

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DA HIDROXIAPATITA PARA FERTILIZAÇÃO DE SOLOS

Milene Aparecida Rodrigues de Oliveira*, Elaine Cristina Paris e Caue Ribeiro

Embrapa Instrumentação, R. Quinze de Novembro, 1452, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 1/8/12; aceito em 21/1/13; publicado na web em 28/3/13

STUDY OF POTENTIAL USE OF HYDROXYAPATITE FOR SOIL FERTILIZATION. Plants absorb phosphorus from the soil, which has low levels of this element due to the poor solubility of these compounds in soil and high adsorption capacity of the element by soil particles. Therefore, the purpose of this study was to assess, using hydroxyapatite nanoparticles synthesized in the laboratory, the amount of phosphorus available under different conditions. The results showed that the phosphorus compound had highest solubility in hydroxyapatite sintered at 300°C in an oven for 2h and diluted to 0.05M with MilliQ water, corroborating the theory that the stronger the agglomeration of the nanoparticles, the fewer the pores and the poorer their solubility.

Keywords: nanoparticles; hydroxyapatite; soil fertilization.

INTRODUÇÃO

A produção de grãos brasileira, que era realizada sobre o sistema de preparo convencional (SPC), a partir da década de 70, passou a ser conduzida gradativamente no sistema de plantio direto (SPD), devido a inúmeras vantagens do manejo conservacionista, como por exemplo, redução da erosão,¹ proporcionando assim nova dinâmica de fertilidade do solo², acúmulo de matéria orgânica^{3,4}, menor temperatura e maior umidade volumétrica de camadas superficiais.⁵

Uma importante alteração que ocorre, no SPD, é o gradiente de concentração no perfil⁶ devido a ciclagem de nutrientes⁷ e a não mobilização de fertilizantes e corretivos aplicados nas camadas superficiais.⁸ Quando o fósforo apresenta baixa mobilidade no solo⁹ e baixos índices de disponibilidades nos solos oxidícos¹⁰, isso pode mudar o suprimento das plantas, já que a absorção pelas raízes é dependente dos teores de fósforos, bem como do volume de solo adubado.¹¹⁻¹³

Os fertilizantes fosfatados de elevada solubilidade em água são os mais usados na agricultura mundial devido à sua maior eficiência agrônômica,¹⁴ para quaisquer condições de solo e de cultura, correspondendo a 95% do P₂O₅ utilizado na agricultura brasileira em 2008.¹⁵ No entanto, é também bastante conhecido que essas fontes de elevada solubilidade, quando adicionadas aos solos tropicais ácidos e de alta capacidade de fixação de fósforo, são rapidamente convertidas em formas indisponíveis às plantas, podendo ter sua eficiência diminuída ao longo do tempo.¹⁶⁻²⁰

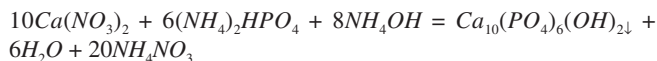
Outra maneira cada vez mais utilizada são as fontes naturais reativas, que promovem a gradual solubilização do fósforo, limitando a adsorção específica pelas argilas¹⁰ e podendo proporcionar maior eficiência do fertilizante, avaliando o efeito residual de fontes de fósforo após seis cultivos sucessivos com soja.²¹ Contudo, os diferentes sistemas de cultivo e manejos do fertilizante fosfatado contribuirão, de forma significativa, para o acesso do fósforo pela planta e, por fim, para a produção das culturas, uma vez que o fósforo é um importante modulador da produção.

Assim, esse artigo descreve a síntese da hidroxiapatita e posterior análise por difração de raios X pelo método de Rietveld,²² para análise da solubilidade do fósforo solúvel em água a partir do método colorimétrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese da hidroxiapatita (HAP)

Uma amostra de HAP estequiométrica (razão molar Ca/P = 1,65) foi produzida pela adição controlada de (NH₄)₂HPO₄ a uma solução aquosa de Ca(NO₃)₂ à temperatura ambiente, pH 11,0 e atmosfera de nitrogênio, como na reação.



Após mistura dos reagentes e maturação por 2h do material obtido, o precipitado foi separado por filtração e lavado repetidamente com água deionizada. Retirando o excesso de líquido, colocou-se o sólido para secar no dessecador. O material seco foi peneirado numa malha de 65 mesh, após o material foi caracterizado por difração de raios X pelo método de pó.

