



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30178 B1** (51) Cl. internationale : **C07D 495/04; A61K 31/519; C05G 1/00**
- (43) Date de publication : **02.01.2009**

- 
- (21) N° Dépôt : **31146**
- (22) Date de Dépôt : **25.07.2008**
- (30) Données de Priorité : **29.12.2005 BR PI 0505770-1**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/US2007/086543 05.12.2007**
- (71) Demandeur(s) :
- **EMBRAPA/SEDE, Parque Estação Biológica - PqEB, s/n° Ed. Sede, Caixa Postal 08815, CEP:70770-901 Brasília (BR)**
  - **PETROLEO BRASILEIRO SA. - PETROBRAS, Avenida Republica do Chile 65, CEP:20035-900 Rio de Janeiro (BR)**
- (72) Inventeur(s) : **NOVICKI, Luiz Alberto Medeiros ; VIEIRA, Valmor Neves ; TORII, Waldemar Jiro ; PILLON, Clenio Nailto ; SCIVITTARO, Walkyria Bueno**
- (74) Mandataire : **SABA & CO**

---

(54) Titre : **PROCEDE POUR OBTENIR UN ENGRAIS A LIBERATION PROLONGEE DE PHOSPHORE**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE DES COMPOSÉS REPRÉSENTÉS PAR LES FORMULES IA-D, DANS LESQUELLES X REPRÉSENTE S OU O, MOR REPRÉSENTE UN GROUPE MORPHOLINE ET R3 REPRÉSENTE UN GROUPE HÉTÉROARYLE MONOCYCLIQUE, Y COMPRIS LES STÉRÉO-ISOMÈRES, LES ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES, LES TAUTOMÈRES, LES SOLVATES, LES MÉTABOLITES ET LES SELS PHARMACEUTIQUEMENT ACCEPTABLES DE CES COMPOSÉS, CES COMPOSÉS ÉTANT UTILES POUR MODULER L'ACTIVITÉ DE KINASES LIPIDIQUES COMPRENANT PI3K, ET DANS LE TRAITEMENT DE TROUBLES TELS QUE LE CANCER INDUITS PAR DES KINASES LIPIDIQUES. L'INVENTION CONCERNE DES PROCÉDÉS D'UTILISATION DES COMPOSÉS REPRÉSENTÉS PAR LES FORMULES IA-D POUR LE DIAGNOSTIC IN VITRO, IN SITU ET IN VIVO, LE TRAITEMENT

PROPHYLACTIQUE OU THÉRAPEUTIQUE DE TELS TROUBLES OU D'ÉTATS PATHOLOGIQUES ASSOCIÉS DANS DES CELLULES DE MAMMIFÈRE. [INSÉRER FORMULES IC ET ID]

ABREGE

La présente invention concerne l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore, enrichi avec d'autres macro et micronutriments, lequel peut être produit par pyrolyse de schiste à pyrobitume, en combinaison avec du schiste calcaire et avec des roches phosphatidiques naturelles. L'invention présente un procédé pour obtenir un engrais solide à libération prolongée de phosphore, enrichi en Ca, Mg, S, Si et micronutriments, par une combinaison de pyrolyse d'un schiste à pyrobitume à une température de 450 à 500 °C, et d'addition du schiste calcaire et d'une roche phosphatidique, qui représente une innovation prometteuse par comparaison avec l'état actuel de la technique, et servira certainement à combler un vide en termes de disponibilité des engrais autorisés pour un usage dans des systèmes agro-écologiques.

## PROCEDE POUR OBTENIR UN ENGRAIS A LIBERATION PROLONGEE DE PHOSPHORE

### Domaine de l'invention

La présente invention concerne l'obtention d'engrais solides riches en Ca, Mg, Si, S et P et en macronutriments, pour l'emploi en agriculture, par la combinaison d'un procédé de pyrolyse d'un schiste à pyrobitume (schistes bitumineux) avec des roches carbonatées d'origine sédimentaire marine (schiste calcaire) et des roches phosphatées de faible solubilité (apatites).

### Base de l'invention

Au Brésil, l'importance des engrais dans l'agriculture représente un risque pour la viabilité des systèmes de production agricole. Pour cette raison, de nouvelles voies aux ressources ainsi que de nouvelles ressources doivent être développées.

Dans la production, le recours de la société à des formats technologiques à base agro-écologique dans le but de garantir des disponibilités alimentaires sûres, une protection environnementale ainsi que la quantité et la qualité des denrées représente une tendance parmi les consommateurs au niveau mondial.

D'autre part, des facteurs tels la grande disponibilité des schistes bitumineux et des roches phosphatées de faible solubilité au Brésil et dans d'autres pays importants comme la Chine, le développement du domaine de la production intégrée des fruits et des céréales et du domaine de la production organique, les nouvelles demandes du marché pour de meilleurs produits en quantité et qualité et l'évaluation biologique des aliments pourraient tous constituer une nouvelle cible de l'agriculture brésilienne et paver le chemin à la concurrence et à la viabilité.

Du point de vue agricole, trois facteurs au moins ont restreint la croissance de la production d'aliments, de fibres et de produits consommables bio :

- Des restrictions à l'érection de nouvelles frontières en agriculture, notamment dans les pays de l'hémisphère nord (région tempérée) ;
- Une dégradation de la qualité du sol, en raison d'un modèle d'agriculture fondé sur un mouvement intensif du sol, d'un emploi intensif de produits chimiques synthétiques et/ou solubles, et d'une monoculture ; et
- Une disponibilité limitée des nutriments essentiels à la croissance végétative, notamment le phosphore (P), en raison des coûts élevés et des réserves mondialement finies.

