gradualmente a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Foi dissolvido 5 mL de quinolina sintética ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ) em 35 mL de ácido nítrico concentrado e 100 mL de água. Essa solução é adicionada gradualmente à solução de molibdato, ácido cítrico e nítrico. Após homogeneizar e deixar em repouso por 24 h, a solução foi filtrada e acrescida de 280 mL acetona e completando o volume com água até 1 L.

#### **b) Extração e determinação de fósforo total**

Foram pesados 1 g de amostra de fosfato que foi transferida para béquer de 250 mL com 30 mL de ácido nítrico concentrado e 5 mL de ácido clorídrico (HCl p.a). A mistura foi fervida até que parasse de liberar vapores castanhos, ficando clara a solução. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e ferveu-se por mais cinco min. Depois de resfriada, a solução foi transferida para balão volumétrico de 250 mL e completado o volume com água. Os

primeiros 20 a 30 mL foram descartados e o restante foi filtrado e separado para determinação.

Foi transferida uma alíquota do extrato contendo 10 a 25 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para um béquer e avolumado para 100 mL e aquecido até início da fervura. Adiciona-se 50 mL de reagente Quimociac e ferve-se por 1 min. A solução foi agitada até atingir temperatura ambiente, e então o precipitado foi filtrado usando vácuo em cadinho de placa porosa previamente seco. Esse precipitado foi lavado com porções de 25 mL de água, adicionado cada porção após a anterior ter passado completamente. O precipitado foi seco por 30 min a 240 °C, acondicionado em dessecador por 30 min e pesado. Para o cálculo da concentração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi utilizada a fórmula:

$$P_2O_5\% = 807,7 \text{ mp} \times AG$$

Em que mp é a massa do precipitado e AG é a massa inicial da amostra, ambos em gramas.

### c) Extração e determinação de fósforo solúvel em ácido cítrico 2%

Pesou-se 1 g de amostra e transferiu-se para erlenmeyer de 250 mL, com adição de 100 mL da solução de ácido cítrico 2%. Colocou-se em agitador horizontal durante 30 min com uma velocidade de 30-40 rpm. A solução foi filtrada através de papel filtro qualitativo, descartando-se os primeiros 20-30 mL e separando o filtrado límpido.

Para a etapa seguinte, retirou-se uma alíquota do extrato com cerca de 10 a 25 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, determinado previamente conforme teor de P total, que foi transferido para béquer de 400 mL. Ajustou-se o volume para 50 mL com água, adicionando-se 10 mL de ácido nítrico p.a. para fervura por 10 min. O volume foi novamente ajustado para 100 mL com água e aquecido até a fervura. Adicionou-se 50 mL do reagente “Quimociac” e ferveu-se por 1 min. A solução foi filtrada com vácuo, em cadinho de placa porosa, lavada com cinco porções de 25 mL de água, seca por 30 min a 240 °C em forno de mufla. Após 30 min no dessecador, a amostra foi pesada.

Para o cálculo da massa de P solúvel em ácido cítrico 2% a fórmula usada foi:

$$P_2O_5 \% = 320 \frac{mp}{AG}$$

Em que mp é a massa do precipitado (g), A é o volume da alíquota do extrato (mL) e G a massa inicial da amostra (g).

### 3.4.7. Análises estatísticas

Para validação do método de determinação de P, foram utilizadas correlações lineares e de Pearson, através do software OriginPro (9.1) (2022).

Para verificar o agrupamento das amostras quanto aos teores de P obtidos por diferentes extratores, foram realizadas análises de cluster bivariadas por k-médias entre os extratores. Estas análises foram feitas utilizando o software R e o pacote “stats” (R Core Team, 2022), além do auxílio dos pacotes “factoextra” (KASSAMBARA e MUNDT, 2020), “ggplot2” (WICKHAM, 2016) e “ggrepel” (SLOWIKOWSKI, 2022) para ilustrar os resultados graficamente.

### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mineralogia identificada nas diferentes amostras de fosfato consistiu principalmente de apatita (Tabela 3). Certos fosfatos naturais provenientes de Bonito, Pratápolis e Arraias são encontrados em maior associação com quartzo (SiO<sub>2</sub>). Nesses materiais também foram identificados minerais filossilicáticos de caulinita [(Al<sub>4</sub>(SiO<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>] e muscovita [(KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)].

**Tabela 3.** Minerais presentes nas amostras de fosfato natural e concentrado fosfático, identificados pelo Método de Rietveld.

Fase Mineral	Catalão	Registro	Bonito	Pratápolis	Arraias	Marrocos	Argélia	Bayóvar
----- (%) -----								
Apatita	84,7	68,9	48,3	41,6	51,6	87,9	92,7	92,8
Quartzo	7,8	0,8	39,1	36,9	35,8	3,9	1,6	1,6
Caulinita	-	-	4,2	4,3	4,9	-	-	-
Muscovita	-	-	5,3	13,2	7,8	-	-	-
Calcita	-	3,1	2,3	-	-	3,7	-	-
Dolomita	-	0,1	0,8	4,1	-	4,5	5,6	5,6
Clorita	3,9	-	-	-	-	-	-	-
Goethita	3,5	6,5	-	-	-	-	-	-
Barita	-	14,9	-	-	-	-	-	-
Gorceixita	-	5,6	-	-	-	-	-	-

A clorita, [(Mg,Fe)<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(Mg,Fe)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>], mineral micáceo típico de rochas ígneas, foi encontrada no concentrado de Catalão. No fosfato de Registro, foram detectados teores consideráveis de barita (BaSO<sub>4</sub>), e gorceixita [BaAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(PO<sub>3</sub>OH)(OH)<sub>6</sub>], um fosfato de Ba e Al, também traços de quartzo e minerais carbonáticos de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). A fase mineral da dolomita também foi visualizada nos fosfatos sedimentares de Marrocos (4,5%), Bayóvar (5,6%), Argélia (5,6%), Pratápolis (4,1%) e Bonito (0,8%). A goetita [(FeO)(OH)], única fase mineral de Fe, foi identificada nos concentrados de Registro (6,5%) e Catalão (3,5%).

Os fosfatos sedimentares de Marrocos, Argélia e Bayóvar são concentrados apatíticos, os quais passaram por processos mecânicos e químicos de separação e liberação dos minerais de ganga associados à apatita, incluindo moagem, classificação, lavagem e/ou flotação, formando um concentrado fosfático relativamente livre de impurezas, como sílica, argila e carbonatos (HAKKOU et al., 2016; BOUMAZA et al., 2021). Por outro lado, os fosfatos sedimentares nacionais foram submetidos apenas a processos mecânicos, resultando em maiores teores de ganga associados ao minério da apatita, especialmente quartzo e argilominerais (LACERDA FILHO et al., 2006; SEER et al., 2001).

As jazidas de fosfato de Marrocos e Argélia datam do Cretáceo Superior, enquanto as de Bayóvar são mais recentes, do Mioceno (SILVA, 2014; BALDOINO, 2017).

O fosfato de Pratápolis está inserido na unidade geotectônica da Faixa Brasília, pertencendo no Grupo Araxá, datado do período Neoproterozóico (BIZZI et al., 2003). A formação do fosfato de Arraias é associada a sedimentos marinhos, pertencente à unidade geológica do Grupo Bambuí, mais especificamente à Formação Sete Lagoas, com idade próxima a 600 milhões de anos, formado no neoproterozóico (RIBEIRO, 2016; ABRAM, 2016). Enquanto o fosfato de Bonito é advindo da Serra da Bodoquena, fazendo parte da geologia do Grupo Corumbá, associada a metassedimentos de idade Neoproterozóica, com micro fosforitos maciços, dolomitos silicificados, estromatólitos e laminações algais, na parte



superior da formação, depositadas em ambiente costeiro por correntes marinhas ascendentes (LACERDA FILHO, 2006).

Os materiais fosfáticos de Catalão e Registro são originados de depósitos ígneos, com maior presença de minerais de ganga no fosfato de Registro relacionada ao seu processamento, que consiste em britagem, moagem, separação magnética, deslamagem e secagem a 250 °C, eliminando a parte fina da sílica apenas; já o fosfato de Catalão é concentrado via flotação (MONTE e PIMENTEL, 2021).

Ao analisarem amostras naturais de fosfato do depósito de Catalão, Azzone e Ruberti (2010) observaram a presença de apatita, goethita, quartzo, com traços de clorita. Brod et al. (2005) observaram que essa região dispõe de série fosforita, composta de apatita, olivina e magnetita, goethita e quartzo, elevado teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CaO, contraposto com baixo teor de SiO<sub>2</sub> e MgO. Knecht e Felicissimo (1939) fizeram detalhamento mineralógico do Morro do Serrote, onde está localizada a jazida de Registro, e apontaram a constituição de grande contato com calcário dolomítico e afloramentos de minérios de Fe, Al e baritina.

Foi observado que os fosfatos de rocha com maiores teores de fluorapatita dispõem das concentrações mais elevadas de Ca (Tabela 4), com evidência para os fosfatos sedimentares de Marrocos, Argélia e Bayóvar, apresentando teores médios de 34% de Ca, seguidos dos concentrados fosfáticos ígneos de Catalão e Jacupiranga (30%; 37,6%) e à fonte Bonechar (31,9%). Além da apatita, os íons de Ca compõem majoritariamente os carbonatos, calcita e dolomita (MONTE e PIMENTEL, 2021).

**Tabela 4.** Caracterização química das fontes de fósforo baseada no teor de elementos químicos totais e pH.

Fontes de P	N	Mg	Ca	Na	S	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	pH
	----- % -----			----- mg.L -----							
Jacupiranga	-	1,02	37,60	0,14	-	0,11	0,35	201,37	-	-	9,8
Catalão	0,16	0,49	30,02	0,13	-	5,12	0,59	2400,00	377,950	209,0	9,6
Registro	0,16	0,10	21,80	0,19	-	7,18	1,77	8200,00	48,66	147,69	7,6
Bonito	0,16	0,29	15,11	-	-	2,73	4,74	624,57	38,19	121,16	8,1
Pratápolis	0,16	0,44	14,61	-	-	5,20	1,59	3900,00	48,66	428,62	7,7
Arraias	0,16	0,2	17,04	-	-	1,54	2,33	1100,00	126,75	343,52	8,7
Marrocos	0,22	0,79	33,88	0,99	0,51	0,29	0,38	13,41	43,02	329,80	8,0
Argélia	0,16	1,0	34,28	0,88	1,17	0,27	0,24	32,49	13,23	155,01	8,2
Bayóvar	0,16	0,9	34,29	0,89	0,65	0,29	0,24	75,58	93,74	150,44	8,5
Digestato	0,57	11,46	23,49	0,13	-	0,19	0,1	322,29	199,22	-	9,7
Bonechar	1,31	0,50	31,92	0,53	-	-	-	-	-	100,00	8,9
STP	1,59	0,61	13,97	0,33	1,38	0,70	0,20	285,45	67,98	252,01	2,6

Os teores de N foram consistentes para todas as fontes de fosfato de rocha, mantendo-se em 0,2%, com teor de N proeminente no Bonechar (1,3%) se aproximando do STP (1,6%). O N presente no Bonechar é derivado da degradação das proteínas presentes nos ossos após processo de pirólise, estando próximo aos teores encontrados por Soja et al. (2023), de 1,8% de nitrogênio para Bonechar produzido a partir de ossos de cabeça bovina. No fertilizante solúvel o teor de nitrogênio constatado pode ser referente à contaminação cruzada, caso algum equipamento ou duto utilizado em algum dos processos tenha sido compartilhado para a fabricação de fosfato monoamônico ou fosfato diamônico (BEKIARIS et al., 2016; FUKUMA et al., 2005).

A concentração de Mg nos fosfatos sedimentares importados foi três vezes maior que nos fosfatos naturais brasileiros. O teor de Mg no fosfato da Argélia foi de 1%, resultado semelhante ao encontrado por Boumaza et al. (2021), com 0,98% de Mg. O fosfato de

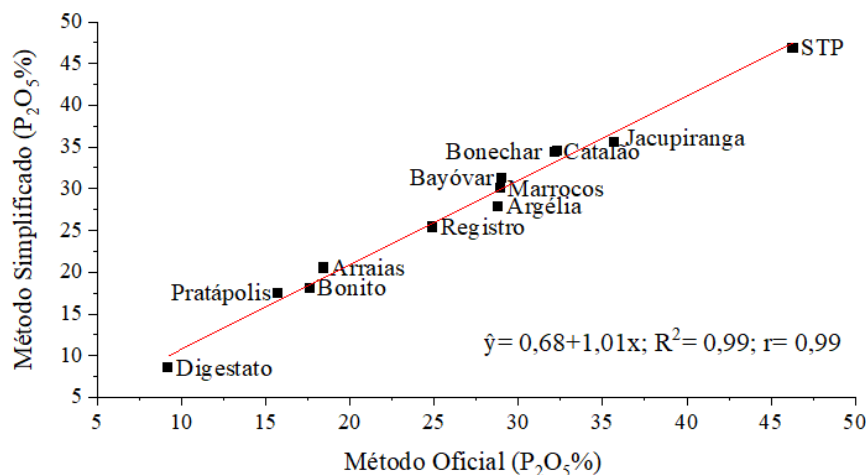
Jacupiranga apresentou teor de 1% de Mg, como resquício de seu beneficiamento, visto que na composição química desse minério antes do processamento foram apontados 4,0% de MgO por Schnellrath et al. (2010). Dentre todas as fontes de P, o Digestato foi mais rico em Mg, apresentando 11,5% de seu peso, e uma possível explicação estaria no processo de remoção do P proveniente do lodo suíno que pode precipitar compostos inorgânicos, como a estruvita  $[(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)]$ . Porém, ao observar o teor de N, essa fonte mostrou concentração muito abaixo do considerado para o mineral, indicando que essa formação da estruvita pode não ter ocorrido de forma dominante, especialmente considerando o alto conteúdo de Ca (FERNANDES et al., 2012). Dependendo do processo de remoção de P, por exemplo com a aplicação de óxido de Ca, pode ocorrer a formação de hidroxiapatita.

Nos fosfatos importados também foram observados conteúdos de Na, com possível resíduo da lavagem realizada com água do mar nos processos de beneficiamento dessas rochas (BALDOINO, 2017). O teor de S foi quantificado apenas nos fosfatos sedimentares importados, o teor de S na amostra da Argélia (1,2%) foi ligeiramente inferior à do STP (1,4%), seguidos de Bayóvar (0,7%) e Marrocos (0,5%). Vale ressaltar que para produção do ácido fosfórico ocorre ataque com ácido sulfúrico (AVELAR et al., 2009). O S presente nos concentrados de fosfatos sedimentares pode ser relativo à contaminação durante o processo de separação dos minerais de ganga por compartilhamento de equipamentos contaminados com ácido sulfúrico usado na produção do ácido fosfórico, ou ainda devido a manipulação incorreta desses materiais (CHAVES, 2010).

Os teores de Fe e Al observados nos fosfatos brasileiros são compatíveis com presença de minerais de Fe e Al detectados nesses materiais. O teor de Fe foi mais evidente no fosfato de Registro (7,2%), seguido de Pratápolis (5,2%), Catalão (5,1%), Bonito (2,7%) e Arraias (1,5%). O teor de Al foi destacado para o fosfato de Bonito (4,7%), Arraias (2,3%), Registro (1,8%) e Pratápolis (1,6%).

Os micronutrientes Zn e Cu são importantes do ponto de vista agrícola, no caso do zinco foi observada maior concentração nos fosfatos de Pratápolis ( $428,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Arraias ( $343,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Marrocos ( $329,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e no STP ( $252 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O teor de Zn no fosfato de Marrocos ( $329,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) está acima do encontrado por Sattouf et al. (2007), com  $279 \text{ mg kg}^{-1}$ . Já os teores de Cu foram mais elevados no concentrado apatítico de Catalão ( $378 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A presença desses micronutrientes em fosfatos de rocha é comumente encontrada mesmo após o processamento do minério para produção de fertilizantes solúveis, pois o Zn e Cu também são solubilizados, levando a concentrações desses elementos nos fertilizantes fosfatados solúveis mais altas quando comparados a fertilizantes nitrogenados e potássicos (CARVALHO et al., 2012; MOLINA et al., 2009).

O teor total de  $P_2O_5$  das amostras fosfatadas, apresentado na Figura 2, mostra o grau de concordância entre método adaptado de determinação de P em  $HNO_3$  e o método oficial do MAPA (Quimociac), como referência.