Difrações de raios X (DRX)

Os dados da difração de raios X para a hidroxiapatita foram obtidos na Embrapa Instrumentação de São Carlos SP, com o difratômetro de pó Rigaku Rotaflex usando radiação de CuKα, com monocromador de grafite. A medida de 2θ foi de 10° a 100°, passo 0,02° com tempo de 5 s. O material padrão usado para modelar a resolução instrumental no refinamento da estrutura da amostra de hidroxiapatita foi o hexaborreto de lantânio (LaB₆, pó < 10 μm, e pureza 99%, AldrichTM). Os dados do padrão LaB₆ foram obtidos no mesmo instrumento de difração, variando a medida de 25° a 130°, passo de 0,02° e com tempo de 5 s.

Área específica (BET)

A determinação da área específica da hidroxiapatita é essencial para a caracterização textural do material sintetizado. Ela foi determinada a partir do método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) no aparelho também pertencente a Embrapa São Carlos, marca ASAP 2000 fabricante MICROMERITCS. Esta técnica consiste na adsorção física de um gás (comumente N₂), com área de seção transversal conhecida, em baixas temperaturas.²³

*e-mail: mileneoli1@hotmail.com

Microscopia eletrônica de transmissão por efeito de campo.

Dentre as técnicas atuais, a mais poderosa para a observação direta de estruturas, formando imagens em níveis atômicos, é o TEM (Transmission Electron Microscope), que também gera padrões de difração que contêm informações da estrutura cristalina, como a repetibilidade das distâncias na rede e sua forma.

Colorimetria

Análise colorimétrica é o nome que se dá à análise da variação da cor de um sistema, devido à modificação da concentração de algum dos componentes presentes na mesma. Esta técnica visa a determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa de luz, tomando como referência a absorção da substância numa concentração conhecida.

As amostras foram diluídas em três concentrações (0,01, 0,03 e 0,05 M) com água MilliQ e foram levadas para estufa a 40 °C, de onde foram retiradas alíquotas para análise após 2 h, 4 h, 8 h, 24 h e 48 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito a hidroxiapatita foi sintetizada, lavada, seca e peneirada.

Foram calcinadas cinco porções de HAP por duas horas em um forno muflado em temperaturas distintas: 300, 400, 500, 600 e 700 °C.

Com as seis amostras prontas, que foram chamadas de HAP, HAP300, HAP400, HAP500, HAP600 e HAP700, foram feitas as coletas de dados no difratômetro de raios X de pó.

Os DRXs das amostras mostram que as intensidades aumentam conforme aumenta a temperatura de calcinação e que nas amostras HAP500, HAP600 e HAP700 começa a ocorrer o aparecimento da fase fosfato tricálcico (β -TCP) devido à decomposição da HAP (Figura 1).

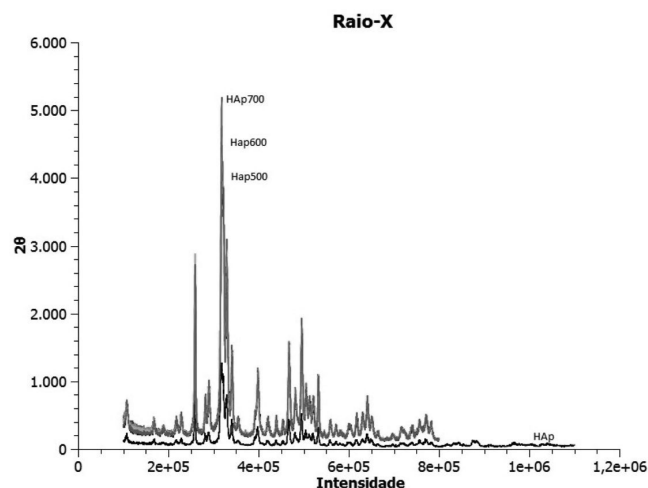


Figura 1. Difratogramas de raios X, da HAP não calcinada e das HAP calcinadas

A formação desta fase não foi associada a nenhum parâmetro de deposição, e provavelmente se deve à alta temperatura que ocasiona a decomposição da hidroxiapatita formada, conforme mostra a equação:



A determinação da estrutura cristalina e molecular da HAP apresentou os seguintes dados cristalográficos: sistema cristalino:

P63/m, grupo espacial: Hexagonal, $a = 9,431(7) \text{ \AA}$, $b = 9,431(1) \text{ \AA}$, $c = 6,881(5) \text{ \AA}$, $V = 530,1(1) \text{ \AA}^3$, $\beta = 90^\circ$, $\delta = 120^\circ$, $Z = 2$, número total de reflexões = 992, número de parâmetros refinados = 45, $r/wR(I \geq 2\sigma(I)) = 0,0853/0,1119$, $r/wR(\text{all}) = 0,0980/0,0345$, $S = 1,15$ e a representação gráfica da molécula de hidroxiapatita encontra-se na Figura 2.

