

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia Instituto Nacional da Propriedade Industrial (21) BR 102019014444-0 A2

+ B 8 1 0 2 0 1 9 0 1 6 4 6 4 0 3 2 4

(22) Data do Depósito: 12/07/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 12/01/2021

(54) Título: SÍNTESE POR ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA DE HIDROGENO FOSFATO DE CÁLCIO E POTÁSSIO, FOSFATO DE CÁLCIO E POTÁSSIO E HIDROXIAPATITA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS (CALCITA) E MONOHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO

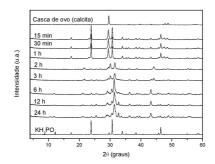
(51) Int. Cl.: C05G 3/00; C05D 1/00; C05F 9/00.

(52) CPC: C05G 3/00; C05D 1/00; C05F 9/00; C05G 3/0058; C05G 3/0047; (...).

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA.

(72) Inventor(es): FERNANDO WYPYCH; ROGER BORGES.

(57) Resumo: SÍNTESE POR ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA DE HIDROGENO FOSFATO DE CÁLCIO E POTÁSSIO, FOSFATO DE CÁLCIO E POTÁSSIO E HIDROXIAPATITA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS (CALCITA) E MONOHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO A patente apresenta um novo processo para síntese de diferentes fosfatos de cálcio e/ou potássio a partir de qualquer fonte de calcita transformando-o em fertilizantes de liberação controlada. Mais especificamente a síntese de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio (K3CaH(PO4)2), fosfato de cálcio e potássio (CaKPO4) e hidroxiapatita (Ca5(PO4)3(OH)) por processo de moagem mecanoquímico realizado no estado sólido, em tempos de moagem entre 15 minutos e 24 h e rotações entre 100 rpm e 800 rpm e proporções em massa entre 2:1 e 1:2, idealmente 1:1. Como precursores para as reações utilizou-se um resíduo da indústria alimentícia (casca de ovos) fonte de carbonato de cálcio ou calcita (98%), o que não limita a utilização de outras fontes diversas de carbonato de cálcio, seja na forma de resíduo ou outra, na presença de KH2PO4. A mistura de fases sintetizada apresenta diferenças quanto a velocidade de solubilização dos seus componentes químicos fertilizantes, indicando que comparado com o precursor altamente solúvel (KH2PO4) e o pouco solúvel (CaCO3) os produtos apresentam velocidade de (...).



OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO

Campo da Invenção

[001] A tecnologia se aplica ao tratamento de resíduos da indústria alimentícia, cascas de ovos, composta por cerca de 98% de calcita (CaCO₃), aplicando-se a qualquer fonte natural ou sintética de calcita, que após um simples processo de moagem no estado sólido, gera uma mistura de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio (K₃CaH(PO₄)₂), fosfato de cálcio e potássio (CaKPO₄) e hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃(OH)) em diferentes proporções entre 2:1 e 1:2 e com características de fertilizantes de liberação controlada de P, Ca e K.