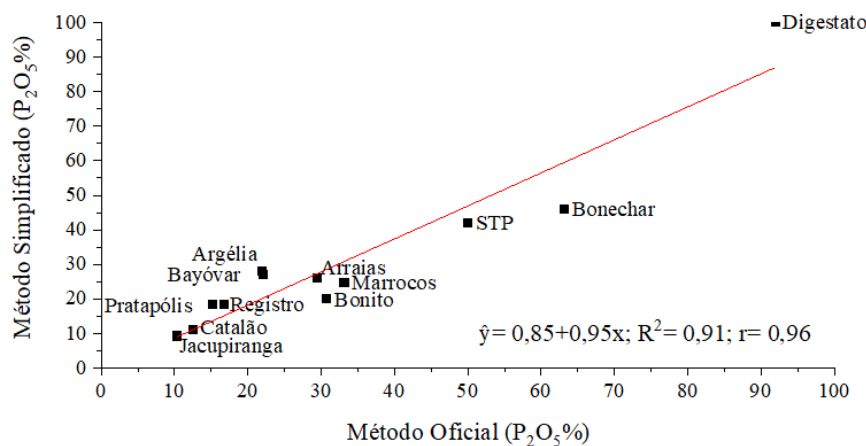


**Figura 2.** Teores de fósforo total (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %) nas fontes fosfatadas determinados pelo método adaptado e pela metodologia oficial do MAPA (Quimociac).

Os resultados obtidos ao comparar os dois métodos de determinação de P demonstraram uma excelente concordância e consistência entre eles. A alta correlação observada, evidenciada pelo coeficiente de Pearson de 0,99, o valor do R<sup>2</sup> da curva de dispersão de 0,99, indica uma relação linear forte e positiva entre os métodos em questão. Além disso, o coeficiente b foi próximo de 1, demonstrando que os valores semelhantes. A consistência dos resultados obtidos é um indicativo da confiabilidade dos resultados analíticos e da aplicabilidade do método validado em futuros trabalhos e estudos relacionados à determinação de P total em amostras de fertilizantes alternativos e solúveis.

O teor de P total é uma importante informação para mensurar a quantidade de P presente em uma fonte, entretanto nem todo o P presente está necessariamente disponível para as plantas. O ácido cítrico 2% é um indicativo que melhor se relaciona com a eficiência das fontes fosfatadas alternativas para uso agrícola nos solos brasileiros, conforme a legislação (BRASIL, 2020). Assim, o ácido cítrico é empregado na avaliação da disponibilidade de P para as culturas vegetais em solos e fertilizantes (ZIMMER et al., 2019).

A comparação entre dois métodos de determinação de P solúvel em ácido cítrico 2% (Figura 3) resultou em uma correlação significativa, com um coeficiente de Pearson de 0,96 indicando uma forte relação linear entre os métodos.



**Figura 3.** Fósforo solúvel em ácido cítrico 2%, determinado pelo método adaptado e pelo método oficial do MAPA (Quimociac). Os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>% foram expressos em relação ao conteúdo total de fósforo.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,91, indicando que 91% da variabilidade dos dados pode ser explicada pela equação de regressão linear. Embora os resultados obtidos para o teor total de P tenham demonstrado uma concordância mais precisa entre os métodos avaliados, é importante destacar que a determinação do P solúvel em ácido cítrico 2% apresentou uma concordância satisfatória. Ainda que os valores do coeficiente de Pearson (0,95) estejam ligeiramente inferiores em comparação aos obtidos para o teor de P total, a correlação forte e a alta proporção da variabilidade explicada indicam uma relação coerente entre os métodos.

As maiores variações nos teores de P solúvel em ácido cítrico 2% foram relacionadas aos fosfatos sedimentares de Bonito (30,7%; 20,0%), Argélia (22,1%; 27,9%), Bayóvar (22,1%; 27,0%) e Marrocos (33,2%; 24,6%), e aos biofosfatos Bonechar (63,2%; 45,8%) e digestato (92%; 99%). As metodologias de extração em ácido cítrico 2% envolvem a mesma proporção e o mesmo reagente, o que muda de um método para o outro é o processo de determinação. Considerando a complexidade dos métodos, alguns possíveis fatores podem ser relacionados às diferenças observadas, como a composição do reagente de trabalho e as interações com a composição mineralógica das amostras, além das variações nos processos de filtragem e lavagem do precipitado, que podem influenciar na recuperação do P e consequentemente nos teores de P obtidos.

A caracterização da disponibilidade de P também foi realizada através da extração em ácidos orgânicos distintos. Em geral, a solubilidade variou entre as amostras e os extratores utilizados (Tabela 5).

**Tabela 5.** Fósforo disponível nos diferentes fosfatos a partir da extração com diferentes ácidos orgânicos na concentração de 2%.

Fontes de P	Ác. cítrico	Ác. fórmico	Ác. oxálico	Ác. acético	Ác. propanoico
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % relativo <sup>(1)</sup>				
Jacupiranga	9,2	8,9	11,6	2,2	1,9
Catalão	11,0	8,3	23,6	3,5	3,2
Registro	18,2	17,7	31,3	7,0	7,3
Bonito	20,0	23,2	46,2	7,1	5,9
Pratápolis	18,3	21,3	41,6	6,3	4,5
Arraias	26,0	36,4	58,7	9,6	8,3
Marrocos	24,6	59,7	77,3	8,6	5,5
Argélia	27,9	62,1	84,1	11,1	7,1
Bayóvar	27,0	68,8	81,3	10,1	6,9
Digestato	99,0	79,0	99,3	43,2	56,7
Bonechar	45,8	74,4	91,2	48,2	28,5
STP	42,0	85,9	87,7	55,3	45,4

<sup>(1)</sup> Valores expressos com relação ao teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total. Determinação realizada através da metodologia adaptada.

A diferença dos resultados obtidos por cada extrator é atribuída à diferença nas propriedades químicas e estruturais dos ácidos orgânicos utilizados. Os fatores cruciais relacionados às propriedades dos ácidos que influenciam sua capacidade de extração devem ser identificados com base no número de grupos carboxílicos e sua força ácida ( $pK_a$ ) (KISLIK, 2012). O valor menor de  $pK_a$  indica uma acidez mais forte, assim, o ácido oxálico ( $pK_{a1}$  1,25;  $pK_{a2}$  4,14), o ácido fórmico ( $pK_a$  3,77) e o ácido cítrico ( $pK_{a1}$  3,13,  $pK_{a2}$  4,76,  $pK_{a3}$  6,40) são considerados mais fortes em comparação com os ácidos acético ( $pK_a$  4,76) e propanoico ( $pK_a$  4,85), podendo promover maior dissolução dos fosfatos naturais (CITRA, 1999).

O ácido oxálico possui duas funcionalidades carboxílicas (-COOH) em sua estrutura, o que lhe confere maior capacidade de formar complexos com íons metálicos, como Ca, Fe e Al. A formação de complexos entre o ácido oxálico e íons metálicos facilita a dissolução desses fosfatos, resultando na maior solubilidade até mesmo para os fosfatos nacionais que possuem alta concentração de Fe (FONSECA et al., 2020; LOGAN et al., 2022).

O ácido oxálico demonstrou ser altamente eficiente na liberação de P das fontes, liberando aproximadamente 99% para o digestato e 91% para o Bonechar, evidenciando sua capacidade de promover a solubilização de P. Mendes et al. (2020) realizaram uma comparação da eficácia de solubilização de fosfatos naturais utilizando diferentes ácidos, como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacônico e ácido glucônico, em comparação com a extração em ácido sulfúrico. Os resultados indicaram que a solubilização de P com ácido oxálico ( $21 \text{ mg mol}^{-1}$ ) foi mais eficiente que com ácido sulfúrico ( $14 \text{ mg mol}^{-1}$ ), sendo capaz de solubilizar todo P presente na apatita.

Para o ácido cítrico, o teor mais elevado foi observado para o digestato, seguido pelo Bonechar e STP. Os fosfatos sedimentares de Bonito, Pratápolis, Arraias, Marrocos, Argélia e Bayóvar apresentaram valores que variaram entre aproximadamente entre 18% e 28% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em relação ao teor de P total. Os fosfatos ígneos de Jacupiranga, Catalão e Registro apresentaram teores inferiores.

Esses resultados se aproximam dos teores encontrados na literatura para o fosfatos ígneos de Jacupiranga, Catalão e Registro, onde foram observados teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em ácido cítrico 2% de 6,1%, 10,8% e 19,3%, respectivamente (GOEDERT et al., 1990; MALAVOLTA e ALCARDE, 1980). Para os fosfatos sedimentares, foram encontrados 25% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  relativo para o fosfato de Arraias; 31% para o fosfato de Marrocos e Argélia; 30% para Bayóvar (ALCARDE et al., 1975; ABRAM et al., 2011; ANDRADE NETO e FINZER, 2017; VALADARES et al., 2014; BECH et al., 2010). Zimmer et al. (2019) extraíram 72% do  $\text{P}_2\text{O}_5$  total relativo em ácido cítrico 2%, para amostra do Bonechar.

A solubilidade dos fosfatos está relacionada à sua cristalização e maior reatividade, ou seja, em estruturas cristalinas de menor dimensão a velocidade de dissolução é maior. A apatita dos fosfatos naturais é um exemplo de fosfato com baixa solubilidade devido à sua estrutura cristalina altamente organizada. Por outro lado, fosfatos de menor dimensão, como os fosfatos amorfos ou de estrutura cristalina menos definida, tendem a ser mais solúveis, pois suas estruturas menos organizadas permitem maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos dos fosfatos (KAMINSKI e PERUZZO, 1997; SILVA, 2000).

Nos biofosfatos a apatita presente se encontra em forma diferente dos demais fosfatos. No Bonechar, o fosfato de Ca é oriundo da apatita biológica, sendo a hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  a principal forma de P, detectada por Zimmer et al. (2018) que estudaram amostras do mesmo material através da espectroscopia em massa Absorção de Raios-X de Estrutura Fina (XANES). Com base na composição química e nos teores de P total quantificados no digestato, as possibilidades para formação do fosfato de Ca poderiam ser principalmente Hidroxiapatita, cuja fórmula química seria  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , ou fosfato tricálcio  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ , devido à alta concentração de Ca (23%) e P (9% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Contudo, o pH alcalino do digestato (9,6) pode favorecer a formação de hidroxiapatita, uma vez que a hidroxiapatita é mais estável em condições alcalinas, já que o fosfato tricálcico é obtido com pH mais ácido (THURMER et al., 2011). Ao observar o P presente no digestato, proveniente de precipitação química com hidróxido de Ca, Fernandes et al. (2012) detectaram a hidroxiapatita como forma predominante de P.

Nos biofosfatos, devido aos processos de síntese, podem ter sido geradas pequenas imperfeições ou distorções estruturais com estrutura cristalina potencialmente menos ordenada que fosfatos de rocha e a hidroxiapatita natural, e a substituição entre o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  e o  $\text{PO}_4^{3-}$  ocorre em uma proporção maior, que pode resultar em maior solubilidade e liberação

de P (WOPENKA e PASTERIS, 2005). Da mesma forma, para os fosfatos de rocha a solubilidade varia em função do aumento no conteúdo de carbonatos e do teor de impurezas presente no material (PORTO et al., 2018). Fosfatos de origem ígnea apresentam menor proporção de carbonatos em relação ao fosfato sedimentar, resultando em menor solubilidade, não sendo indicados para aplicação direta como fertilizantes sem antes passar pelo processo de beneficiamento (RAJAN et al., 1996).

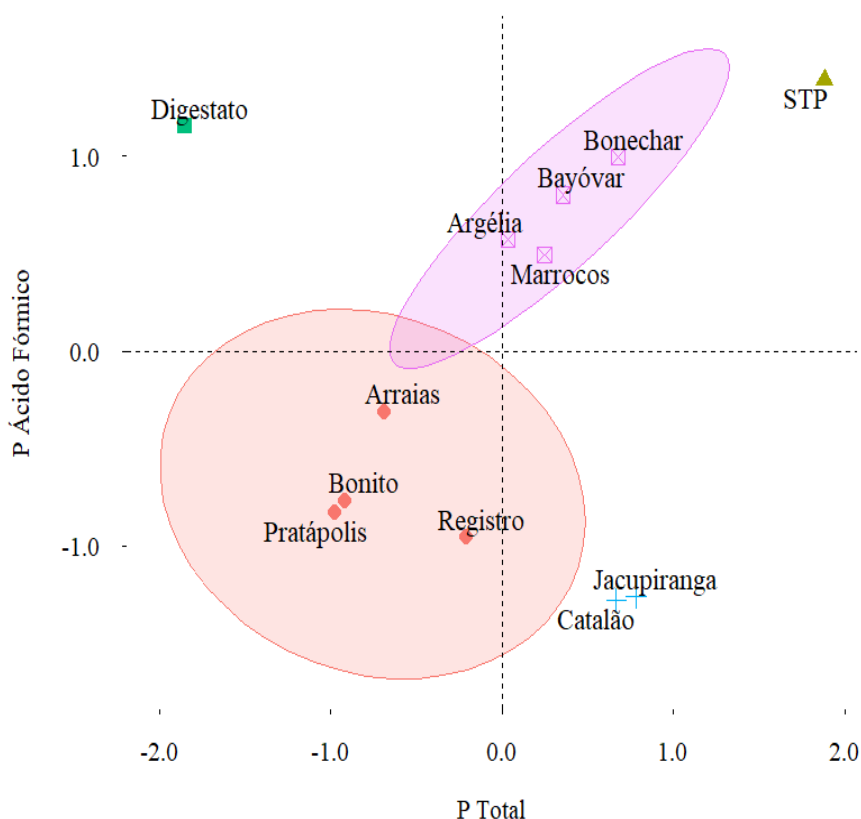
De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2016), só são considerados reativos aqueles fosfatos naturais que apresentem mais de 27% de  $P_2O_5$  total, 30% de seu conteúdo solúvel em ácido cítrico 2% e 28% de Ca. Segundo os resultados apresentados anteriormente para os teores de P solúvel em ácido cítrico 2%, apenas pelo método oficial o fosfato sedimentar de Marrocos se classificaria como reativo, os demais não atenderam esses pontos.

Os fosfatos ígneos de Catalão e Jacupiranga apresentaram menor solubilidade, em todos os extratores. Apesar do fosfato de Registro possuir a mesma origem que aqueles, seu processo de tratamento térmico pode causar alterações significativas em sua estrutura, tornando-o mais solúvel que os demais. Aumentos na temperatura podem levar a um aumento na vibração dos átomos e à expansão térmica da estrutura cristalina, que pode resultar em um aumento da distância entre os átomos de P e afetar sua estabilidade e solubilidade (ROY et al., 2023).

Ao analisar a solubilização das fontes no ácido fórmico, foi observado que os resultados foram superiores aos demais extratores monocarboxílicos, e ao ácido cítrico, para os fosfatos sedimentares de Arraias, Argélia, Bayóvar e Marrocos. Esses resultados corroboram com o estudo de Alcarde et al. (1975), no qual a solução de ácido fórmico 2% demonstrou maior eficiência do que o ácido cítrico 2% para os fosfatos mais solúveis, enquanto os fosfatos brasileiros apresentaram solubilidade ligeiramente inferior ou semelhante nos dois extratores.

Os ácidos monocarboxílicos são geralmente mais estáveis no solo, sendo menos suscetíveis à decomposição ou reações químicas do que os ácidos dicarboxílicos ou tricarboxílicos. Isso permite que os ácidos monocarboxílicos permaneçam ativos por um período mais longo, interagindo com os componentes do solo (PINHEIRO et al., 2013; STROBEL, 2001). Como as plantas exsudam ácidos similares, como o ácido oxálico e o ácido cítrico (SILVA et al., 2001), é de se esperar que as diferenças em solubilidade aqui observadas se reflitam em respostas proporcionais de crescimento pelas plantas. Sobre este aspecto, Gaume et al. (2001) observaram que o genótipo de milho mais adaptado a baixa disponibilidade de P no solo apresentava maior exsudação de ácidos orgânicos do que o genótipo menos adaptado, indicando que diferenças genéticas também devem ser consideradas.

A solubilidade em ácido fórmico 2% e teor de P total permitiu agrupar os fosfatos em cinco grupos (Figura 4). No primeiro grupo temos os fosfatos ígneos de Catalão e Jacupiranga, que possuem alto teor de P total, com teores de  $P_2O_5$  total de 34,4% e 35,6%, respectivamente. No entanto, eles demonstraram baixa solubilidade em ácido fórmico. Esses fosfatos ígneos são conhecidos por sua origem magmática e são caracterizados por sua resistência à solubilização tanto em ácido fórmico, como em ácido cítrico. Alcarde e Ponchio (1980) extraíram 7,8% de  $P_2O_5$  relativo ao teor total com o extrator ácido fórmico 2%.