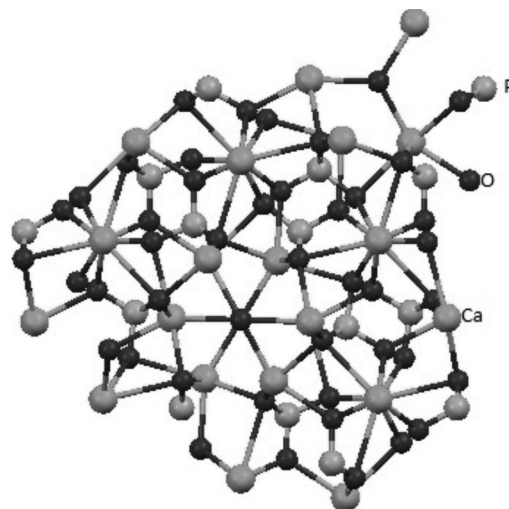


Figura 2. Representação da estrutura cristalina da hidroxiapatita

As distâncias interatômicas entre os átomos da hidroxiapatita apresentam uma boa concordância com o valor de referência (vr)²⁴ $\text{Ca}_1 - \text{O}_1 = 2,392(1) \text{ \AA}$ (vr = 2,406 Å); $\text{Ca}_1 - \text{O}_2 = 2,442(2) \text{ \AA}$ (vr = 2,452 Å), $\text{Ca}_1 - \text{O}_3 = 2,846(2) \text{ \AA}$ (vr = 2,828 Å).

Pode-se afirmar que todas as amostras cristalizaram em forma de agulhas, como mostrado pelas análises em microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 3 exemplifica esse resultado com as microscopias da HAP, HAP500 e HAP700, e também demonstra que conforme aumenta a temperatura, ocorre o aumento do cristal, diminuindo a porosidade do pó nanométrico, ou seja, os cristais se aglomeram mais, não formando mais poros e consequentemente diminuindo a área superficial do mesmo.

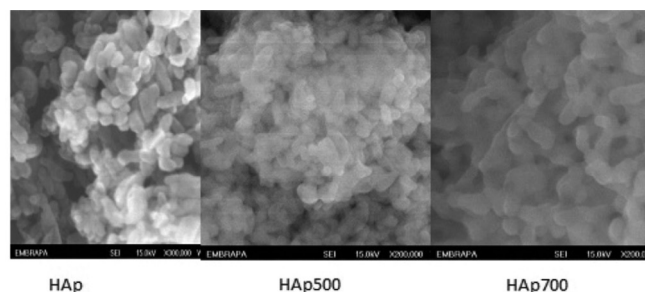


Figura 3. Análise microscópica da HAP, HAP500 e HAP700

A análise da área específica mostrou que a área diminuía com o aumento da temperatura de sinterização da hidroxiapatita, o que já era esperado, por se tratar de um material nanométrico. (HAP = 53(4) m^2/g , HAP300 = 48(2) m^2/g , HAP400 = 39(5) m^2/g , HAP500 = 32(2) m^2/g , HAP600 = 25(4) m^2/g , HAP700 = 20(7) m^2/g).

A absorvância de todas as amostras foi obtida e posteriormente foi calculada a concentração de fósforo existente em cada uma delas a partir da equação da curva de calibração.

A Figura 4 mostra que, em todas as amostras, exceto as amostras de HAP700, o fósforo possui uma maior solubilidade nas amostras onde a hidroxiapatita foi sinterizada, destacando-se as amostras

HAP300 0,05 M à 2 h e a HAP400 0,05 M à 48 h que obtiveram as maiores solubilidades. Pode-se observar que a amostra que demonstrou ter maior solubilidade foi HAP300 0,05 M à 2 h, o que corrobora com a teoria de que quanto mais cauterizado o material, menos polarizável ele fica, conseqüentemente, menos solúvel ele será.