<u>Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica</u>

[002] O objetivo principal da presente patente é apresentar um novo processo para síntese de diferentes fosfatos de cálcio e/ou potássio a partir de qualquer fonte de calcita transformando-o em fertilizantes de liberação controlada. Fosfatos podem apresentar solubilidades muito diferentes de acordo com as diferentes ligações entre diferentes cátions metálicos, isso é influenciado pelo tamanho do cátion metálico e sua caraa, influenciando a energia reticular da estrutura, entre outras coisas. Levando isso em consideração, e de acordo com testes experimentais potássio solubilização, dihidroaeno fosfato de de apresenta comportamento de solubilização muito mais rápido do que fosfatos de cálcio ou cálcio e potássio. Compostos unicamente por componentes fertilizantes (HPO₄²⁻/H₂PO₄-, Ca²⁺ e K⁺), os fosfatos de cálcio produzidos se encaixam dentro do grupo de fertilizantes de liberação controlada, uma vez que atrasam a biodisponibilidade dos seus elementos constituintes para plantas, quando aplicados como fertilizantes. O principal problema ambiental relativo a fertilizantes atualmente utilizados está relacionado com a alta solubilidade destes em solução, ou seja, tornam-se biodisponíveis rapidamente saturando a solução do solo de elementos fertilizantes que rapidamente são lixiviados para camadas inferiores do solo inacessíveis as plantas, podendo nesta circunstância tornar-se indisponível ou permear até atingir corpos aquáticos desencadeando a eutrofização destes. Basicamente, a eutrofização é provocada pelo acúmulo de elementos fertilizantes em águas, principalmente fosfatos, o que deteriora a fauna e flora aquática tornando inclusive a fonte de água imprópria para consumo. A síntese mecanoquímica de hidroxiapatita a partir de cascas de ovos já é relatada na literatura, todavia nenhum processo mecanoquímico relata a obtenção de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio e fosfato de cálcio a partir da calcita da casca do ovo e dihidrogeno fosfato de potássio. É neste sentido que novas tecnologias de produção de

fertilizantes ecológicos, que priorizem o cuidado ambiental evitando perdas econômicas desnecessárias, são primordialmente relevantes no cenário socioambiental atual.

<u>Descrição da abordagem do problema técnico</u>

[003] Nos experimentos que foram conduzidos utilizou-se cascas de ovos, compostos majoritariamente de carbonato de cálcio (CaCO₃), porém esse processo também é aplicável qualquer fonte de carbonato de cálcio. No presente estudo, as cascas de ovos foram moídas conjuntamente com dihidrogeno fosfato de potássio (KH₂PO₄) em moinho de bolas de alta energia por tempo que variaram de 15 min até 24 h e em rotações de moagem que variaram entre 100 rpm e 800 rpm, uma mistura de hidrogeno fosfato de cálcio obtendo potássio (K_3 CaH(PO_4)₂), fosfato de cálcio e potássio (CaKPO₄) e hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃(OH)) em diferentes proporções. O produto do processo apresenta solubilidade diferente dos reagentes originais, alterando completamente a estrutura química e cristalina destes, que após o processo pode ser eficientemente aplicado como fertilizante de liberação controlada, podendo ser aplicados na forma de pós ou após processos de peletização, com ou sem agentes aglutinantes, em substituição de materiais comerciais.

Descrição detalhada da Invenção

[004] A presente invenção descreve a síntese de uma mistura de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio, fosfato de cálcio e potássio e hidroxiapatita em diferentes proporções a partir de carbonato de cálcio presente na casca do ovo (cerca de 98%) e dihidrogeno fosfato de potássio, por um simples processo de moagem por tempos e rotações de moagens variadas com obtenção de um material que possuiu características para a utilização como fertilizantes de liberação controlada.

[005] Exemplo: O experimento descreve utilização de casca de ovos, com presença de 98% de carbonato de cálcio (CaCO3 ou calcita). O processo de moagem foi conduzido em um moinho de bolas de alta energia, marca Fritsch, modelo Pulverisette 7, onde a mistura de 14 g de casca de ovo e dihidrogeno fosfato de potássio (1:1, m/m) foram adicionados em um recipiente de óxido de zircônio e submetidos à moagem a rotações e por tempos variáveis. Após moagem os materiais foram avaliados por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuKa (1,5418 Å), 30 mA, 40 kV e velocidade de varredura de 1°/min, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um equipamento JEOL JEM 1200EX-II, operando a 10 kV. Os desenhos 1a e 1b mostram os difratogramas de raios X da casca de ovos, dihidrogeno fosfato de potássio e após moagem da mistura por tempos e rotações variados. Com o aumento

do tempo e rotação de moagem, de modo geral, observa-se duas regiões principais nos difratogramas a partir de 2 h de moagem a 400 rpm há a formação de fosfatos de cálcio e potássio a partir dos reagentes, alterando o perfil de difração de raios X, que são compatíveis com a formação de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio, fosfato de cálcio e potássio e hidroxiapatita.