**Figura 4.** Agrupamento dos fosfatos P com relação ao teor de P total e P solúvel em ácido fórmico 2%.

O segundo grupo consiste em fosfatos naturais brasileiros, incluindo os fosfatos de Registro, Pratápolis, Bonito e Arraias. Esses fosfatos apresentam baixo conteúdo de P total, com teores variando de 17,5% a 25,4%, e baixa solubilidade em ácido fórmico 2%. Alcarde et al., (1975) extraíram 19,6% de  $P_2O_5$  solúvel em ácido fórmico 2% para o fosfato de Registro, e apontando que a solução de ácido fórmico solubiliza quantidades ligeiramente inferiores para os fosfatos ígneos que a solução de ácido cítrico 2%.

No terceiro grupo, temos o Bonechar, juntamente com os fosfatos naturais reativos provenientes de Marrocos, Argélia e Bayóvar. O Bonechar se destaca por apresentar um teor elevado de P total, com 34,5% de  $P_2O_5$ , consoante com os teores encontrados por Zimmer et al., (2018), que atingira 35,7% de  $P_2O_5$ . Além disso, os fosfatos naturais desse grupo demonstraram teores elevados de P total, variando de 27,9% a 31,2%, e apresentaram alta solubilidade em ácido fórmico. Esses fosfatos são considerados fontes mais promissoras em termos de liberação eficiente de P neste extrator, pois apresentam solubilidade relativa de pelo menos 55% em ácido fórmico 2% (MALAVOLTA e ALCARDE, 1980). Alcarde e Ponchio (1980) também observaram que os fosfatos naturais reativos apresentaram uma solubilidade aproximadamente 20% maior em ácido fórmico em comparação com ácido cítrico, o que corrobora com resultados deste estudo, onde o ácido fórmico 2% promoveu maior solubilidade dos fosfatos analisados.

Uma das vantagens no processo de beneficiamento dos fosfatos ígneos está no menor conteúdo de impurezas, como carbonatos, o que facilita a etapa de flotação garantindo um material fosfático final com teores de P mais elevados quando comparados aos fosfatos sedimentares. Isso foi observado nas análises de determinação de P total (Figura 2), onde os concentrados fosfáticos ígneos alcançaram teores de  $P_2O_5$  de até 35%, enquanto os valores

médios para os concentrados fosfáticos sedimentares foram de 30% de  $P_2O_5$  (PUFAHL e GROAT, 2017; SILVA et al., 2018).

Contudo, os fosfatos ígneos geralmente apresentam teores totais de  $P_2O_5$  mais baixos em sua forma bruta, antes do processo de beneficiamento e produção dos concentrados fosfáticos. Os teores de  $P_2O_5$  podem variar de 5% a 15% nos fosfatos ígneos, como observado na mina de Jacupiranga, onde o teor médio é de 5% de  $P_2O_5$ , e no minério de Catalão, com média de 9% de  $P_2O_5$  (PUFAHL e GROAT, 2017; SCHNELLRATH et al., 2001; SANTOS et al., 2002). Em comparação, os fosfatos sedimentares naturais tendem a apresentar teores de  $P_2O_5$  mais elevados, variando de 15% a 30% de seu peso total. Os fosfatos sedimentares podem passar por processos de beneficiamento físico, como moagem, classificação, concentração gravítica e separação magnética, o que favorece a aplicação direta dessas fontes de fosfato no solo sem a necessidade de passar por processos de flotação. Isso pode resultar na redução de custos de beneficiamento, como foi o caso do fosfato natural de Arraias, Bonito e Pratápolis (SOUZA e FONSECA, 2009; KAMINSKI e PERUZZO, 1997).

Por outro lado, o digestato não se assemelha a nenhum grupo dos fosfatos, apresentando alta solubilidade de P em ácido fórmico e menor teor  $P_2O_5$  total (8,5%). A alta solubilidade do fosfato presente no digestato e no Bonechar, ambos produtos altamente solúveis em todos os ácidos orgânicos, indica que esse nutriente está facilmente disponível para as plantas. A solubilidade em ácidos orgânicos é particularmente benéfica, pois esses compostos ácidos são capazes de liberar o P ligado a outros minerais presentes no solo e o tornarem mais disponível para as plantas. Isso é especialmente importante em solos com baixa disponibilidade de P, como os solos tropicais, onde o P é frequentemente um nutriente limitante para o crescimento vegetal (PAVINATO e ROSOLEM, 2008). Portanto, a alta solubilidade do fosfato presente nas fontes derivadas de resíduos agropecuários indica que essas fontes de adubos podem promover maior disponibilidade para as plantas.

É importante ressaltar que os testes de solubilidade são apenas indicativos e não são suficientes para comprovar completamente a eficiência dessas fontes. Para avaliação mais abrangente e precisa são necessários testes agrônômicos que demonstrem a capacidade dessas fontes na promoção do crescimento vegetal.



### 3.6. CONCLUSÕES

As análises de caracterização e extração de P em diferentes extratores permitiram a distinção entre os diferentes tipos de fosfatos. Os biofosfatos provenientes de resíduos agropecuários apresentaram maiores teores de P solúvel em ácidos orgânicos, indicando que o P nesses fertilizantes pode estar mais prontamente disponível. Os fosfatos sedimentares, por sua vez, apresentaram maior solubilização que os fosfatos ígneos em todos os extratores,

O ácido fórmico a 2% demonstrou maior capacidade de solubilização dos fosfatos sedimentares de Marrocos, Argélia e Bayóvar em comparação ao ácido cítrico 2%. O ácido oxálico apresentou a maior capacidade de extração de P em relação aos demais extratores, para todos os fosfatos.

A metodologia simplificada demonstrou eficácia na determinação dos teores de P total e solúvel em fosfatos naturais e biofosfatos, sugerindo ser alternativa viável ao método oficial do MAPA (Quimociac) para análise de P.

## **4. CAPÍTULO II**

### **EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FOSFATOS NATURAIS E BIOFOSFATOS**

#### 4.1. RESUMO

A disponibilidade limitada de fósforo (P) nos solos brasileiros tem um impacto significativo na agricultura, tornando essencial a busca por fontes de P que atendam às condições tropicais e reduzam a dependência externa de fertilizantes fosfatados. Os fosfatos naturais e os biofosfatos podem ser fontes promissoras no suprimento de P. O desempenho agrônômico dessas fontes é influenciado pela origem e por suas características químicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar, em casa de vegetação, a eficiência agrônômica e o acúmulo de P em plantas de milho em função da aplicação de fosfatos naturais e biofosfatos, correlacionando o desempenho agrônômico dos fosfatos com as análises de solubilidade em ácidos orgânicos. O experimento utilizou um delineamento inteiramente casualizado com 13 tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos consistiram em controle (sem P), fosfatos sedimentares nacionais (Arraias, TO; Bonito, MS; Pratápolis, MG) e importados (Marrocos; Argélia; Bayóvar), concentrados fosfáticos ígneos (Catalão, GO; Jacupiranga, SP; Registro, SP), biofosfatos (Bonechar e digestato) e um fosfato solúvel de referência, superfosfato (STP). As unidades experimentais foram compostas por 2 kg de Latossolo Vermelho distroférrico e uma planta de milho (*Zea mays L.*, híbrido AG 8740PRO3). Todos os tratamentos foram aplicados na dose de 160 mg de P kg<sup>-1</sup> de solo, incorporados em volume total antes do primeiro plantio. Foram realizados dois cultivos de milho por 45 dias cada. Foi mensurada a massa seca da parte aérea e os teores de P, N, K, Ca e Mg. Foi estimada a relação entre os teores de P solúvel por diferentes ácidos orgânicos e o desempenho das plantas na produção de massa seca e no acúmulo de P. Os resultados revelaram variações significativas na eficiência agrônômica, sendo que o Bonechar e os fosfatos sedimentares de Argélia e de Bayóvar tiveram eficiência comparada ao STP, no primeiro cultivo. Na recuperação de P total acumulada dos dois cultivos, o biofosfato Bonechar apresentou uma capacidade de recuperação duas vezes superior à do STP por unidade aplicada. A extração utilizando ácido cítrico 2% mostrou-se um indicador confiável da produção de biomassa no primeiro cultivo. O ácido fórmico 2% e o ácido oxálico 2% foram indicadores tanto da produção de biomassa quanto do teor de P acumulado no primeiro cultivo. A fertilização com biofosfatos e fosfatos naturais demonstrou potencial para melhorar o desempenho agrônômico do milho e suprir a carência de P dos solos brasileiros.

**Palavras chaves:** Desempenho Agrônômico. Casa-de-vegetação. Extratores orgânicos.

## 4.2. ABSTRACT

The limited availability of phosphorus (P) in Brazilian soils has a significant impact on agriculture, making it essential to search for P sources that meet tropical conditions and reduce external dependence on phosphate fertilizers. Natural phosphates and biophosphates can be promising sources of P supply. The objective of this work was to evaluate, in a greenhouse, the agronomic efficiency and the accumulation of P in corn plants as a function of the application of natural phosphates and biophosphates, correlating the agronomic performance of the phosphates with the analyses of solubility in organic acids. The experiment used a completely randomized design with 13 treatments and four replications. The treatments consisted of control (no P), national (Arraias, TO; Bonito, MS; Pratápolis, MG) and imported (Morocco; Algeria; Bayóvar) sedimentary phosphates, igneous phosphate concentrates (Catalão, GO; Jacupiranga, SP; Registro, SP), biophosphates (Bonechar and digestate) and a reference soluble phosphate, superphosphate (STP). The experimental units were composed of 2 kg of Red Latossolo Distroférico and one maize plant (*Zea mays* L., hybrid AG 8740PRO3). All treatments were applied at a dose of 160 mg P kg<sup>-1</sup> of soil, incorporated in total volume before the first planting. Two corn crops were grown for 45 days each. The dry mass of the aerial part and the contents of P, N, K, Ca and Mg were measured. The relationship between soluble P contents by different organic acids and plant performance in dry mass production and P accumulation was estimated. The results revealed significant variations in agronomic efficiency, with Bonechar and sedimentary phosphates from Algeria and Bayóvar having efficiency compared to STP in the first crop. In the cumulative total P recovery of the two crops, Bonechar bisphosphate showed a recovery capacity twice that of STP per unit applied. Extraction using 2% citric acid proved to be a reliable indicator of biomass production in the first cultivation. Formic acid 2% and oxalic acid 2% were indicators of both biomass production and accumulated P content in the first crop. Fertilization with biophosphates and natural phosphates showed potential to improve the agronomic performance of maize and to meet the P deficiency of Brazilian soils.

**Key words:** Agronomic Performance. Greenhouse. Organic extractants.

### 4.3. INTRODUÇÃO

A demanda global por alimentos continua a crescer em ritmo acelerado, impulsionada pelo aumento da população e mudanças nos padrões de consumo (VALIN et al., 2013). Estimativas apontam que será necessário aumentar a produção de alimentos em 70% até 2050 (LAL, 2015). O Brasil se destaca como um dos maiores produtores e exportadores de alimento do mundo (KUCUKVAR et al., 2019). Contudo, a produção agrícola em solos tropicais enfrenta o desafio de garantir a disponibilidade adequada de fósforo (P), uma vez que esses solos são naturalmente carentes desse elemento (BERNARDI et al., 2002).

O P é um elemento insubstituível no desenvolvimento vegetal, desempenhando papéis fundamentais nos processos bioquímicos e fisiológicos das plantas (SILVA e DELATORRE, 2009). Para atender a demanda de P pelas culturas, a aplicação de fertilizantes solúveis se tornou uma prática amplamente adotada na agricultura moderna de alta produtividade. Grande parte dos fertilizantes fosfatados aplicados em território brasileiro são oriundos de importações, deixando o país vulnerável a sanções políticas e flutuações de preços (ANDA, 2023).

O Brasil apresenta um considerável potencial de exploração de reservas nacionais de rochas fosfáticas, com cerca de 320 milhões de toneladas (USGS, 2018). Os fosfatos de rocha, têm se mostrado promissores como fonte de P. Esses materiais apresentam um custo de produção mais baixo, passando apenas por processos de beneficiamento. Em contrapartida, podem apresentar menor tempo de liberação, viabilizando a adubação e contribuindo para a redução do impacto ambiental (RUAN et al., 2019; RAJAN et al., 1996).

O uso de fontes alternativas de P, como os resíduos agropecuários, têm se mostrado uma estratégia vantajosa para suprir a demanda desse nutriente. Além dos fosfatos naturais, subprodutos como ossos bovinos e efluentes suínos podem ser explorados como fontes de P no Brasil. No primeiro trimestre de 2023, o país produziu cerca de 1,9 milhões de toneladas de carcaça bovina, com aproximadamente 20% desses resíduos sendo ossos (IBGE, 2023). A pirólise dos ossos bovinos gera um carvão com alto teor de P, que pode ser utilizado no solo como fonte desse nutriente para as plantas (SIEBERS e LEINWEBER, 2013).

O Brasil possui cerca de 32 milhões de cabeças de suínos (IBGE 2022). No entanto, essas atividades agropecuárias geram grande volume de efluentes, necessitando tecnologias limpas e sustentáveis de manejo. Atualmente, o método mais comum para aproveitar esses resíduos é o uso de biofertilizantes após o armazenamento em reservatórios de digestão anaeróbia. No entanto, esse processo pode causar problemas de poluição ambiental caso o excesso de nutriente alcance os lençóis freáticos (FERNANDES et al., 2012). Ao precipitar o P de efluentes suínos com  $\text{CaOH}_2$  produz um fosfato de Ca, uma fonte rica em nutrientes solúveis, podendo oferecer alta disponibilidade para as plantas (FERNANDES et al., 2012).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência agrônômica de fosfatos naturais e biofosfatos em dois cultivos sucessivos de milho, em casa de vegetação e correlacionar essas variáveis e a solubilidade das fontes de P em extratores orgânicos, visando compreender o desempenho desses fertilizantes alternativos e sua relação com a disponibilidade de P no solo.

## 4.4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.4.1. Calibração da dose de fósforo para a cultura do milho em casa de vegetação

Foi realizado um experimento preliminar em casa-de-vegetação, na unidade da Embrapa Agrobiologia, em Seropédica-RJ, com o objetivo de estabelecer uma curva de resposta ao P. O solo do experimento foi coletado na região de Paty do Alferes-RJ. Antes da correção do solo, a amostra foi submetida ao processo de secagem ao ar e posteriormente peneirada, utilizando peneira de 4 mm de abertura. A caracterização química do solo foi realizada de acordo com métodos descritos em Teixeira et al. (2017) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Características químicas do Latossolo Vermelho distroférrico coletado na camada de 0-20 cm de profundidade.

P	K	Mg	Ca	Al	H+Al	C	pH H <sub>2</sub> O	Areia	Silte	Argila
---mg dm <sup>-3</sup> ---	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----					--%--		-----g kg <sup>-1</sup> -----		
1,59	39,95	0,11	0,19	1,45	3,37	0,39	4,68	770	70	160

O solo foi incubado com carbonato de Ca (CaCO<sub>3</sub>), na proporção de 1,5 g kg<sup>-1</sup> de solo, baseado no teor de Al. A incubação ocorreu durante um período de 45 dias. Esse processo foi realizado com o objetivo de ajustar o pH do solo e ao final desse período apresentou valor próximo de 6,3.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, utilizando seis doses de P (0, 40, 80, 120, 160 e 200 mg kg<sup>-1</sup> de solo), na forma de superfosfato triplo (STP) contendo 46% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com quatro repetições, totalizando 24 unidades experimentais compostas por vasos com 2 kg de solo.

Para o plantio, foram utilizadas três sementes do milho (*Zea mays* L., híbrido AG 8740 PRO3). Com uma semana do plantio, foi realizado o desbaste, deixando-se apenas uma planta por vaso. Foi aplicada uma solução nutritiva no dia do plantio, cada vaso recebeu 100 mL com todos os macros e micronutrientes, exceto P (Tabela 7).

**Tabela 7.** Fonte e dose dos nutrientes utilizados na formulação da solução nutritiva para avaliação de eficiência agrônômica de fosfatos naturais e bifosfatos.