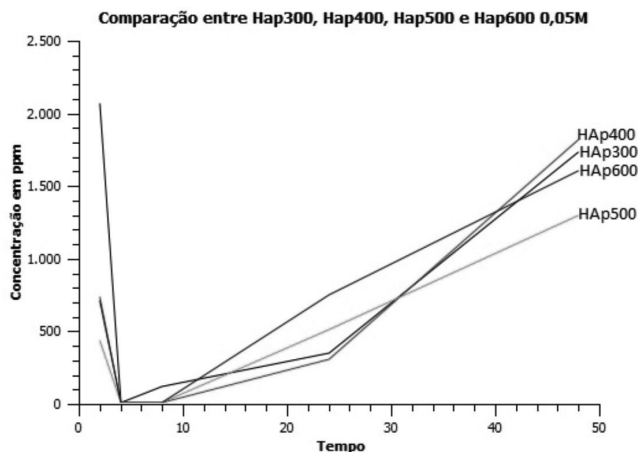


Figura 4. Comparação da solubilidade do fósforo entre HAP300, HAP400, HAP500 e HAP600 a concentração de 0,05 M

CONCLUSÕES

Nesse artigo conclui-se que a hidroxiapatita foi sintetizada corretamente, sem interferência de reagentes. Os DRXs das amostras estão dentro do padrão esperado, não ocorrendo nenhuma discrepância. Os dados cristalográficos estão dentro do esperado, comparados aos da literatura.

As microscopias mostraram que os cristalitos aumentaram com o aumento da temperatura, diminuindo sua área superficial, e aglomerando como esperado para um material nanométrico.

A colorimetria mostrou que o fósforo mais solúvel em água foi o encontrado na amostra HAP300 0,05 M à 2 h corroborando com a microscopia e o DRX, que quanto maior a aglomeração das nanopartículas, menos poros elas contem, conseqüentemente menos solúveis elas serão.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, FAPESP, FINEP e Embrapa pelo auxílio financeiro para a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- Hernani, L.C.; Kurihara, C.H.; Silva, W.M.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **1999**, *23*, 145.
- Nicolodi, M.; Gianello, C.; Anghinoni, I.; Marré, J.; Mielniczuk, J.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2008**, *32*, 2735. (Número Especial).
- Bayer, C.; Mielniczuk, J. & Martin-Neto, L.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2000**, *24*, 599.
- Costa, F.S.; Bayer, C.; Zanatta, J.A.; Mielniczuk, J.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2008**, *32*, 323.
- Costa, F.S.; Albuquerque, J.A.; Bayer, C.; Fontoura, S.M.V.; Wobeto; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2003**, *27*, 527.
- Nunes, R.S.; Sousa, D.M.G.; Goedert, W.J.; Soares, J.R.R.; Simpósio Nacional do Cerrado, 9.; Simpósio Internacional de Savanas Tropicais, 2., Brasília, 2008.
- Santos, H.P.; Tomm, G.O.; *Ciênc. Rural* **2003**, *33*, 477.
- DeMaria, I.C.; Nnabude, P.C.; Castro, O.M.; *Soil Tillage Res.* **1999**, *51*, 71.
- Barber, S.A.; Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach. New York, 1984.
- Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N.; Fertilidade do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, 2007.
- Anghinoni, I.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **1992**, *16*, 349.
- Model, N.S.; Anghinoni, I.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **1992**, *16*, 55.
- Klepker, D.; Anghinoni, I.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **1995**, *19*, 403.
- Bolland, M.D.A.; Bowden, J.W.; Austr. J.; *Agric. Res.* **1982**, *33*, 1061.
- ANDA. Anuário estatístico do setor de fertilizantes para 2008. São Paulo, Comitê de Estatística, 2009.
- Bolland, M.D.A.; Austr. J.; *Exp. Agric.* **1985**, *25*, 198.
- Korndörfer, G.H.; Lara-Cabezas, W.A.; Horowitz, N.; *Agric. Sci.* **1999**, *56*, 391.
- Ghosal, P.K.; Chakraborty, T.; Bhattacharya, B.; Bagchi, D.K.; *J. Soil Sci. Plant Nutr.* **2003**, *166*, 750.
- Prochnow, L.I.; Alcarde, J.C.; Chien, S.H.; Eficiência agrônômica dos fosfatos totalmente acidulados. Fósforo na agricultura brasileira. Piracicaba, Potafos, 2004.
- Kleina, E. A.; Denardi, T.; Thomazi, H.; Pichler, M.; Citadin, I.; Silveira, C. A. P.; XXII Congresso Brasileiro de Fruticultura, Bento Golcalves, RS. 2012.
- Sousa, D.M.G., Rein, T.A.; Lobato, E.; Simpósio Nacional do Cerrado, 9.; Simpósio Internacional de Savanas Tropicais, 2., Planaltina, Embrapa Cerrados, 2008.
- Rietveld, H. M.; *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- Arends, J., Schthof, J.; *Journal Crystal Growth* **1979**, *46*, 213.
- Bigi, A., Ripamonti, A., Brückner, S., Gazzano, M., Roveri, N., Thomas, S.A.; *Acta Crystallogr.* **1989**, *B45*, 247.