



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 602

**FONTES FOSFÁTICAS: DIFERENCIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
IV E RECICLAGEM POR PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA A
PARTIR DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada por:

PAULO VICTOR CAMPOS SOUSA

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2021**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com
ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

S725f Sousa, Paulo Victor Campos.
Fontes fosfáticas : diferenciação por espectroscopia IV e
reciclagem por precipitação de estruvita a partir de solução aquosa
/ Paulo Victor Campos Sousa. — 2021.
xv, 84 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Simone Patrícia Aranha da
Paz Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do
Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Belém, 2021.

1. Mineralogia. 2. Geoquímica. 3. Fosfatos Amazônicos.
4. Estruvita. 5. Planejamento Experimental Sequencial. I.
Título.

CDD 549.131



Universidade Federal Do Pará
Instituto De Geociências
Programa De Pós-Graduação Em Geologia E Geoquímica

**FONTES FOSFÁTICAS: DIFERENCIAÇÃO POR
ESPECTROSCOPIA IV E RECICLAGEM POR PRECIPITAÇÃO
DE ESTRUVITA A PARTIR DE SOLUÇÃO AQUOSA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

PAULO VICTOR CAMPOS SOUSA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA Linha de pesquisa em MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA**

Data da aprovação: 04 / 06 / 2021

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz
(Orientadora – UFPA)

Prof.^a Dr.^a Verônica Scarpini Candido
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro
(Membro – UFJF)

AGRADECIMENTOS

Sem a bondade divina, meus caminhos não teriam sentido. Sem apoio de grandes mentes, minha trajetória não teria fundamento. Sem amor familiar, minhas conquistas não teriam motivos. Sem a luz dos amigos, minhas perspectivas não teriam força. Por tudo isso, reservo este espaço para demonstrar minha gratidão a todos que impulsionaram direta ou indiretamente na construção desse trabalho.

A Deus, provedor de todas as coisas, que com Seu bondoso amparo me guiou até aqui, dando-me coragem nos caminhos tortuosos, acalanto no meio das aflições, respostas aos meus intrínsecos questionamentos, inspiração e sabedoria.

As minhas amadas mães Maria das Graças Campos e Valdeni Marinho por minha primeira formação, a formação de dignidade, ensinando-me sobre a vida com humildade, justiça, caráter e confiança, sempre almejando o melhor para o meu crescimento como ser humano e me apoiando em minhas escolhas.

Ao meu Irmão Pedro Henrique e Cunhada Antonia Ariele que me deram grande apoio durante essa fase da minha vida.

A minha grande família, em especial a minha tia Valdirene Marinho, por toda preocupação e compreensão.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simone Paz, que me concedeu a honra de ser seu orientando e me proporcionou imensurável aprendizado, contribuindo em minha construção intelectual, mostrando-me a seriedade e a beleza da ciência como instrumento de transformação e sendo uma grande inspiração de profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica por sua parceria e grande contribuição intelectual nas diversas discussões de caráter geológico e mineralógico, além de todos os seus ensinamentos como pesquisador.

A Prof.^a Dr.^a Andreia Pereira por sua valiosa ajuda no entendimento dos pormenores da química analítica presentes nesse trabalho, além do seu grande incentivo durante minha trajetória no mestrado e por seus imprescindíveis conselhos.

Aos meus grandes amigos e confidentes Igor Barreto e Renata Nascimento. Amigos que encontrei ao longo dessa etapa, e que estiveram ao meu lado em diversos momentos. Amigos que tornaram o mestrado mais leve com boas e produtivas conversas e que me deram

fundamental apoio nos momentos mais difíceis. Igor, exemplo de consciência e foco. Renata cheia de doçura e perspicácia. Ambos com corações enormes, e muita sabedoria. Minha gratidão por me concederem a confiança de suas amizades.

Aos amigos do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), por todo auxílio fornecido e pelas inúmeras trocas de conhecimento ao longo desses anos em que pude compartilhar de muitos momentos de aprendizado e descontração em meio ao desenvolvimento dos nossos trabalhos. Agradeço em especial a Andréia Oliveira, Rebeca Castanho, Lesley Santos, Alan Albuquerque e David Porras, pelo companheirismo, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. José Augusto Correa por ceder espaço e instrumentos de trabalho no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências.

A Prof.^a Dr.^a Rose Meira pelos ensinamentos sobre a síntese de estruvita.

Ao Prof. Dr. Lênio Faria por todos os ensinamentos acerca dos métodos de estatística de experimentos.