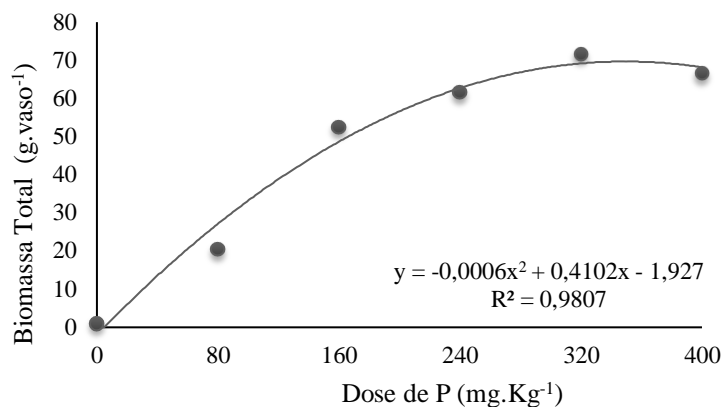
Nutriente	Dose	Fonte
K	200 mg dm <sup>-3</sup>	KCl
N	200 mg dm <sup>-3</sup>	Ureia
S	80 mg dm <sup>-3</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mg	200 mg dm <sup>-3</sup>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
B	0,8 mg dm <sup>-3</sup>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Mo	0,15 mg dm <sup>-3</sup>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Zn	4 mg dm <sup>-3</sup>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
Mn	3,6 mg dm <sup>-3</sup>	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Fe	1,5 mg dm <sup>-3</sup>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Cu	1,3 mg dm <sup>-3</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O

\*Solução adaptada de Santos et al. (2016).

O experimento teve duração de 45 dias, e após esse período as plantas foram coletadas e separadas em parte aérea e raiz. Os materiais vegetais foram colocados em sacos de papel e

transferidos para uma estufa de circulação forçada de ar, mantida a uma temperatura de 65 °C, até que fossem completamente secos e a massa registrada.

Para as condições do estudo, houve resposta às doses de P aplicadas (Figura 5) com uma tendência de estabilização a partir da dose de 240 mg kg<sup>-1</sup>.



**Figura 5.** Efeito das doses de fósforo (P) na produção de biomassa do milho, aplicada por vaso.

Com base nos resultados, foi definida a dose de aplicação de 160 mg kg<sup>-1</sup> de solo, ou 320 mg vaso<sup>-1</sup>, representando 70% do desempenho do híbrido. Essa condição foi estabelecida para garantir que o P fornecido com a adubação se encontrasse em uma faixa de resposta crescente, mas não muito distante da máxima esperada, visando ter melhor sensibilidade para analisar as respostas às diferentes fontes fosfatadas.

#### 4.4.2. Experimento de eficiência agrônômica em casa-de-vegetação

O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, nas instalações da Embrapa Agrobiologia, localizada em Seropédica-RJ. As unidades experimentais foram compostas por vasos plásticos contendo 2 kg de solo Latossolo Vermelho distroférrico, coletado no distrito de Avelar, Paty do Alferes- RJ, similar ao estudo da curva de resposta.

O delineamento experimental adotado foi em DIC com 13 tratamentos e quatro repetições, totalizando 52 unidades experimentais. Os tratamentos consistiram em diferentes fontes de fosfatos, incluindo fosfatos nacionais sedimentares (Bonito, Pratápolis, Arraias), e importados (Marrocos, Argélia, Bayóvar), concentrados fosfáticos ígneos (Jacupiranga, Catalão, Registro), biofosfatos (Bonechar; digestato) e um fosfato solúvel de referência superfosfato triplo (STP), além do tratamento controle sem aplicação de P. Todos os tratamentos foram aplicados na dose equivalente a 320 mg vaso<sup>-1</sup> de P e foram incorporados ao solo antes da semeadura do primeiro plantio, tal como realizado no estudo com a curva de resposta. A Tabela 8 apresenta as especificações dos tratamentos utilizados no experimento.

**Tabela 8.** Teor total de fósforo ( $P_2O_5$ ), em relação às doses de fósforo e quantidade aplicada por vaso.

Fonte de P	$P_2O_5$ total <sup>(1)</sup>	Dose de P	Dose aplicada da fonte
	%	mg vaso <sup>-1</sup>	g vaso <sup>-1</sup>
Jacupiranga	35,6	320	2,06
Catalão	34,4	320	2,13
Registro	25,4	320	2,88
Bonito	18,1	320	4,05
Pratápolis	17,5	320	4,19
Arraias	20,5	320	3,58
Marrocos	30,1	320	2,43
Argélia	27,9	320	2,63
Bayóvar	31,2	320	2,35
Digestato	8,5	320	8,66
Bonecar	34,5	320	2,12
STP	46,9	320	1,56

<sup>(1)</sup> Determinado na proporção de 1:100 pelo método alternativo.

Foram semeadas três plantas de milho híbrido AG 8740 PRO3 e após cinco dias da emergência, foi realizado o desbaste, mantendo uma planta por vaso. Cada vaso foi fertilizado com 100 mL da mesma solução nutritiva fornecida às plantas do experimento de calibração da dose de P (Tabela 7), no dia do plantio. Após a aplicação inicial dos tratamentos e da solução nutritiva básica, a adubação nitrogenada e potássica foi reforçada com uma segunda aplicação de solução nutritiva, realizada 20 dias após o início do experimento. Essa aplicação foi feita com metade da dose aplicada inicialmente.

Além da solução nutritiva, aos diferentes fosfatos utilizados continham outros nutrientes que também entraram no sistema (Tabela 9).

**Tabela 9.** Quantidade de elementos químicos presente em cada fonte de fertilização aplicado.

Tratamentos	N	Mg	Ca	K	Na	S	Fe	Al	Mn	Cu	Zn
	mg vaso <sup>-1</sup>										
Jacupiranga	0,0	20,6	774,6	0,0	2,1	0,0	2,1	4,1	0,4	0,0	0,0
Catalão	4,3	10,7	639,0	0,0	2,1	0,0	108,6	12,8	5,1	0,8	0,4
Registro	5,8	2,9	627,8	0,0	5,8	0,0	207,4	51,8	23,6	0,1	0,4
Bonito	8,1	12,2	611,6	8,1	0,0	0,0	109,4	190,4	2,5	0,2	0,5
Pratápolis	8,4	16,8	611,7	8,4	0,0	0,0	217,9	67,0	16,3	0,2	1,8
Arraias	7,2	7,2	608,6	17,9	0,0	0,0	53,7	82,3	3,9	0,5	1,2
Marrocos	4,9	19,4	823,8	4,9	0,0	12,2	7,3	9,7	0,0	0,1	0,8
Argélia	5,3	26,3	902,1	2,6	23,7	31,6	7,9	5,3	0,1	0,0	0,4
Bayóvar	4,7	21,2	806,1	0,0	21,2	16,5	7,1	4,7	0,2	0,2	0,4
Digestato	52,0	995,9	2035,1	43,3	8,7	0,0	17,3	8,7	2,8	1,7	0,0
Bonechar	27,6	10,6	676,3	4,2	10,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
STP	25,0	9,4	218,4	6,2	4,7	21,8	10,9	3,1	0,4	0,1	0,4

Para garantir a umidade do solo, foram realizadas pesagens periódicas e, quando necessário, o volume foi completado com água filtrada para manter a umidade em torno de 70% da capacidade de campo.



O ensaio foi conduzido por dois cultivos sucessivos, cada um com duração de 45 dias. Após o período de crescimento, foi coletada a parte aérea das plantas. Essas amostras foram lavadas em água corrente e secas em estufa com circulação forçada a uma temperatura de 65 °C até atingirem peso constante. A massa seca da parte aérea (MSPA) foi determinada utilizando balança de precisão. O material vegetal foi triturado em moinhos do tipo Willey e pulverizado em moinho de bolas.

As análises dos teores de P, K, Ca e Mg na parte aérea das amostras foram realizadas por meio de digestão nitro perclórica, conforme descrito no Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes (EMBRAPA, 1999). A determinação de Ca e Mg total foi realizada por absorção atômica, enquanto o K foi analisado por fotometria de chama. O teor de P foi determinado pelo método colorimétrico, utilizando espectrofotometria UV/Visível. A determinação de N foi feita pelo método Dumas, utilizando análise elementar CHN no aparelho do tipo Vario MACRO Cube, no laboratório de Ciclagem de Nutrientes da Embrapa Agrobiologia.

Para avaliar a eficiência agrônômica dos diferentes tratamentos, foram calculados o Índice de Eficiência Agrônômica Relativa (EAR) e a Eficiência de Recuperação de P (ERP), conforme Oliveira Junior et al. (2019). O EAR foi calculado com base na produção de matéria seca, comparando a produção do tratamento em relação ao controle, utilizando a fórmula:

$$EAR = \frac{\text{Produção com fonte de P - controle}}{\text{Produção com STP - controle}} \times 100$$

Assim, quando a produção do tratamento for igual ao controle estatisticamente, sua eficiência será nula, e quando a produção for semelhante ao tratamento referência (STP) será considerada de máxima eficiência.

Já a ERP foi calculada com base no acúmulo de P no tratamento adubado descartando do tratamento sem adubação (-P) em relação à quantidade de P aplicada por vaso, utilizando a fórmula:

$$ERP = \frac{\text{Acúmulo de P no tratamento} - \text{Acúmulo de P no controle}}{\text{quantidade de P aplicada}} \times 100$$

Para avaliar a normalidade dos resíduos, foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk. A homocedasticidade das variâncias foi verificada por meio do teste de Bartlett. Nos casos em que os dados não atenderam aos pressupostos necessários (normalidade e homocedasticidade), foi aplicada a transformação de Box-Cox para adequar os dados (SAKIA, 1992).

O método bootstrap foi empregado para obter intervalos de confiança. Em seguida, as médias foram comparadas utilizando o teste de Scott-Knott. Esse teste é útil quando os pressupostos para a aplicação de métodos paramétricos tradicionais não são atendidos.

Todos os testes estatísticos foram realizados utilizando o software R® (R CORE TEAM, 2021), com um nível de significância ajustado para 1%.

## 4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.5.1. Eficiência agronômica dos diferentes fosfatos

Foram observadas diferenças significativas na produção de massa seca da parte aérea do milho em ambos os cultivos, em resposta à adubação com diferentes fontes de P (Tabela 10).

**Tabela 10.** Matéria seca da parte aérea (MSPA) do milho obtida para cada tratamento em dois cultivos sucessivos de 45 dias, em função da adubação com diferentes fontes de fósforo.

Tratamentos	1º cultivo	2º cultivo	Acumulada
	g planta <sup>-1</sup>		
Jacupiranga	0,3 ± 0,0 <i>d</i>	1,7 ± 0,6 <i>b</i>	2,0 ± 0,6 <i>c</i>
Catalão	1,5 ± 0,3 <i>c</i>	2,1 ± 0,6 <i>b</i>	3,6 ± 0,7 <i>b</i>
Registro	2,9 ± 0,6 <i>b</i>	2,1 ± 0,7 <i>b</i>	5,0 ± 0,8 <i>b</i>
Bonito	0,6 ± 0,2 <i>d</i>	1,7 ± 0,6 <i>b</i>	2,3 ± 0,8 <i>c</i>
Pratápolis	0,8 ± 0,2 <i>d</i>	1,7 ± 0,4 <i>b</i>	2,5 ± 0,5 <i>c</i>
Arraias	2,4 ± 0,8 <i>b</i>	1,6 ± 0,5 <i>b</i>	4,1 ± 0,8 <i>b</i>
Marrocos	3,5 ± 1,1 <i>b</i>	3,4 ± 1,0 <i>a</i>	6,9 ± 1,4 <i>b</i>
Argélia	10,7 ± 2,8 <i>a</i>	2,2 ± 0,5 <i>b</i>	13,2 ± 2,4 <i>a</i>
Bayóvar	10,7 ± 0,4 <i>a</i>	2,5 ± 0,8 <i>b</i>	13,2 ± 0,7 <i>a</i>
Digestato	2,3 ± 0,7 <i>b</i>	2,9 ± 0,3 <i>a</i>	5,2 ± 0,9 <i>b</i>
Bonechar	15,6 ± 1,5 <i>a</i>	5,7 ± 2,6 <i>a</i>	21,4 ± 4,1 <i>a</i>
STP	14,1 ± 1,6 <i>a</i>	3,6 ± 1,6 <i>a</i>	17,7 ± 1,3 <i>a</i>
- P	0,4 ± 0,0 <i>d</i>	0,3 ± 0,0 <i>c</i>	0,7 ± 0,2 <i>c</i>
Média	5,1	2,4	7,5
C.V. (%)	40,0	60,8	17,0

\*Valor médio acompanhado pelo erro padrão, valores referentes a média de quatro repetições. Variáveis transformadas por meio da transformação Box-Cox Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste Scott-Knott, nível de significância de 1%.

No primeiro cultivo, os fosfatos sedimentares da Argélia e de Bayóvar, e a fonte Bonechar proporcionaram maior produção de massa seca da parte aérea, equivalentes à fonte referência STP. Os fosfatos sedimentares de Bonito e de Pratápolis, assim como o concentrado ígneo de Jacupiranga, se comportaram de forma semelhante ao tratamento controle (-P). Os demais fertilizantes foram intermediários a estes.

No segundo cultivo, todas as fontes de fertilização resultaram em uma produção superior em comparação com o tratamento controle. A maior produção de massa seca da parte aérea foi observada com o uso do fosfato sedimentar de Marrocos, e com os biofosfatos digestato e Bonechar, que foram semelhantes ao STP.

Na produção total de massa seca da parte aérea, acumulada nos dois cultivos, o Bonechar e os fosfatos sedimentares de Bayóvar e da Argélia proporcionaram maior acúmulo, comparando-se ao STP. O segundo grupo no acúmulo de massa seca da parte aérea, foi formado pelos tratamentos digestato, Marrocos, Arraias, Registro e Catalão. Os fosfatos de Bonito, Pratápolis, e Jacupiranga não diferiram do tratamento controle quanto ao acúmulo de massa seca da parte aérea.

Foi observado que o Bonechar e os fosfatos sedimentares da Argélia e Bayóvar apresentaram máximo desempenho em termos de eficiência agronômica relativa ao STP, tanto no primeiro cultivo quanto na eficiência total acumulada dos dois plantios (Tabela 11).

**Tabela 11.** Índice de eficiência agrônômica (EAR) da parte aérea total do milho adubado com diferentes classes de fosfatos, no primeiro cultivo e no total acumulado em dois cultivos sucessivos.

Tratamentos	1º cultivo	Total
Jacupiranga	0	0
Catalão	8	17
Registro	18	25
Bonito	0	0
Pratápolis	0	0
Arraias	15	20
Marrocos	23	36
Argélia	100	100
Bayóvar	100	100
Digestato	14	26
Bonechar	100	100

O Bonechar possui uma estrutura que contém fosfato de Ca, principalmente hidroxiapatita (ZWETSLOOT et al., 2015). Em sua estrutura íons fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) são substituídos por carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). O processo de pirólise pode gerar pequenas imperfeições na cristalinidade desse fertilizante, e sua interação com o solo, especialmente sob cultivo do milho, pode levar a liberação de ácidos orgânicos pelo sistema radicular, tornando-o mais acessível às plantas (BARROW, 2017; PAVINATO e ROSOLEM, 2008).

Zimmer et al. (2019) avaliaram a influência da adubação com Bonechar produzido a partir de ossos na produção de massa seca acumulada ao longo de sete cortes do azevém (*Lolium multiflorum L.*). Os resultados mostraram que o uso do Bonechar foi semelhante à produção de biomassa acumulada quando comparado com o STP, sugerindo que o Bonechar tem um efeito similar ao do STP na produção de massa vegetal em diferentes culturas.

Warren et al. (2008) investigaram a dissolução do Bonechar, de um fosfato natural e do STP, em diferentes solos. Mesmo em solos com pH mais elevado, nos quais a aplicação do fosfato natural era ineficiente, o Bonechar demonstrou uma resposta satisfatória. Os pesquisadores observaram que a dissolução do Bonechar foi mais significativa nos primeiros 20 dias após a aplicação, seguida por uma liberação gradual do P ao longo do tempo, resultando em um potencial do desempenho agrônômico na cultura.

Em solos ácidos, a dissolução dos fosfatos naturais é favorecida devido à disponibilidade de prótons (íons  $\text{H}^+$ ), que interagem com os fosfatos naturais e aumentam sua solubilidade. No entanto, em solos alcalinos, os fosfatos de rocha são menos solúveis devido aos altos teores de Ca e ao baixo suprimento de prótons, inibindo sua dissolução (SIEBERS et al., 2012).

O carbonato é o mineral acessório mais abundante nos fosfatos de Ca, sendo mais solúvel do que as apatitas reativas quimicamente. Em fosfatos mais reativos, a dissolução da apatita aumenta os teores de  $\text{Ca}^{2+}$ , que pode reduzir a disponibilidade de P no solo, formando complexos com este (RAJAN et al., 1996). A quantidade de sítios de troca catiônica disponíveis para a adsorção do  $\text{Ca}^{2+}$  liberado da estrutura da apatita é um fator importante na eficiência desses fertilizantes (RAJAN et al., 1996).

Os resultados mostraram que os fosfatos de Argélia e Bayóvar apresentam uma alta eficiência agrônômica no primeiro cultivo e no acumulado dos dois cultivos, mesmo com o solo próximo a neutralidade, com pH 6,2. Essas fontes de fosfatos, originadas de depósitos sedimentares, possuem menor cristalização e são consideradas mais reativas e facilmente hidrolisáveis em comparação aos fosfatos nacionais (LEÓN et al., 1986; CHIEN et al., 1990).