[006] Desenho 1a – Difratogramas de raios X variando o tempo de moagem de 15 mim até 24 h a 600 rpm (CaCO $_3$ e KH $_2$ PO $_4$ na proporção de 1:1 em massa).

[007] Desenho 1b – Difratogramas de raios X variando a rotação de moagem de 100 rpm até 800 rpm por 2 h (CaCO₃ e KH_2PO_4 na proporção de 1:1 em massa).

[008] As medidas de EDS associadas às medidas de DRX (Desenho 2) confirmam a obtenção de produtos com padrão de difração de raios X diferentes dos reagentes originais, e de composição química tal que se encaixa nos padrões cristalográficos de difração para hidrogeno fosfato de cálcio e potássio, fosfato de cálcio e potássio e hidroxiapatita.

[009] Desenho 2 – Mapeamento da composição química por EDS das amostras moídas por 2 h (A), 6 h (B) e 24 h (C) (CaCO $_3$ e KH $_2$ PO $_4$ na proporção de 1:1 e massa).

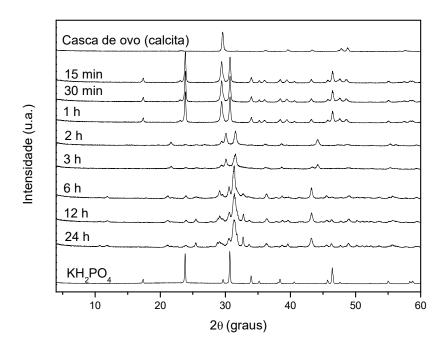
[010] Além disso, a eficácia da síntese destes fosfatos de cálcio e / ou potássio produzem um material, que pela sua composição química e mineralógica é adequado para ser utilizado como condicionador de solo (fonte de Ca, K e P) com comportamento de liberação controlada (Desenho 3), o que impede ou diminui efeitos de imobilização de fertilizantes e eutrofização de corpos aquáticos, o que garante alta vantagem econômica em substituição a produtos comerciais. Na síntese ainda pode ser utilizado outras fontes e / ou resíduos industriais de carbonato de cálcio.

[011] Desenho 3 – Curvas de liberação de fósforo em ácido cítrico 2% das amostras moídas por 2 h e 6 h a 600 rpm, comparadas com a curva de liberação de KH₂PO₄.

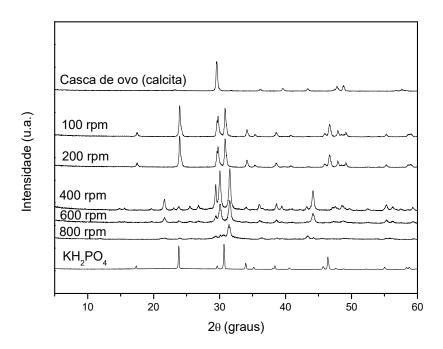
REIVINDICAÇÕES

- 1- OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, **caracterizado** pela reação por moagem em estado sólido de carbonato de cálcio (calcita CaCO₃) e KH₂PO₄ obtendo-se hidrogeno fosfato de cálcio e potássio, fosfato de cálcio e potássio e hidroxiapatita.
- 2 OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela mistura de CaCO₃ e KH₂PO₄ no estado sólido, na proporção entre 2:1 e 1:2, idealmente 1:1 (em massa).
- 3 OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado** pelo tempo de moagem da mistura entre 15 minutos e 24 h, com velocidades de 100 rpm a 800 rpm, utilizando-se um moinho de bolas de alta energia.
- 4 OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo uso de diferentes moinhos como moinho planetário, preferencialmente moinhos de bolas de alta energia e idealmente um micronizador de cizalhamento.
- 5 OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo uso de toda fonte de carbonato de cálcio oriundo de fontes diversas como cascas de ovos, um resíduo da indústria alimentícia ou outros resíduos e materiais que contenham carbonato de cálcio.
- 6 OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO, de acordo com as reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pela obtenção de um material para aplicação direta no solo, como condicionador, sendo fonte de cálcio, potássio e fósforo, macronutrientes essenciais às plantas, sendo na forma de pó, após peletização, dispersão em matriz polimérica ou qualquer outra forma de manufatura do produto.