A Prof.^a Dr.^a Maria de Lourdes Santos da Universidade Federal Rural da Amazônia pelo grande apoio no fornecimento de água deionizada para a realização dos experimentos.

Ao MSc. Darllan Pinheiro pelo grande auxílio no fornecimento de água deionizada nos momentos em que precisei e pelas conversas sobre estatística.

A Dr.^a Elma Oliveira pelas conversas e conselhos.

Aos técnicos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, em especial ao Aldemir Sotero do LCM pela amizade e auxílio nas atividades, Everaldo Cunha do Laboratório de Sedimentologia pelo fornecimento de uma amostra de fosfato, Joanicy Lopes e Cleida Freitas pelo apoio nas questões acadêmicas.

A bibliotecária Lúcia Imbiriba em nome da Biblioteca Raimundo Montalvão pelas orientações em relação às normas de formatação da dissertação.

A minha grande amiga que se tornou uma irmã Bruna Baltazar por me aguentar durante nossa convivência e principalmente por me dar forças em momentos muito difíceis durante esse percurso. Sou grato por todas as experiências vividas nesse tempo, pelas palavras de conforto, pelas descontraídas e interessantes conversas e pela confiança.

A minha amiga Rosimar Adão, que me deu grande apoio e sábias palavras durante essa parte da minha trajetória.

Aos meus amigos Wynara Sandy, Amanda Éleres, Bianca Assis, Victória Eleres, Thais de Aguiar, Brenda Silva, Jhonata Vicenzott, Felipe Vidal, Maiara dos Anjos, Giovanna Coelho, Alan Palheta, Camilly Peres e Ana Beatriz Porto por confiarem na minha caminhada, pelos momentos de descontração, por entenderem minha ausência e minhas escolhas, e acima de tudo pelo grande apoio, o qual nunca irei esquecer. Sou imensamente grato por tê-los comigo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado e pelo financiamento do projeto “Fertilizante de liberação lenta formulado a partir de termofosfato com aditivo de cinzas vegetais e aglomerados com bentonita magnesiana” (Proc. 429756/2018-6).

A empresa Phosfaz Fertilizantes pelas amostras de fosfato da região de Bonito-Pa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal do Pará pela infraestrutura e recursos.

“Sometimes it is the people no one imagine anything
of who do the things no one can imagine”

Alan Turing

RESUMO

O fósforo é um elemento de múltiplas funções perante a manutenção da vida. Suas principais atribuições estão relacionadas ao seu papel de nutriente, em que atua nos organismos como componente estrutural de moléculas e na produção de energia. Por essas atribuições, o elemento é fundamentalmente requerido dentro da cadeia alimentar, sendo essencial no desenvolvimento dos vegetais, e por isso, altamente demandado no setor primário da economia. Por sua elevada reatividade com oxigênio, o fósforo encontra-se na crosta terrestre sob a forma iônica de ortofosfato (PO_4^{3-}), distribuído como minerais fosfáticos que constituem as rochas, principais fontes para a produção de fertilizantes de fósforo. Por ser um recurso natural finito com crescente e acelerado consumo, suas reservas tendem a uma premente escassez. Devido a isso, busca-se cada vez mais por inovação e otimização de processos de produção secundária (reciclagem de fósforo), além de estratégias inteligentes de uso das fontes primárias. Nesse contexto, buscou-se nesse trabalho ampliar os estudos sobre fosfatos amazônicos no que concerne caracterização-diferenciação, e ainda, propor uma otimização na reciclagem de fósforo por precipitação de estruvita a partir de solução aquosa. Para alcançar o primeiro objetivo, fosfatos de três diferentes origens geológicas (ígnea, intempérica e biogenética), na região amazônica, foram diferenciados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas nas regiões do infravermelho próximo e médio pelos métodos de: transmissão, reflectância difusa (DRIFT) e total atenuada (ATR). Além disso, análises complementares de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X também foram realizadas. Os resultados revelaram que os métodos por transmissão e DRIFT são os mais adequados e recomenda-se utilizá-los, quando possível, de maneira conjunta. As bandas características de PO_4 foram observadas em todos os espectros nas faixas entre $1200 - 984 \text{ cm}^{-1}$ e $634 - 450 \text{ cm}^{-1}$. A diferenciação dos materiais foi dada pela presença de bandas: $(\text{CO}_3)^{2-}$ nos fosfatos ígneos, Al_2OH nos fosfatos intempéricos e NH_4 no de origem biogenética. Ao final, um banco de dados espectral para fosfatos foi estabelecido e as assinaturas espectrais catalogadas. Para alcançar o segundo objetivo, uma otimização do processo de recuperação de P de soluções aquosas por meio de síntese de estruvita foi realizada, e para tal, uma metodologia de planejamento experimental sequencial (DOE) foi aplicada. Um planejamento Plackett-Burman seguido de um Doehlert atuaram na definição dos fatores significativamente influentes no processo de precipitação de estruvita e para otimização empregou-se a metodologia de superfície de