A baixa eficiência dos fosfatos sedimentares brasileiros era esperada devido alguns fatores limitantes. Esses fosfatos possuem uma menor reatividade, o que limita a liberação de P disponível para as plantas. Além disso, esses fosfatos possuem um elevado conteúdo de minerais de ganga e altos teores de óxidos de Fe e Al, os quais podem interferir em sua eficiência agrônômica (KORNDORFER et al., 1999). Mesmo em solos com classes diferentes, como o Cambissolo, por exemplo, o fosfato sedimentar de Arraias apresentou uma eficiência agrônômica inferior ao fosfato de Bayóvar (SOUZA et al., 2014).

O fosfato de Marrocos, que possui características semelhantes aos demais fosfatos reativos importados, demonstrou um desempenho agrônômico inferior no primeiro cultivo (KORNDORFER et al., 1999). Uma possível explicação para esse resultado é a forma de ligação do P no fosfato marroquino, que pode ser diferente dos demais fosfatos importados (KAMINSKI e PERUZZO, 1997; CHIEN et al., 1990). Se o fosfato de Marrocos possuir uma forma de ligação de P que interage de forma mais estável com cátions do solo, como íons de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , isso poderia contribuir para uma liberação gradual de P, já que essa interação dificultaria sua pronta disponibilidade para as plantas.

Olsen e Watanabe (1957) explicam que na reação inicial da adsorção de fosfato ocorre a troca de íons hidroxila pelas partículas do solo. Isso implica que os íons de fosfato de Marrocos podem ser liberados e tornarem-se ligados aos íons trocáveis de Ca, Fe e Al presentes nas superfícies de argila e óxidos hidratados do solo. Dessa forma, ao aplicar o fosfato de Marrocos, a adsorção inicial levaria à formação de compostos insolúveis no primeiro momento, que gradualmente liberam o P ao longo do tempo.

A eficiência agrônômica dos fosfatos nacionais revelou desempenho superior dos fosfatos ígneos de Catalão e Registro em relação aos fosfatos sedimentares de Bonito e Pratápolis, apesar de possuírem pequeno grau de substituições isomórficas em sua estrutura (GOERDERT et al., 1980). É interessante notar que o fosfato de Registro apresentou uma solubilidade semelhante em ácido cítrico 2% quando comparado com o fosfato sedimentar de Arraias, conforme demonstrado na Tabela 5. Contudo, é importante considerar que as análises de solubilidade em ácidos orgânicos são apenas um aspecto a ser considerado na avaliação da eficiência dos fosfatos. O fosfato de Registro passou por tratamento térmico, que pode ter influenciado sua solubilidade no solo e absorção pelas plantas (ROY et al., 2023).

O digestato é obtido do tratamento de efluentes suínos, sendo que o processo de remoção do P é realizado em pH alcalino, utilizando-se  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para precipitar o fosfato (FERNANDES et al., 2012). Isso resulta em um subproduto com altos teores de Ca. A alta solubilidade do digestato foi demonstrada em estudos de extração com diferentes ácidos orgânicos (Tabela 5). A presença de elevadas concentrações de Ca e Mg no digestato, juntamente com os elevados teores de Ca trocável presente no solo após a calagem, pode levar à formação de compostos insolúveis de fosfato de Ca, reduzindo a disponibilidade imediata do P para as plantas (JOSE et al., 2018). A estruvita, também presente em digestato, tem baixa liberação de P em solos com pH corrigidos, tal como observado por Degryse et al. (2017), cujo estudo comparativo com MAP mostrou que a estruvita, fornecida na forma moída ou granulada, se comportou como o controle sem P quando em pH elevado.

É importante notar que as condições experimentais do estudo apresentaram limitações, como o espaço das unidades de cultivo, que consistiam em vasos contendo apenas 2 kg de solo. Essa limitação pode ter afetado o desenvolvimento das plantas e, conseqüentemente, a avaliação da eficiência agrônômica do milho (ALMEIDA et al., 2014). Para aprimorar futuras investigações é recomendável considerar a extensão do ensaio por mais de dois ciclos de cultivo. O maior tempo de contato do fertilizante com o solo, afetando sua dissolução, fatores que influenciam significativamente a eficiência agrônômica, contribuindo para uma avaliação completa da eficiência dos diferentes fosfatos (ZUBA JUNIO et al., 2012).

#### 4.5.2. Eficiência de recuperação de fósforo

O maior acúmulo de P no milho do primeiro cultivo foi observado com a aplicação do Bonechar e dos fosfatos sedimentares da Argélia e Bayóvar, que resultaram na mesma quantidade que P do tratamento referência STP (Tabela 12). Os tratamentos com fosfato de Bonito e Jacupiranga não se diferenciaram do tratamento controle.

**Tabela 12.** Acúmulo de fósforo (P) na parte aérea do milho em dois cultivos sucessivos adubado com diferentes fontes fosfatadas.

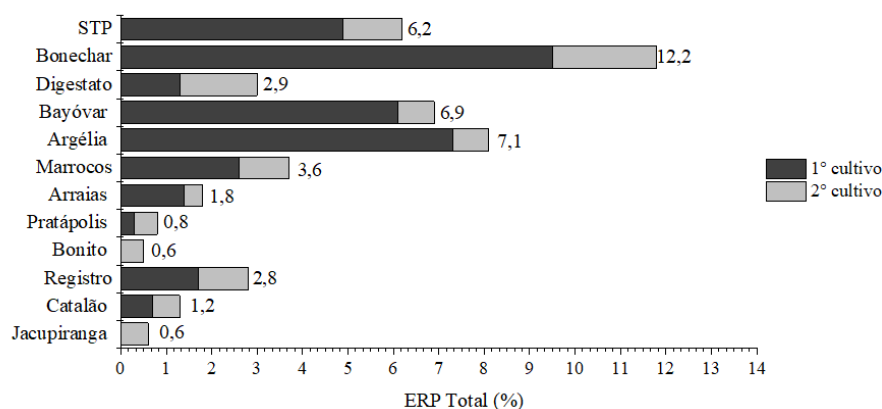
Tratamentos	1° cultivo	2° cultivo	Total
	-----mg vaso <sup>-1</sup> -----		
Jacupiranga	0,4 ± 0,1 <i>d</i>	2,1 ± 0,6 <i>b</i>	2,6 ± 0,6 <i>c</i>
Catalão	2,5 ± 0,3 <i>c</i>	2,1 ± 0,6 <i>b</i>	4,6 ± 0,7 <i>c</i>
Registro	5,7 ± 1,4 <i>b</i>	3,8 ± 1,3 <i>b</i>	9,6 ± 1,3 <i>b</i>
Bonito	0,7 ± 0,2 <i>d</i>	2,0 ± 0,7 <i>b</i>	2,7 ± 0,9 <i>c</i>
Pratápolis	1,3 ± 0,4 <i>c</i>	2,0 ± 0,5 <i>b</i>	3,4 ± 0,7 <i>c</i>
Arraias	4,9 ± 1,5 <i>b</i>	1,5 ± 0,5 <i>b</i>	6,4 ± 1,6 <i>c</i>
Marrocos	8,5 ± 2,3 <i>b</i>	3,9 ± 1,2 <i>b</i>	12,4 ± 2,7 <i>b</i>
Argélia	23,6 ± 7,1 <i>a</i>	2,7 ± 0,7 <i>b</i>	23,3 ± 8,9 <i>a</i>
Bayóvar	19,9 ± 2,3 <i>a</i>	2,9 ± 0,9 <i>b</i>	22,9 ± 2,9 <i>a</i>
Digestato	4,4 ± 1,7 <i>b</i>	5,6 ± 0,5 <i>a</i>	9,9 ± 1,9 <i>b</i>
Bonechar	30,7 ± 2,5 <i>a</i>	8,9 ± 3,1 <i>a</i>	39,8 ± 3,3 <i>a</i>
STP	16,1 ± 2,5 <i>a</i>	4,2 ± 1,2 <i>b</i>	20,4 ± 1,1 <i>a</i>
- P	0,3 ± 0,1 <i>d</i>	0,3 ± 0,0 <i>c</i>	0,7 ± 0,1 <i>d</i>
Média	9,2	3,2	12,2
C.V (%)	31,7	46,1	17,7

Valor médio acompanhado pelo erro padrão, valores referentes a média de quatro repetições. Variáveis transformadas por meio da transformação Box-Cox. Letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente pelo teste Scott-Knott, nível de significância de 1%.

No segundo cultivo, foi evidente a diferença nas respostas das diferentes fontes de fertilização fosfatada, todas superiores ao tratamento controle. O Bonechar e o digestato proporcionaram maior acúmulo de P pelas plantas. Os demais tratamentos apresentaram valores intermediários de acúmulo de P, variando entre 4,2 e 1,5 mg de P.

Na soma do acúmulo de P dos dois cultivos, todas as fontes de fertilização fosfatada diferiram do tratamento controle, formando três grupos distintos. Os tratamentos que apresentaram maior acúmulo total de P foram o Bonechar e os fosfatos sedimentares da Argélia e de Bayóvar, os quais alcançaram o mesmo nível do tratamento referência, STP. O segundo grupo incluiu os fosfatos de Registro, Marrocos e digestato, enquanto o terceiro grupo consistiu nos fosfatos de Catalão, Bonito, Pratápolis e Jacupiranga, que promoveram menor absorção de P.

Ao analisar a eficiência de recuperação de P pelo milho, observaram-se diferenças no desempenho para cada fonte de P aplicada (Figura 6).



**Figura 6.** Eficiência de recuperação de fósforo (ERP %) total, calculada com o acúmulo do primeiro e do segundo cultivo do milho sob influência da adubação com fosfatos naturais e biofosfatos.

O Bonechar e os fosfatos reativos da Argélia e de Bayóvar foram capazes de recuperar maior quantidade de P por unidade aplicada que a fonte solúvel padrão (STP), no primeiro cultivo e no acumulado. No segundo cultivo, os biofosfatos Bonechar e digestato tiveram maior recuperação de P que o STP.

Piash et al. (2023) avaliaram a absorção de P em sorgo cultivado com Bonechar produzido por farinha de ossos, que mostrou uma absorção 23% maior em comparação ao tratamento controle. Esses resultados diferem dos encontrados por Zimmer et al. (2019), onde a absorção de P pelas plantas tratadas com Bonechar de ossos bovinos foi similar à absorção pelas plantas não adubadas.

León et al. (1986) mostraram que o fosfato reativo de Bayóvar apresentou uma eficiência de recuperação de P quatro vezes maior do que o fosfato de Jacupiranga e cinco vezes maior que o fosfato de Catalão em plantas de Capim-guiné (*Panicum maximum*). Estudo conduzido por Rajan et al. (1996) também relatou uma alta taxa de recuperação de P, em torno de 93%, para o fosfato de Bayóvar, avaliando sua eficiência em diferentes solos

Fageria et al. (1991) comprovaram a eficácia comparável dos fosfatos nacionais de Jacupiranga e Catalão em relação ao STP no segundo ano de rotação de culturas. No entanto, nesse estudo foi observado que o fosfato de Jacupiranga e o fosfato de Catalão foram inferiores considerando que o experimento foi conduzido por apenas dois ciclos de 45 dias, com menor tempo de reação no solo. Resultados semelhante foram obtidos por Ono et al. (2009), com teores de P semelhantes entre o tratamento com fosfato natural reativo e STP, para a soja.

A disponibilidade adequada de P nas fases iniciais do desenvolvimento das plantas é determinante, pois sua limitação pode interromper o crescimento das raízes e induzir a formação de raízes laterais (PÉRET et al., 2014). A fertilização com P tem sido reconhecida por promover o alongamento e o aumento da massa radicular, o que resulta em maior capacidade de absorção de nutrientes (BUERKERT et al., 1998; FAGERIA et al., 2016). O aumento no comprimento das raízes desempenha um papel importante na absorção eficiente de nutrientes como P e K, os quais têm baixa mobilidade no solo e dependem do contato direto com as raízes por meio de processo de difusão (XIANG et al., 2017), onde o desenvolvimento de um sistema radicular mais extenso facilita a exploração do solo em busca desses nutrientes essenciais.

A diferença no comportamento do acúmulo e na recuperação de P entre as diferentes fontes ao longo dos dois cultivos pode ser atribuída a características específicas de cada fonte. Os fosfatos sedimentares de Bayóvar e Argélia e a fonte Bonechar possuem a capacidade de

liberar rapidamente o P, o que resulta em uma disponibilidade imediata para as plantas. Por outro lado, o digestato libera P de forma mais tardia, imobilizado no primeiro momento pelos elevados teores de cátions presentes no solo. Durante o primeiro cultivo, o P presente nos fosfatos reativos e no STP, que não foi absorvido pelas plantas, pode ter sido imobilizado no solo, tornando-se menos disponível para as plantas no segundo cultivo. Essa imobilização ocorre devido a fixação do P pelos componentes do Latossolo utilizado (RICHARDSON et al., 2011; OLSEN e WATANABE, 1957).

#### 4.5.3. Acúmulo de macronutrientes pelo milho

O acúmulo de N, K, Ca e Mg também foi influenciado pelos tratamentos de fertilização (Tabela 13), com diferenças significativas entre as fontes de fertilização.

**Tabela 13.** Acúmulo total de nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) somado em dois cultivos sucessivos do milho.

Tratamentos	Acúmulo total de nutrientes			
	N	K	Ca	Mg
	-----mg vaso <sup>-1</sup> -----			
Jacupiranga	106,9 ± 32,0 c	87,6 ± 25,1 e	9,6 ± 3,9 d	5,5 ± 1,9 c
Catalão	158,9 ± 35,7 c	169,6 ± 32,3 c	17,3 ± 3,2 c	9,1 ± 2,3 c
Registro	210,1 ± 38,1 c	231,2 ± 38,1 c	21,3 ± 4,0 c	10,8 ± 2,3 c
Bonito	144,3 ± 47,8 c	115,6 ± 39,6 d	10,3 ± 3,2 d	6,5 ± 2,2 c
Pratápolis	121,5 ± 28,4 c	120,8 ± 27,6 d	11,3 ± 2,4 d	8,8 ± 2,1 c
Arraias	160,8 ± 27,9 c	183,3 ± 36,9 c	16,2 ± 3,8 c	7,5 ± 1,3 c
Marrocos	297,4 ± 57,5 b	322,8 ± 59,4 b	34,6 ± 6,4 b	13,6 ± 2,4 b
Argélia	396,0 ± 60,0 b	489,3 ± 101,0 b	39,5 ± 14,0 b	18,4 ± 4,1 b
Bayóvar	407,1 ± 53,1 b	530,4 ± 51,9 a	44,1 ± 5,2 b	21,2 ± 2,7 b
Digestato	178,1 ± 36,5 c	232,2 ± 48,3 c	41,9 ± 8,2 b	32,4 ± 8,1 a
Bonechar	602,7 ± 134,0 a	789,5 ± 176,0 a	79,8 ± 14,0 a	34,2 ± 8,4 a
STP	522,5 ± 96,8 a	635,6 ± 27,1 a	56,9 ± 5,8 a	23,6 ± 2,9 a
- P	31,1 ± 9,5 d	33,4 ± 9,6 f	4,6 ± 1,9 e	2,7 ± 0,8 d

Valor médio acompanhado pelo erro padrão, valores referentes a média de quatro repetições. Variáveis transformadas por meio da transformação Box-Cox Letras iguais na mesma coluna não se diferem estatisticamente pelo teste Scott-Knott, nível de significância de 1%.

O Bonechar promoveu maior acúmulo de todos os macronutrientes (N, K, Ca e Mg), equivalente ao fertilizante referência STP. Os fosfatos sedimentares de Marrocos, Argélia e Bayóvar promoveram incremento no acúmulo de de N, Ca e Mg, embora em menor quantidade que o Bonechar e o fertilizante de referência STP. O fosfato sedimentar de Bayóvar também demonstrou um acúmulo de K semelhante ao STP. Quando ao acúmulo de Mg, o digestato foi semelhante ao fertilizante solúvel STP.

Quando as plantas têm baixa disponibilidade inicial de P, a taxa fotossintética pode ser reduzida devido à limitação na síntese de ATP (adenosina trifosfato), que é uma molécula essencial na produção de energia durante a fotossíntese (BINDRABAN et al., 2020). O P também desempenha um papel crucial na síntese de proteínas, compostas por aminoácidos, contendo grupos fosfato ligado a alguns deles. A disponibilidade adequada de P favorece a síntese de aminoácidos e proteínas nas plantas, essencial para o crescimento e formação de estruturas, como as folhas, caules e raízes (BINDRABAN et al., 2020).