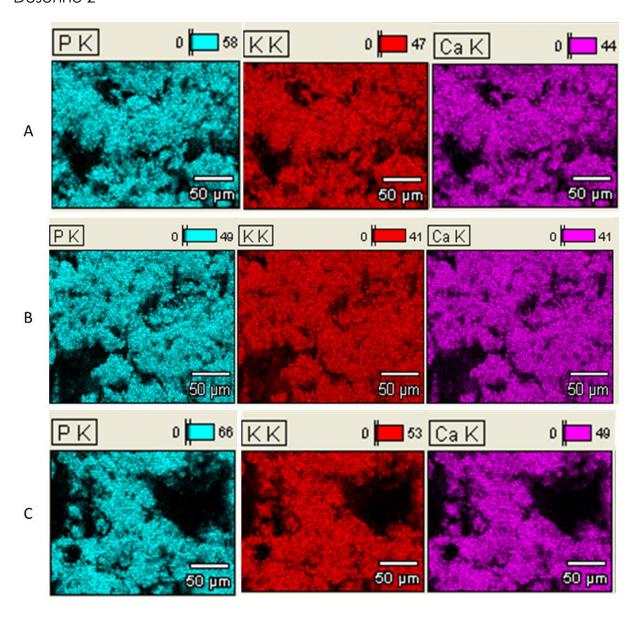
Desenho 1a



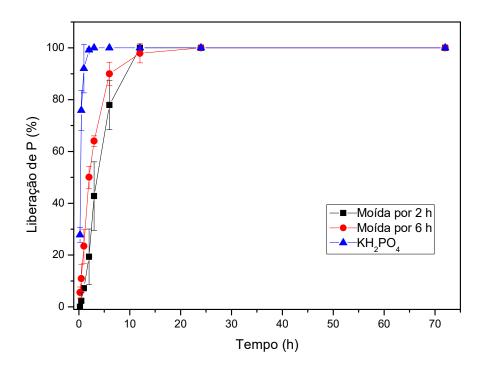
Desenho 1b



Desenho 2



Desenho 3



RESUMO

OBTENÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA A PARTIR DE CASCAS DE OVOS E DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO

A patente apresenta um novo processo para síntese de diferentes fosfatos de cálcio e/ou potássio a partir de qualquer fonte de calcita transformando-o em fertilizantes de liberação controlada. Mais especificamente a síntese de hidrogeno fosfato de cálcio e potássio (K₃CaH(PO₄)₂), fosfato de cálcio e potássio (CaKPO4) e hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃(OH)) por processo de moagem mecanoquímico realizado no estado sólido, em tempos de moagem entre 15 minutos e 24 h e rotações entre 100 rpm e 800 rpm e proporções em massa entre 2:1 e 1:2, idealmente 1:1. Como precursores para as reações utilizou-se um resíduo da indústria alimentícia (casca de ovos) fonte de carbonato de cálcio ou calcita (98%), o que não limita a utilização de outras fontes diversas de carbonato de cálcio, seja na forma de resíduo ou outra, na presença de KH₂PO₄. A mistura de fases sintetizada apresenta diferenças quanto a velocidade de solubilização dos seus componentes químicos fertilizantes, indicando que comparado com o precursor altamente solúvel (KH₂PO₄) e o pouco solúvel (CaCO₃) os produtos apresentam velocidade de solubilização intermediária e controlável, ideal para fornecimento lento e gradual de fertilizantes, aplicável em culturas variadas.