resposta em conjunto com a função desejabilidade. As respostas foram: recuperação de fósforo (medida química usual), padrão difratométrico e entalpia de decomposição da estruvita (medidas físicas não usuais nesse tipo de estudo, portanto uma inovação). Além disso, análises complementares de espectroscopia de fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho, granulometria a laser e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos produtos. Os resultados permitiram definir as melhores condições de síntese: pH (10,2), razão N/P (≥ 4) e concentração inicial de fósforo (183,5 mg/L), com recuperação de fósforo superior à 70% e formação de estruvita e K-estruvita. Por fim, pode-se dizer que propostas avançadas relacionadas a caracterização química e estrutural, e otimização de processo concernentes a fosfatos foram estabelecidas com base em dois métodos: um analítico (espectroscopia IV) e outro físico-químico (precipitação). Ambas as metodologias de investigação explanadas neste estudo contribuem na busca de soluções alternativas de geração e uso dos recursos fosfáticos.

Palavras-chave: fosfatos; diferenciação genética; FTIR; recuperação de fósforo; DOE.

ABSTRACT

Phosphorus is an element with multiple functions in view of the maintenance of life. Its main attributions are related to its role as a nutrient, in which it acts in organisms as a structural component of molecules and in the production of energy. Due to these assignments, the element is fundamentally required within the food chain, being essential in the development of plants, and therefore, highly demanded in the primary sector of the economy. Due to its high reactivity with oxygen, phosphorus is found in the earth's crust in the ionic form of orthophosphate (PO_4^{3-}), distributed as phosphate minerals that form the rocks, main sources for the production of phosphorus fertilizers. As it is a finite natural resource with increasing and accelerated consumption, their reserves tend to a pressing shortage. Because of this, there is an increasing search for innovation and optimization of secondary production processes (phosphorus recycling), as well as smart strategies for using primary sources. In this context, this work sought to expand studies on Amazonian phosphates with regard to characterization-differentiation, and yet, to propose an optimization in the recycling of phosphorus by struvite precipitation from aqueous solution. To achieve the first objective, phosphates from three different geological origins (igneous, weathering and biogenetics), in the Amazon region, were differentiated by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). The measurements were carried out in the near and medium infrared regions by the methods of: transmission, diffuse reflectance (DRIFT) and total attenuated (ATR). In addition, complementary analyzes of X-ray diffraction and X-ray fluorescence were also performed. The results revealed that the transmission and DRIFT methods are the most appropriate and it is recommended to use them, when possible, together. The characteristic PO_4 bands were observed in all spectra in the ranges between $1200 - 984 \text{ cm}^{-1}$ and $634 - 450 \text{ cm}^{-1}$. The differentiation of the materials was given by the presence of bands: $(\text{CO}_3)^{2-}$ in igneous phosphates, Al_2OH in weathering phosphates and NH_4 in the biogenetic origin. At the end, a spectral database for phosphates was established and spectral signatures were cataloged. To achieve the second objective, an optimization of the P recovery process from aqueous solutions through struvite synthesis was carried out, and for that, a sequential design of experiments methodology (DOE) was applied. A Plackett-Burman design followed by a Doehlert acted in the definition of the factors significantly influencing the struvite precipitation process and for optimization the response surface methodology was used in conjunction with the desirability function. The answers were: phosphorus recovery (usual chemical

measure), diffractometric pattern and struvite decomposition enthalpy (physical measures not usual in this type of study, therefore an innovation). In addition, complementary analyzes of X-ray fluorescence spectroscopy, infrared spectroscopy, laser granulometry and scanning electron microscopy were performed on the products. The results allowed to define the best synthesis conditions: pH (10.2), N/P ratio (≥ 4) and initial phosphorus concentration (183.5 mg/L), with phosphorus recovery above 70% and formation of struvite and K-struvite. Finally, it can be said that advanced proposals related to chemical and structural characterization and process optimization concerning phosphates were established based on two methods: one analytical (IR spectroscopy) and the other physical-chemical (precipitation). Both research methodologies explained in this study contribute to the search for alternative solutions for the generation and use of phosphate resources.

Keywords: phosphates; genetic differentiation; FTIR; phosphorus recovery; DOE.