A baixa disponibilidade de P no solo pode afetar absorção e o metabolismo do N, devido à regulação enzimática. A redução nos níveis de ATP devido à falta de P compromete

a atividade de enzimas envolvidas na assimilação de N, resultando em absorção e um metabolismo menos eficientes desse nutriente essencial (SCHACHTMAN et al., 1998). Além disso, o N é facilmente lixiviado no solo, e estudos indicam uma relação entre a deficiência de P e o N. Por exemplo, a deficiência de P pode induzir o desenvolvimento superficial do sistema radicular, comprometendo a absorção de água, conseqüentemente, a absorção de N (SILVA; DELATORRE, 2009).

O uso de Bonechar pode promover a liberação contínua de N durante todo o crescimento da cultura, apresentando uma liberação mais lenta. Com sua estrutura porosa, atua como uma reserva de nutrientes, liberando-os gradualmente conforme as demandas das plantas (WANG et al., 2012). Além disso, a aplicação de Bonechar pode aumentar a biodisponibilidade de P, o que pode favorecer a imobilização do N inorgânico e reduzir as taxas de volatilização de amônia (MIA et al., 2014). A presença de P em níveis adequados é essencial para a assimilação eficiente de N pelas plantas, já que desempenha papel importante na síntese de proteínas.

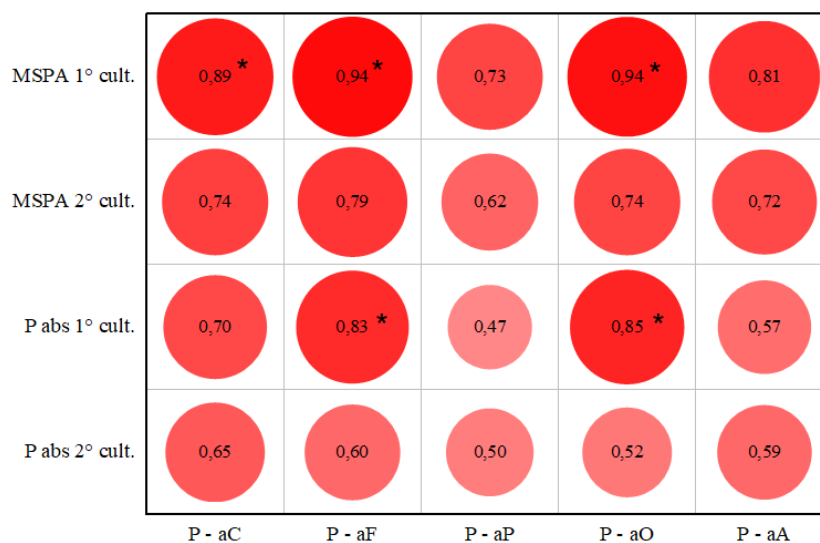
O P está envolvido no transporte de íons pelas plantas, incluindo Ca e K. A indisponibilidade de P pode afetar negativamente o transporte eficiente de íons, resultando em menor absorção de Ca e K pelas raízes. O K em particular, é ativado pelo P e dependente dele para o funcionamento adequado dos transportadores de íons nas membranas celulares das raízes, que são responsáveis pelo movimento dos íons para dentro das células (SCHACHTMAN et al., 1998). Dessa forma, as fontes de P que apresentaram maior eficiência no acúmulo de K, como os fosfatos de Bayóvar, Argélia, Bonechar e STP, podem proporcionar maior disponibilidade de P para as plantas. Com níveis adequados de P, o transporte de íons, incluindo o K, pode ser mais eficiente, permitindo maior absorção pelas raízes.

O maior acúmulo de Mg evidente para o digestato pode ser causado pela alta concentração desse nutriente na fonte. O Mg atua como carreador e cofator enzimático ligado ao metabolismo de P na planta e aumento na disponibilidade de Mg pode aumentar os teores de P (MALAVOLTA et al., 1997). Outra possível explicação atrelada a isso, está na dinâmica de cátions do solo, quando há fornecimento de Ca e Mg, o  $\text{Ca}^{2+}$  é preferencialmente adsorvido pelas cargas negativas do solo em função do aumento do pH (LOYOLA et al., 1989). Estudos sugerem que a competição entre Ca, Mg e K pelo sítio de troca no processo de absorção pelas plantas pode resultar em menor acúmulo desses elementos, tendo como consequência uma menor produtividade (ANDREOTTI et al., 2001). A exportação dos nutrientes pelas plantas no primeiro cultivo pode ter reduzido a concentração de íons de Ca e Mg no solo, diminuindo sua competição com o P pelo sítio de adsorção e favorecendo a disponibilidade de P para o segundo cultivo (OLIVEIRA et al., 2005). O aumento da disponibilidade de P pelo digestato no segundo cultivo é evidenciado pelo maior acúmulo desse nutriente pelas plantas, superando as demais fontes de fósforo natural.

#### **4.5.4. Ácidos orgânicos como indicadores da eficiência de fontes fosfatadas**

Ao analisar a relação entre a eficiência agrônômica e o teor de P acumulado pelas plantas de milho com os níveis de P extraídos das fontes fosfatadas utilizando diferentes Extratores orgânicos, constatou-se uma forte correlação entre essas variáveis (Figura 7).





**Figura 7.** Coeficiente de Pearson entre o teor de fósforo acumulado pelo milho ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ), massa seca da parte aérea do primeiro e segundo cultivo ( $\text{g vaso}^{-1}$ ) e os teores de fósforo extraídos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) com as soluções de ácido cítrico, fórmico, propanoico, oxálico e acético na concentração de 2% e relação 1:100. Componentes: P-aC (ácido cítrico), P- aF (ácido fórmico), P- aP (ácido Propanoico), P- aO (ácido oxálico), P-aA (ácido acético); P abs 1º cult. e P abs 2º cult. (P acumulado  $\text{mg vaso}^{-1}$ ), MSPA 1º cult. e MSPA 2º cult. ( $\text{g. vaso}^{-1}$ ). \* Nível de significância:  $p \leq 0,001$ .

O ácido cítrico, ácido fórmico e o ácido oxálico apresentaram correlações significativas ( $p \leq 0,001$ ) com a biomassa no primeiro cultivo. As correlações com o ácido acético e propanoico foram positivas, porém não foram consideradas significativas. No segundo cultivo, nenhum extrator teve correlação significativa com a produção de biomassa.

Em relação ao acúmulo de P do primeiro cultivo, foram observadas correlações significativas entre os teores de P extraídos pelos extratores de ácido fórmico e ácido oxálico. Já as extrações com os demais ácidos foram consideradas moderadas. No segundo cultivo as correlações entre os acúmulos de P e os teores de P extraídos foram moderadas.

A solubilidade em extratores químicos tem sido tradicionalmente utilizada como critério na avaliação agrônômica da eficiência de fosfatos naturais na cultura imediata a sua aplicação. No entanto, é importante ressaltar que a solubilidade em extratores químicos nem sempre reflete adequadamente a disponibilidade de P para as plantas. Essa divergência pode ocorrer devido a fatores como as condições não equilibradas presentes no solo, que diferem das condições controladas em laboratório (BRAGA et al., 1980; ZIMMER et al., 2019).

As correlações observadas indicam que os extratores de ácido cítrico, ácido fórmico e ácido oxálico apresentaram as correlações mais consistentes com a eficiência agrônômica. O ácido fórmico e o ácido oxálico mostraram uma relação positiva com a absorção e o acúmulo de P nas plantas, o que sugere que eles podem ser indicadores confiáveis da disponibilidade desse nutriente nas fontes fosfatadas utilizadas.

Pesquisas anteriores também destacam a utilidade do ácido fórmico 2% como um extrator eficaz na previsão da disponibilidade de P em fosfatos naturais e em biocarvão rico em P (WANG et al., 2012). Portanto, a inclusão desses extratores de ácidos orgânicos pode fornecer informações mais precisas sobre a disponibilidade desse nutriente nas fontes fosfatadas utilizadas no estudo.

O ácido cítrico 2% (pH 2,3) é amplamente utilizado no Brasil como parâmetro de disponibilidade de P para as plantas. Essa escolha se deve à capacidade do ácido cítrico em simular as condições de acidez encontradas nos solos brasileiros (VASCONCELOS et al.,

1986). No entanto, estudos têm apontado limitações no uso exclusivo do ácido cítrico como extrator para todas as situações. Por exemplo, Mackay et al. (1984) sugeriram que a extração sequencial é mais adequada para avaliar o desempenho agronômico de fosfatos de rocha com altos teores de carbonatos, como os fosfatos importados, e que a extração em ácido cítrico 2%, adotada pela legislação brasileira, não seria tão indicada nessas situações.

Embora o ácido oxálico não seja comumente utilizado como parâmetro de disponibilidade de P, esse ácido tem sido reconhecido como um extrator eficiente para avaliar a disponibilidade de P em algumas situações específicas. Estudos indicam que o ácido oxálico pode ser mais eficaz do que outros extratores em solubilizar o P de determinadas fontes fosfatadas (MENDES et al., 2020).

É fundamental ressaltar que a escolha do extrator adequado depende das características das fontes fosfatadas e das condições do solo (KAMINSKI e PERUZZO, 1997).

#### 4.6. CONCLUSÕES

A fertilização com Bonechar e os fosfatos sedimentares de Bayóvar e Argélia teve uma rápida disponibilidade para o milho, com eficiência agrônômica equivalente ao superfosfato triplo (STP) no primeiro cultivo.

Os efeitos residuais do Bonechar, digestato e do fosfato sedimentar de Marrocos foram comparáveis ao STP, em termos de produção de massa seca no segundo cultivo.

O Bonechar foi capaz de recuperar o dobro da quantidade de P que o STP por unidade aplicada, sugerindo que com apenas metade da dose seria suficiente para se igualar ao fertilizante convencional.

A disponibilidade adequada de P pode interferir no acúmulo de outros macronutrientes, como N, K, Ca e Mg no milho. O Bonechar pode fornecer nutrientes no decorrer dos dois cultivos com a mesma resposta que o STP.

O ácido oxálico 2% e o ácido fórmico 2% foram bons preditores da produção de biomassa e acúmulo de P no primeiro cultivo do milho. A extração com ácido cítrico 2% foi boa indicadora da produção de biomassa no primeiro cultivo.

## 5. CONCLUSÕES GERAIS

O método simplificado para determinação de P utilizado nesse estudo mostrou eficácia na análise de diferentes tipos de fosfatos, indicando ser uma alternativa viável à metodologia oficial.

O ácido fórmico 2% teve maior capacidade de extração de P dos fosfatos sedimentares reativos em comparação com o ácido cítrico 2%. Esses extratores, juntamente com o ácido oxálico 2%, se mostraram bons indicadores da eficiência agronômica pelas plantas de milho com diferentes fontes fosfatadas avaliadas.

Os fosfatos sedimentares da Argélia e de Bayóvar liberaram P mais prontamente que os demais fosfatos naturais, demonstrando maior eficiência agronômica e eficiência na recuperação do P.

O Bonechar apresentou eficiência agronômica comparável ao fertilizante referência, superfosfato triplo. A eficiência de recuperação de P para o Bonechar superou a fonte solúvel.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISOLO Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal. Anuário brasileiro de tecnologia em nutrição vegetal, 2018. **Anuário Abisolo**, 179 p, 2018.

ABRAM, M. B.; BAHIANSE, I. C.; PORTO, C. G.; BRITO, R. S. C. Projeto Fosfato Brasil – parte I. **Informe de Recursos Minerais Série Insumos Minerais para Agricultura**, n. 13. Salvador: CRRM, 526 p, 2011.

ABOUZEID, A. Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, p. 59–84, 2008.

ALCARDE, J. C.; CATANI, R. A.; ALCARDE, A. S. Solubilidade de fosfatos naturais em solução de ácido fórmico a 2%. **Anais da Escola Superior de Agronomia “Luis de Queiroz**, v. 32, p. 705-715, 1975.

ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. Caracterização de solubilidades das rochas fosfatadas brasileiras e termofosfatos em diferentes extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 4, p.196-200, 1980.

ALMEIDA, M. O.; FERREIRA, E. A.; SILVA, D. V.; SANTOS, J. B.; RODRIGUES, R. B.; SOUZA, B. P.; COSTA, S. S. D. Influência do tamanho do vaso e época de avaliação sobre o crescimento do picão preto em competição com milho e soja. **Biosci. Journal**, v. 30, n.5, p. 1428-1437, 2014.

ANDA Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Relatório sobre o mercado de fertilizantes - Janeiro a abril/2023**, 1 p, 2023.

ANDRADE NETO, M. C.; FINZER, J. R. D. Solubilidade em ácido cítrico de rochas fosfáticas. **Enemp**, Maringá, p. 1- 6, 2017.

ANDREOTTI, M.; RODRIGUES, J. D.; CRUSCIOL, C. A. C.; SOUZA, E. C. A.; BULL, L. T. Crescimento do milho em função da saturação de bases e da adubação potássica. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 1, p. 145-150, 2001.

AVELAR, A. C.; FERREIRA, W, M.; BRITO, W.; MENEZES, M.A.B.C. Composição mineral de fosfatos, calcário e farinha de ossos usados na Agropecuária Brasileira. **Archivos de Zootecnia**, ed. 58, p. 737-740, 2009.

AYDIN, F.; AYDIN, A.; SAYDUT, E.; BAKIRDER, G.; HAMAMCI, C. Geochemistry of hazardous metals of sedimentary phosphate rock used as fertilizer. **Journal Microchemistry**, n. 96, p. 247-251. Turkey, 2010.

AZEEM, M.; ALI, A.; JEYASUNDAR, P. G. S. A.; BASHIR, S.; HUSSAIN, Q.; WAHID, F.; ALI, E.; ABDELRAHMAN, H.; LI, R.; ANTONOIDIS, V.; RINKLEBE, J.; SHAHEEN, S. m.; LI, G.; ZHANG, Z. Effects of sheep bone biochar on soil quality, maize growth, and fractionation and phytoavailability of Cd and Zn in a mining-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 282, 2021.

AZZONE, R. G; RUBERTI, E. Evolução Composicional dos Filossilicatos no Perfil Intempérico do Complexo Ultramáfico Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO). **Revista Instituto de Geociências - USP**, n. 2. São Paulo, p. 23-43, 2010.

BALDOINO, R. O. Concentração do fosfato de Bayóvar: aspectos fundamentais e tecnológicos. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

BARROS, J. P.; PAULA, L. C.; OLIVEIRA, N. C.; OLIVEIRA, E. M. B.; RIBEIRO, J. C.; CEZARIO, A. S.; SOUZA, C. M.; PEDROSO, L. B. Produção animal e os impactos ao meio ambiente. **Colloquim Agrarie**, v. 13, p. 381-390, 2017.

BARROW, N. J. The effects of pH on phosphate uptake from the soil. **Plant and Soil**, v. 410, p. 401- 410, 2017.

BAUER, P. J.; SZOGI, A. A.; VANOTTI, M. B. Agronomic effectiveness of calcium phosphate recovered from liquid swine manure. **Agronomy Journal** v. 99, p. 1352-1356, 2007.

BECH, J.; SUAREZ, M.; REVERTER, F.; TUME, P.; SÁNCHEZ, P.; BECH, J.; LANSAC, A. Selenium and other trace elements in phosphate rock of Bayóvar-Sechura (Peru). **J. Geochem. Explore**, v. 107, p. 136-145, 2010.

BEKIARIS, G.; PELTRE, C.; JENSEN, S.; BRUNN, S. Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars. **Spectrochim. Acta**, v. 168. p. 29-36, 2016.

BERNARDI, A. C. C.; MACHADO, P. L. O. A.; SILVA, C. A. Fertilidade do solo e demanda por nutrientes no Brasil. In: MANZATTO, C. M; FREITAS JÚNIOR, E; PERES, J. R. R. **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Embrapa Solos, p. 61-77, 2002.

BILYERA, N.; HUMMEL, C.; DAUDIN, G.; SANTANGELI, M.; ZHANG, X.; SANTNER, J.; LIPPOLD, E.; SCHLUTER, S.; BERTRAND, I.; WENZEL, W.; SPIELVOGEL, S.; VETTERLEIN, D.; RAZAVI, B.; OBURGER, E. Co-localised phosphorus mobilization processes in the rhizosphere of field-grown maize jointly contribute to plant nutrition. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 165, 2022.

BINDRABAN, P. S.; DIMKPA, C. O; PANDEY, R. Exploring phosphorus fertilizers and fertilization strategies for improved human and environmental health. **Biology and Fertility of Soils**, v. 56, p. 299–317, 2020.

BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J. H.; BAARS, F. J.; DELGADO, I. M.; ABRAM, M. B.; LEÃO NETO, R.; GERSON, M. M. M.; SANTOS, J. O. S. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**. Brasília: CPRM, 673 p, 2003.

BOUMAZA, B.; KECHICHED, R.; CHEKUSHINA, T. V. Trace metal elements in phosphate rock wastes from the Djebel Onk mining area (Tébessa, eastern Algeria): A geochemical study and environmental implications. **Applied Geochemistry**, v. 127, 2021.

BOUTINGUIZA, M.; POU, J.; COMESANA, R.; LUSQUINOS, F.; Biological hydroxyapatite obtained from fish bone. *Materials Science and Engineering*, v. 32, p. 478-482, 2012.

BRAGA, J.M.; MASCARENHAS, H.A.A.; FEITOSA, C.T.; HIROCE, R.; RAIJ, B. V. Efeitos de fosfatos sobre o crescimento e produção de soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.4, p. 36-39, 1980.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 46, de 22 de Novembro de 2016, 44p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 61, de 08 de Julho de 2020, 33p.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos, 2017, 240 p.

BROD, J. A.; GASPAR, J. C.; PINTO, H. S. D.; JUNQUEIRA, T. C. Spinel chemistry and petrogenetic processes in the Tapira alkaline-carbonatite complex, Minas Gerais, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, p. 23-32, 2005.

BUERKERT, A.; HAAKE, C.; RUCKWIED, M. Phosphorus application affects the nutritional quality of millet grain in the Sahel. **Field Crop Research**, v. 57, p. 223-235, 1998.

CAMARGO, M. S.; BARBOSA, D. S.; RESENDE, R. H.; KORNDORFER, G. H.; PEREIRA, H. S. Fósforo em solos do cerrado submetidos à calagem. **Bioscience Journal**. v. 26, n. 2, p. 187-194, 2010.

CARVALHO, V. G. B.; NASCIMENTO, W. A. C.; BIONDI, C. M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36. p. 931-938, 2012.

CAYUELA, M. L.; ZWIETEN, L. V.; SINGH, B. P.; JEFFERY, S.; RIONG, A.; SANCHEZ-MONEDER. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: a review and meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment, Environmental Benefits and Risks of Biochar Application to Soil**, v. 191, p. 5-16, 2014.

CHAVES, A. P. Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes. In: FERNANDES, F. R. C; LUZ, A. B; CASTILHOS, Z. C Agrominerais para o Brasil. Rio de Janeiro, **Cetem**, p. 45- 60, 2010.

CHIEN, S. H.; MENON, R. G. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. **Fertilizer Research**, v. 41, p. 227-234, 1995.

CHIEN, S. H.; SALE, P. W. G.; FRISEN, D. K. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. **Fertilizer Research**, v. 24, p. 149- 157, 1990.

- CHIEN, S. H. Solubility Assessment for fertilizer containing phosphate rock. International fertilizer development center (IFDC). **Research and development division**. p. 93-99, 1993.
- CITRA, M. J. Estimating the pK<sub>a</sub> of phenols, carboxylic acids and alcohols from semi-empirical quantum chemical methods. **Chemosphere**, v. 38, p. 191-206, 1999.
- COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; PITTA, G. V. E.; ALVES, V. M. C. Cultivo do milho diagnose foliar do estado nutricional da planta. **Comunicado técnico 45**, Embrapa, 1<sup>o</sup> edição, 2002.
- DALY, K. R.; KEYES, S. D.; MASUM, S.; ROOSE, T. Image-based modelling of nutrient movement in and around the rhizosphere. **Journal of Experimental Botany**, v. 67, p. 1059-1070, 2016.
- DEGRYSE, F.; BAIRD, R.; SILVA, R.C. E MCLAUGHLIN, M.J. Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. **Plant and Soil**, v. 410, p. 139-152, 2017.
- ECHART, C. L.; MOLINA, S. C. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismo de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, v. 31, n. 3, 2001.
- FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C.; WRIGHT, R. J. Influence of phosphate rock sources and rates on rice and common bean production in an Oxisol. In: WRIGHT, R. J; BALIGAR, V. C; MURRMANN, R. P. Plant-Soil Interactions at low pH. **Developments in Plant and Soil Sciences**, v. 45, P. 539-546,1991.
- FAGERIA, N. K; GHEYI, H. R.; CARVALHO, M. C. S.; MOREIRA, A. Root growth, nutrient uptake and use efficiency by roots of tropical legume cover crops as influenced by phosphorus fertilization. **Journal of Plant Nutrition**. v. 39, p. 781-792, 2016.
- FAO. Livestock and environment statistics: manure and GHG emissions Global, Regional and Country Trends, 1990-2018, FAOSTAT **Analytical Brief Series**, n. 7. Rome, 2020.
- FERREIRA, M. M. M. Sintomas de deficiência de macro e micronutrientes de plantas de milho híbrido BRS 1010. **Revista Agroambiente**, v. 6, n. 1, p. 74-83, 2012.
- FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E. M. M.; DRESLER, V, L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, v. 33, p. 1677-1683, 2012.
- FONSECA, J. G. P.; OLIVEIRA, M. A. L.; PASSOS, L. P.; MITTELMANN, A.; VAZ, F. A. S.; FREITAS, J. C. E.; SILVA, J. C. J. Respostas fisiológicas e absorção de metais em folhas de azevém anual (poaceae) cultivado com lodo de esgoto e suas relações com ácidos orgânicos. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1079-1096, 2020.
- FONTOURA, S. M. V.; VIEIRA, R. C. B.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; MORAES, R. P. Eficiência técnica de fertilizantes fosfatados em latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, p. 1907-1914, 2010.



FOX, T. R.; COMERFORD, N. B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. **Soil Science Society American Journal**, v. 54, p. 1144, 1990.

FRANZINI, V. I.; MURAOKA, T.; LEÓN, H. M. C.; MENDES, F. L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 9. Setembro, 2009.

FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Ácidos orgânicos: Dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. *Química Nova na Escola*, n. 15, p. 1-5, 2002.

FUKUMA, H. T.; FERNANDES, E. A. N.; QUINELATO, A. L. Purificação de ácido fosfórico de Itatiaia, Ceará: Remoção de tório e outras espécies químicas. International Nuclear Atlantic Conference, 2005.

GAUME, A.; MACHLER, F.; DE LEON, C.; NARRO, L.; FROSSARD, E. Low-P tolerance by maize (*Zea mays L.*) genotypes: Significance of root growth, and organic acids and acid phosphatase root exudation. **Plant and Soil**, v. 228, p.253-264, 2001.

GERMANN, A.; MARKER, A.; FR-EDRICH, G. The alkaline complex of Jacupiranga, São Paulo. Petrology and genetic considerations. **Geol. Paleont**, v.1, p. 807-818, 1987.

GOEDERT, W. J.; REIN, T. A.; SOUZA, D. M. G. Eficiência Agronômica de fosfatos naturais, fosfatos parcialmente acidulados e termofosfatos em solo de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 25, n. 4, p. 521-530, 1990.

GRANT, C. A.; FLATEN, D. N.; TOMASIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. The importance of phosphorus in the early development of plants. **Informações Agronomicas** v. 95, p. 1-5, 2001.

GUTIÉRREZ, A. M. **Extração e exportação de micronutrientes em milho transgênico sob dois níveis de adubação em plantio direto no cerrado**. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Universidade Federal de São João Del Rei, MG, 2016.

GWENZI, W.; NYAMBISHI, T. J.; CHAUKURA, N.; MAPOPE, N. (2017). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N-P-K slow-release fertilizer. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 405-414, 2017.

HAKKOU, R.; BENZAAZOUA, M.; BUSSIÈRE, B. Valorization of phosphate waste rocks and sludge from the Moroccan phosphate mines: Challenges and perspectives. **Procedia Engineering**, v. 138, p. 110-118, 2016.

IBGE. **Estatísticas econômicas da agricultura e pecuária 2022**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/21119-primeiros-resultados-2abate.html?edicao=36246>>.

JASINSKI, S. M. Mineral Commodity summaries. **Geological Survey**, U.S. p. 124-125, 2016.

JONES, D. L.; OBURGER, E. Solubilization of phosphorus by soil microorganisms. Phosphorus in Action, **Soil Biology**, p. 215-243, 2011.

JOSE, H.; MALUF, G. M.; SILVA, C. A.; CURI, N.; NORTON, L. D.; ROSA, S. D. Adsorção e disponibilidade de fósforo em resposta a doses de ácidos húmicos em solos corrigidos com CaCO<sub>3</sub> ou MgCO<sub>3</sub>. **Agricultural Sciences**, v. 42, n. 1, 2018.

KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo. **Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Boletim técnico n 3, 31 p. Santa Maria, RG, 1997.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. \_factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses\_. **R package version 1.0.7**, 2020.

KISLIK, V. S. Principles of solvent extraction of organic and mineral acids. **Solvent Extraction**, Classical and Novel Approaches, p. 69- 111, 2012.

KLIEMANN, H. J.; LIMA, D. V. Eficiência agrônômica de fosfatos naturais e sua influência no fósforo disponível em dois solos de cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 31, n. 2. P. 11-119, 2001.

KNECHT, T.; FELICISSIMO JUNIOR, J. Jazida da Magnetita do Morro do Serrote. Instituto Geográfico e Geológico, **Boletim Informativo**, n. 23. São Paulo, 1939.

KORNDORFER, G. H.; LARA-CABEZAS, W. A.; HOROWITZ, N. Eficiência agrônômica de fosfatos naturais reativos na cultura do milho. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 2, 1999.

KUCUKVAR, M.; ONAT, N. C.; ABDELLA, G. M.; TATARI, O. Assessing regional and global environmental footprints and value added of the largest food producers in the world. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, p. 187-197, 2019.

LACERDA FILHO, J. V.; BRITO, R. C.; SILVA, M. G.; OLIVEIRA, C. C.; MORETON, L. C.; MARTINS, E. G.; LOPES, R. C.; LIMA, T. M.; LARIZZATT, J. H.; VALENTE, C. R. Geologia e Recursos minerais do Estado do Mato Grosso do Sul. **Programa Geologia do Brasil**, n. 31. Goiânia: CPRM, p. 121, 2006.

LAIRD, D.A.; BROWN, R.C.; AMONETTE, E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels Bioprod. Biorefin**, v. 3, p. 547-562, 2009.

LAL, R. Restaurando a qualidade do solo para mitigar a degradação do solo. **Sustainability**, v. 7, p. 5875-5897, 2015.

LEON, L. A.; FENSTER, W. E.; HAMMOND, L. L. Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Perú, and Venezuela. **Soil Science Society America Journal**. 1986, v. 50, p. 798-802, 1986.

LEHR, J. R. Phosphate raw materials and fertilizers. In: KHASAWNEH, F.C.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E. J. The role of phosphorus in agriculture. **American Society Agronomy**, cap.4, p. 81- 120, 1980.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466- 478, 2017.

LOGAN, A.; TAMIJANI, A. A.; BJORKLUND, J. L.; ABADLEH; H, A, A.; MANSON, S. E. Adsorption of small organic acids and polyphenols on hematite surfaces: Density functional theory+thermodynamics analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 609, p. 469-481, 2022.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais/fosfato. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Parte II, Cap.7, p.141-172, 2005.

MACKAY, A. D.; SYERS, J. K.; GREGG, P. E. H. Ability of chemical extraction procedures to assess the agronomic effectiveness of phosphate rock materials. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 27, 1984.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: **POTAFOS**, 1997, 319p.

MALAVOLTA, E. Manual de Química Agrícola: adubos e adubação. 3. ed. São Paulo: **Editores Agrônomicos Ceres**, 1981, 596p.

MALAVOLTA, E.; ALCARDE, J. C. Sobre a extração do fósforo em adubos. **Revista de Agricultura**, p. 263- 273, 1980.

MARCINCZYK, M.; OLSZCZUK, P. Biochar e Bonechar projetado como fertilizantes de liberação lenta. **Journal of Cleaner Production**, v. 339, 2022.

MEI, H.; HUANG, W.; WANG, Y.; XU, T.; ZHAO, L.; ZHANG, D.; LUO, Y.; PAN, X. One stone two birds: Bone char as a cost-effective material for stabilizing multiple heavy metals in soil and promoting crop growth. **Science of The Total Environment**, v. 849, 2022.

MENDES, G. O.; MURTA, H, M.; VALADARES, R. V.; SILVEIRA, W. B.; SILVA, I. R.; COSTA, M. D. Oxalic acid is more efficient than sulfuric acid for rock phosphate solubilization fertilizers. **Minerals Engineering**, v. 115, n. 15, 2020.

MENDES, I. C.; REIS JUNIOR, F. B. Microrganismos e disponibilidade de fósforo (P) nos solos: Uma análise crítica. **Documentos 85**, Embrapa Cerrados, p. 26, 2003.

MOHAMMADKHANI, M.; NOAPARAST, M.; SHAFAEI, S. Z.; AMINI, A.; AMINI, E.; ABDOLLAHI, H. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 100, n. 3-4, p. 157-165, 2011.

MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M.; ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 18, p. 497- 511, 2009.

MONTE, M. B. M.; PIMENTEL, D. A. Influência dos finos de dolomita e da dissolução de minerais de cálcio no desempenho da flotação de apatite. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 38090-38105, 2021.

MUNER, L. H.; RUIZ, H. A.; ALVAREZ, V. H. A.; NEVES, J. C. L.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. Disponibilidade de zinco para o milho em resposta à localização de fósforo no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 15, n. 1, p. 29-36, 2011.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

OLIVEIRA, I. P.; COSTA, K. A. P.; SANTOS, K. J. G. S.; MOREIRA, F. P. Considerações sobre a acidez dos solos de cerrado. **Revista Eletrônica Faculdade Montes Belos**, v. 1, n. 1, p. 01-12, 2005.

OLIVEIRA JUNIOR, A. **Eficiência agrônômica de fosfatos de rocha, utilizados isoladamente ou associados ao superfosfato triplo, para a cultura da soja**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Tese (Doutorado em Agronomia) – USP, Piracicaba, 2007.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, v. 21, p. 144-149, 1957.

ONO, F. B.; MONTAGNA, J.; NOVELINO, J. O.; SERAFIM, M. E.; DALLASTA, D. C.; GARBIATE, M. V. Eficiência agrônômica de superfosfato triplo e fosfato natural de Arad em cultivos sucessivos de soja e milho. **Ciências Agrárias**, v. 33, n. 3, p. 727- 734, 2009.

ORIGINPRO (9.1) OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Suite 303, Northampton, MA 01060, United States. 1800-969-7720, 2022.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. *Revista Química Nova*, v. 39, n.6, 2016.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo- Decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 911-920, 2008.

PÉRET, B.; DESNOS, T.; JOST, R.; KANNO, S.; BERKOVITZ, O.; NUSSAUME, L. Root architecture responses: In search of phosphate. **Plant Physiology**, v. 166, n. 4, p. 1713-1723, 2014.

PIASH, M. I.; UEMURA, K.; ITOH, T.; IWABUCHI, K. Meat and bone meal biochar can effectively reduce Chemical fertilizer requirements for crop production and impart competitive advantages to soil. **Journal of Environmental Management**, v. 336, 2023.

PORTO, F. G. M; NETO, M. C. A; FINZER, J. R. D. Phosphate Rocks in Citric Acid. **World Scientific Research**, v. 5, p. 32- 36, 2018.

PINHEIRO, G. L.; SILVA, C. A.; LIMA, J. M.; COSTA, A. L.; SACZK, A. A. Ácidos orgânicos de baixa massa molar em solos e materiais orgânicos. **Química Nova**, v. 36, n. 3, 2013.

PIRES, A. M. M.; MATIAZZO, M. E.; Avaliação da Variabilidade do uso de Resíduos na Agricultura. **Circular Técnica 19**, Embrapa, Jaguariúna-SP, p. 1-9, 2008.

PUFAHL, P. K.; GROAT, L. A. Sedimentary and igneous phosphate deposits: Formation and exploration: An Invited Paper. **Society of Economic Geologists**, v. 112, n.3, p. 483-516, 2017.

RAJAN, S. S. S.; WATKINSON, J. H.; SINCLAIR, A. G. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, v. 57, p. 77- 159, 1996.

R CORE Team. R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria, 2022. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>.

RENGEL, Z. Aluminium cycling in the soil-plant-animal-human continuum. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 17, p. 669-689, 2004.

RESENDE, A. V.; GONTIJO NETO, M. M. C.; BORGHI, E.; SIMAO, E. P.; MARTINS, D. C.; SANTOS, F. C.; COELHO, A. M. Nutrição e adubação do milho na região do Cerrado. In: FLORES, R. A.; CUNHA, P. P.; MARCHÃO, R. L.; MORAES, M. F. **Nutrição e adubação de grandes culturas na região do Cerrado**. Gráfica UFG, 1º ed, 620 p, 2019.

RIBEIRO, P.S.E. Projeto de mineralizações associadas à plataforma Bambuí no sudeste do estado do Tocantins (fosfato): estado de Tocantins e Goiás. **Informes de Recursos Minerais**, n. 15. Goiânia: CPRM, p. 51, 2016.

RICHARDSON, A. E.; LYNCH, J. P.; RYAN, P. R.; DELHAIZE, E.; SMITH, F. A.; SMITH, S. E.; HARVEY, P. R.; RYAN, M. V.; VENEKLAAS, E. J.; LAMBERS, H.; OBERSON, A.; CULVENOR, R. A.; SIMPSON, R. J. Plant and microbial strategies to improve the phosphorus efficiency of agriculture. **Plant Soil**, v. 349, p. 121- 156, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11104-011-0950-4>>.

RICHARDSON, A. E.; LYNCH, J. P.; RUAN, P. B.; DELHAIZE, E.; SMITH, F. A.; SMITH, S. E.; HARVEY, P. R.; RYAN, M. H.; VENEKLAAS, E. J.; LAMBERS, H.; OBERSON, A.; CULVENOR, R. A.; SIMPSON, R. J. Planta and microbial strategies to improve the phosphorus efficiency of agriculture. **Plant Soil**, v. 349, p. 121- 156, 2011.

ROY, A.; KANUNGO, B.; PATRA, P. K.; BHATTACHARYA, B. Temperature effects on elastic constants and related properties of apatites. **Materials today communications**, v. 35, 2023.

RUAN, Y.; HE, D.; HI, R. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate. **Minerals**, v. 9, n. 4, p. 253, 2019.

RUIZ, S.; KOEBERNICK, N.; DUNCAN, S.; FLETCHER, D. M.; SCOTSON, C.; BOGHI, A. Significance of Root Hairs at the Field Scale – Modelling Root Water and Phosphorus Uptake under Different Field Conditions. **Plant and Soil**, v. 447, p. 281-304, 2020.

SAKIA, R.M. The Box-Cox transformation technique: A review. **Royal Statistical Society**, v. 41, p. 169-178, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.2307/2348250>>.

SAMORAJ, M.; MIRONIUK, M.; WITEK-KROWIAK, A.; IZYDORCZYK, G.; SKRYPCZAK, D.; MIKULA, K.; BASLADYNSKA, S.; MOUSTAKAS, K., CHOJNACKA, K. Biochar in environmental friendly fertilizers - Prospects of development products and Technologies. **Chemosphere**, v. 296, p. 1-19, 2022.

SANTOS, S. R.; LUSTOSA FILHO, J. F.; VERGUTZ, L.; MELO, L. C. A. Biochar association with phosphate fertilizer and its influence on phosphorus use efficiency by maize. **Agricultural Sciences**, v. 43, 2019.

SANTOS, D. R.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, n. 2, 2008.

SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; ARAÚJO, R. V. V. Produção de fosfato no Brasil: Complexo de mineração de Catalão/Ultrafértil. In: **XIX ENTMME**, Recife, Pernambuco, 2002.

SASABUCHI, I. T. M.; KRIEGER, K. S.; NUNES, R. S.; FERREIRA, A. C.; XAVIER, G. T. M.; URZEDO, A. L.; CARVALHO, W. A.; FADINI, P. Sustentabilidade no uso do fósforo: Uma revisão bibliográfica com foco na situação atual do Estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 46, n. 2, p. 185-198, 2022.

SATTOUF, M.; DIEMER, K.; FLECKENSTEIN, J.; RIENITZ, O.; SCHIEL, D.; SCHNUNG, E. Significance of uranium and strontium isotope ratios for tracking the fate of uranium during the processing of phosphate fertilizers from rock phosphates. In: Int. Symposium Protecting Water Bodies from Negative Impacts of Agriculture. **Loads and Fate of fertilizer derived Uranium**. p. 4-6, 2007.

SCHACHTMAN, D. P.; REID, R. J.; AYLING, S. M. Phosphorus uptake by plants: From Soil to Cell. **Plant Physiology**, v. 116, p. 447-453, 1998.

SCHNELLRATH, J.; SILVA, A. O.; SHIMABUKURO, N. T. Fosfato, Serra/Mina de Cajati. In: SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FREITAS, F. Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil. **CETEM/MCT**. v. 1, p. 360-369, 2010.

SEER, H. J.; BROD, J. A.; FUCK, R. A.; PIMENTEL, M. M.; BOAVENTURA, G. R.; DARDENNE, M. A. Grupo Araxá em sua área-tipo, um fragmento de crosta oceânica neoproterozóica na faixa de dobramentos Brasília. **Revista Brasileira de Geociências**, n. 31, p. 385-396, 2001.

SIEBERS, N.; GODLINSKI, F.; LEINWEBER, P. The phosphorus fertilizer value of bone char for potatoes, wheat, and onions: first results. **Agriculture and Forestry Research**, v. 62, p. 59-64, 2012.

SIEBERS, N.; LEINWEBER, P. Bone char: a clean and renewable phosphorus fertilizer with cadmium immobilization capability. **J. Environ. Qual**, v. 42, p. 405-411, 2013.

SILVA, A. A. S.; DELATORRE, C. A. Alterações na arquitetura de raiz em resposta à disponibilidade de fósforo e nitrogênio. **Revista de Ciências Agroveterinárias**v.8, n. 2, p. 152-163, 2009.

SILVA, C. M. Sedimentação fosfática da bacia Paraíba: caracterização de fácies, petrografia, mineralogia, geoquímica e ambiente deposicional. Tese (Doutorado), **CPRM**, 2014.

SILVA, F.A.M.; NOGUEIRA, F.D.; RIBEIRO, L.L.; GODINHO, A. e GUIMARÃES, P.T.G. Exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de plantas daninhas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.19, n.2, p.193-196, 2001.

SILVA, R. M. Contribution to the project of phosphoric acid reactors for the processing of Brazilian apatite concentrates. Tese de Doutorado. USP. São Paulo, 2000.

SILVA, R. G.; AVELAR, N. A.; RODRIGUES, S. L.; CERQUEIRA, R. C.; SMITH, P. A.; SOARES, W. D.; CASTRO, C. A. M. Avaliação do desempenho dos concentrados de fosfatos de Marrocos (Khouribga) e do Peru (Bayóvar) nos ensaios contínuos em miniplanta piloto de ácido fosfórico. **Tecnologia Metalica de Materiais Mineral**, v. 15, n.3, p.254-263, 2018.

Slowikowski, K (2022). `_ggrepel`: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with 'ggplot2'. **R package version 0.9.2**.

SOARES, W. V.; LOBATO, E.; SOUZA, D. M. G.; REIN, T. A. Uso de fosfatos naturais reativos em pastagens com gramíneas forrageiras tolerantes à acidez na região do cerrado. **Comunicado técnico**, Embrapa Cerrados, Planaltina, n. 30, p.1-4, 2000.

SOJA, G.; SORENSEN, A.; DROSG, B.; GABAUER, W.; ORTNER, M.; SCHUMERGRUBER, A.; DUNST, G.; MEITNER, D.; GUIELLEN-BURRIEZA, E.; PFEIFER, C. Abattoir residues as nutrient resources: Nitrogen recycling with bone chars and biogas digestates. **Journal Heliyon**, v. 9, 2023.

SOUZA, A. E. Fosfato. Balanço Mineral Brasileiro. **DNPM**, Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 546-568. Brasília, 2001.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Fosfato. **Séries estatísticas e economia mineral**, CPRM, p. 546-568, 2009.

SOUZA, D. M. G.; REIN, T. A, LOBATO, E. Solubilidade e eficiência agronômica de fosfatos naturais reativos avaliados com a cultura da soja em um latossolo de cerrado. II Simpósio Internacional Savanas Tropicais, 2008.

SOUZA, R. M.; SOBRAL, L. F.; VIÉGAS, P. R. A.; OLIVEIRA JUNIOR, A.; CARVALHO, M. C. S. Eficiência agronômica de fosfatos de rocha em solo com Elevado teor de cálcio trocável. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, 2014.

STROBEL, B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution: a review, **Geoderma**, v. 99, p.169- 198, 2001

TANI, M.; HIGASHI, T. Vertical distribution of low molecular weight aliphatic carboxylic acids in some forest soils of Japan. **Europe Journal Soil Science**, v. 50, p. 217- 226, 1999.

TAVERNARI, F. C.; KUNZ, A.; LIMA, G. J.; SORDI, M. M.; SUZIN, L. Disponibilidade de fósforo de fosfato extraído de efluentes da suinocultura. **Anais do XIII Seminário Técnico Científico de Aves e Suínos**, 2014.

TAMMEORG, P.; SIMOJOKI, A.; MAKELA, P.; STODDARD, F. L.; ALAKUKKU, L.; HELENIUS, J. Short-term effects of biochar on soil properties and wheat yield formation with meat bone meal and inorganic fertiliser on a boreal loamy sand. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 191, p. 108-116, 2014.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise do solo. Brasília, DF: **Embrapa**, 2017, 573p.

THURMER, M. B.; VIEIRA, R. S.; FERNANDES, J. M.; COELHO, W. T. G.; SANTOS, L. A. Obtenção de alfa-fosfato tricálcico por reação via úmida. **55° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2011.

TOLEDO, M. C. M, D.; PEREIRA, V. P. A variabilidade de comparação da apatita associada a carbonatitos. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 22. p. 27-64, 2001.

USGS - United States Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries**, 2018. U.S. Geological Survey, p. 200 p, 2018.

USGS Organization. Mineral commodity summaries. **USGS Publications Warehouse**. 2022.

VASCONCELOS, C. A.; SANTOS, H. L.; FRANÇA, G. E.; PITTA, G. V. E.; BAHIA, A. F. C. Eficiência agrônômica de fosfatos naturais para a cultura do sorgo granífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 10, p. 117-121, 1986.

VALADARES, S. V.; NEVES, J. C. L.; NOVAIS, R. F.; ROSA, G. N. G. P.; MARTINEZ, H. E. P.; V. ALVARES V., V. H. Os ganhos de produtividade de cafeeiros adultos adensados, com a fertilização fosfatada, não podem ser generalizados para plantios de alta densidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, 2014.

VALIN, H.; SANDS, R.; VAN DER, D.; M; NELSON, G.; AHAMMAD, H.; BLANC, E.; BODIRSKY, B.; FUJIMORI, S.; HASEGAWA, T.; HAVLIK, P.; HEYHOE, E.; KYLE, P.; MASON-D'CROS, D.; PALTSEV, S.; ROLINSKI, S.; TABEAU, A.; VAN MEIJL, H.; VON LAMPE, M.; WILLENBOCKEL, D. The future of food demand: understanding differences in global economic models. **Agricultural Economics**, v. 45, n.1, p.51-67, 2013.

VAN HEES, P. A. W.; JONES, D. L.; FINLAY, R, GODBOLD.; LUNDSTROM, D. L. The carbon we do not see- The impact of low molecular weight compounds on carbon dynamic in forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37. p. 517-531, 2005.



- WAGAS, M. A.; WANG, X.; ZAFAR, S. A.; NOOR, M. A.; HUSSAIN, H. A.; NAWAZ, M. A.; FAROOQ, M. Thermal Stresses in Maize: Effects and Management Strategies. **Plants**, v. 10, n. 2, p. 293, 2021.
- WANG, T.; ARBESTAIN, M. C.; HEDLEY, M.; BISPO, P. Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. **Plant and Soil**, v. 357, p. 173-187, 2012.
- WARREN, G. P.; ROBINSON, J. S.; SOMEUS, E. Dissolution of phosphorus from animal bone char in 12 soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 84, n. 2, p. 167-178, 2008.
- WICKHAM. ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. **Springer-Verlag**, New York, 2016
- WOPENKA, B.; PASTERIS, J. D. A mineralogical perspective on the apatite in bone. **Mater. Sci. Eng.**, v. 25, p. 131-143, 2005.
- XIANG, Y.; DENG, Q.; DUAN, H.; GUO, Y. Effects of biochar application on root traits: a meta-analysis. **GCB Bioenergy**, v. 9, p. 1563-1572, 2017.
- XU, D.; ZHONG, B.; WANG, X.; LI, X.; ZHONG, Y.; YAN, Z.; YANG, J.; LI, X.; WNAG, Y.; ZHOU, X. The development road of ammonium phosphate fertilizer in China. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 170-175, 2022.
- ZIMMER, D.; PANTEN, K.; FRANK, M.; SPRINGER, A.; LEINWEBER, P. Sulfur-enriched Bone Char as alternative P fertilizer: Spectroscopic, wet chemical, and yield response evaluation. **Agriculture**, v. 9, n. 1, 2019.
- ZIMMER, D.; KRUSE, J.; SIEBERS, N.; PANTEN, K.; OELSCHLAGER, C.; WARKENTIN, M.; HU, Y.; ZUIN, L.; LEINWEBER, P. Bone Char vs. S-enriched bone char: multi-method characterization of bone chars and their transformation in soil. **Science of The Total Environment**, v.643, p. 145-156, 2018.
- ZUBA JUNIO, G. R.; SAMPAIO, R. A.; NASCIMENTO, A. L.; CARNEIRO, J. P.; SANTOS, L. D. T.; FERNANDES, L. A. Produção de milho adubado residualmente com compost de lodo de esgoto e fosfato de Gafsa. **Revista brasileira de engenharia agrícola Ambiental**, v. 12, n. 12, 2012.
- ZWETSLOOT, M. J.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D. Recycling slaughterhouse waste into fertilizer: how do pyrolysis temperature and biomass additions affect phosphorus availability and chemistry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 2, p. 281-288, 2015.

## 7. ANEXOS

**Tabela 14.** Resumo da análise de variância das variáveis produção de massa seca da parte aérea (MSPA), no primeiro e segundo cultivo e massa seca total acumulada.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	Valor F	Valor p
-----MSPA 1° cultivo-----					
Tratamento	12	74.476	6.2896	47.393	<0,001
Resíduo	39	5.176	0.1327		
-----MSPA 2° cultivo-----					
Tratamento	12	26.825	2.23540	7.9567	<0,001
Resíduo	39	10.957	0.28094		

**Tabela 15.** Quadro de variâncias para acúmulo de fósforo (P) no 1° e 2° cultivo, acúmulo total de P.

Fonte de variação	GL	SQ	QM	Valor F	Valor p
-----Acúmulo de P 1° cultivo-----					
Tratamento	12	164.085	13.6738	49.022	<0,001
Resíduo	39	10.878	0.2789		
-----Acúmulo de P 2° cultivo-----					
Tratamento	12	38.579	3.2149	12.347	<0,001
Resíduo	39	10.154	0.2604		
-----Acúmulo de P total -----					
Tratamento	12	107.18	8.9314	48.314	<0,001
Resíduo	39	7.21	0.1849		

**Tabela 16.** Quadro de análise de variância para acúmulo total de nitrogênio (N), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg).

Fonte de variação	GL	SQ	QM	Valor F	Valor p
-----Acúmulo total de N-----					
Tratamento	12	395.146	32.9288	24.5244	<0,001
Resíduo	39	52.3652	1.327		
-----Acúmulo total de K -----					
Tratamento	12	317.9959	26.4997	32.0869	<0,001
Resíduo	39	32.2090	0.8259		
-----Acúmulo total de Ca-----					
Tratamento	12	114.4066	9.5339	31.6127	<0,001
Resíduo	39	11.7618	0.3016		
-----Acúmulo total de Mg-----					
Tratamento	12	55.2287	4.6074	22.3432	<0,001
Resíduo	39	8.0422	0.2062		

**Tabela 17.** Teor de fósforo na parte aérea de plantas de milho avaliado durante dois cultivos sucessivos.

Fontes de P	1° cultivo	2° cultivo
	-----g kg <sup>-1</sup> -----	
Catalão	1,71 ± 0,1	0,99 ± 0,1
Registro	1,99 ± 0,0	1,84 ± 0,0
Bonito	1,08 ± 0,0	1,29 ± 0,1
Pratápolis	1,68 ± 0,1	1,21 ± 0,0
Arraias	2,04 ± 0,0	0,97 ± 0,0
Marrocos	2,45 ± 0,0	1,22 ± 0,0
Argélia	2,30 ± 0,1	1,26 ± 0,2
Bayóvar	1,86 ± 0,1	1,23 ± 0,0
Digestato	1,83 ± 0,2	1,95 ± 0,2
Bonechar	1,99 ± 0,2	1,6 ± 0,0
Jacupiranga	1,00 ± 0,0	1,27 ± 0,1
STP	1,15 ± 0,1	1,17 ± 0,2
- P	0,89 ± 0,0	1,12 ± 0,0
CV (%)	12,28	6,6