Le phosphore est présent dans les structures génétiques de base (l'ADN et l'ARN) et est impliqué dans la production, le transfert et le stockage de l'énergie (via ATP et NADPH), dans tous les processus biologiques naturels. Chez les plantes, le phosphore P est nécessaire pour la photosynthèse, la respiration, la fonction cellulaire, le transfert génique et la reproduction.

Les sources de phosphore habituellement utilisées dans l'agriculture conventionnelle sont : TSP (superphosphate triple), SSP (superphosphate simple),

MAP (phosphate monoammonique) et DAP (phosphate diammonique), qui sont des sources solubles, mais ne pouvant pas être utilisées pour la production agro-écologique ou organique. Des sources moins solubles sont des alternatives pouvant être utilisées pour la production agro-écologique. Toutefois, elles requièrent un prétraitement, habituellement par des procédés physiques comme un chauffage afin d'augmenter la teneur en phosphore soluble, comme dans le cas des thermophosphates.

Les latosols et les argisols constituent au moins 60% des sols agricoles brésiliens. Ces sols sont vieux et fortement altérés, avec une prédominance en oxydes de fer et d'aluminium et en kaolinite, des minéraux qui contribuent très peu à la fertilité naturelle du sol (capacité d'échange cationique-CEC).

Les oxydes de fer et d'aluminium sont des minéraux à grande surface spécifique et à réactivité superficielle élevée, car ils portent des groupes fonctionnels Fe-OH et/ou Al-OH porteurs d'une charge résiduelle qui varie en fonction du pH du milieu. Par exemple, le point de charge nulle (PZC) des oxydes de Fe et d'Al est au pH 8.5 environ, c'est-à-dire au pH habituellement observé dans les sols brésiliens ( $\text{pH} < 6$ ). Il y a une prédominance de charges résiduelles positives dans la structure minérale, qui peuvent être neutralisées par des anions du type phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), qui sont de préférence absorbés par les plantes en forme ionique. Les liaisons chimiques entre les groupes fonctionnels à la surface des oxydes de fer et d'aluminium et des ions phosphate sont très stables, ce qui explique la haute capacité de fixation, ou l'immobilisation temporaire, du phosphore par les sols, réduisant l'efficacité de l'engrais phosphaté en réduisant la disponibilité du phosphore en solution dans le sol.

Pour les sources solubles de phosphore, une application concentrée le long de la ligne de plantation réduit la surface de phosphore qui réagit éventuellement avec la surface des minéraux argileux, réduit la fixation du phosphore et, par conséquent, augmente l'efficacité agronomique. Toutefois, les sources solubles ne sont pas compatibles avec l'emploi dans la production agro-écologique. Dans ces systèmes, notamment lorsque les "organes des cultures" sont enlevés, le recyclage des nutriments n'est pas toujours suffisant pour maintenir la productivité et la qualité du sol. D'autres sources de phosphore, comme la farine d'os, les thermophosphates et les phosphates naturels, peuvent être utilisées comme alternatives aux sources solubles.

Vu la dynamique du phosphore dans le sol, la rareté des ressources au niveau mondial, la demande élevée de sources non solubles à employer dans la production agro-écologique, la faible réactivité et solubilité des minéraux phosphatés brésiliens, les faibles niveaux de phosphore dans le sol et la carence des plantes en micronutriments dans certaines régions du Brésil, comme le Cerrado, le développement de nouveaux procédés et substances comme sources de phosphore ainsi que de macronutriments et de micronutriments est fondamental pour le développement du domaine de la production agro-écologique, pour la préservation de la qualité de l'environnement et pour une production viable.

Les engrais phosphatés peuvent être classifiés essentiellement en engrais phosphatés obtenus industriellement (sources conventionnelles de phosphore - sources solubles), et ceux destinés à "l'application naturelle" (phosphates naturels).

5 Les engrais industriels sont représentés principalement par les superphosphates (simples et triples), les phosphates ammoniques (le phosphate monoammonique et le phosphate diammonique), les thermophosphates et biosuper, tandis que les phosphates naturels comprennent les phosphates d'origine sédimentaire - les phosphates "mous", et les phosphates d'origine ignée - les phosphates "durs".

10 Les phosphates solubles sont obtenus par traitement des phosphates naturels (les apatites). Dans ce processus, le superphosphate simple est obtenu par un mélange stœchiométrique du  $H_2SO_4$  avec des phosphates naturels. Le superphosphate triple est obtenu en mélangeant le phosphate naturel avec l'acide phosphorique, donnant une concentration élevée de phosphore et une faible  
15 concentration de soufre. Une neutralisation partielle de l'acide phosphorique donne le phosphate monoammonique (MAP) et le phosphate diammonique (DAP).

En plus de ces sources, il existe sur le marché d'autres sources plus solubles, qui diffèrent de celles susmentionnées du fait qu'elles ne sont pas soumises à l'attaque par l'acide sulfurique et phosphorique (thermophosphates et biosuper). Les  
20 thermophosphates sont obtenus par une fusion de roches apatitiques ou phosphoritiques avec des roches magnésiques (la serpentine) et un refroidissement rapide. Biosuper est obtenu en remplaçant l'acide sulfurique, utilisé pour la production du superphosphate simple, par le soufre élémentaire et des bactéries du genre *Thiobacillus*, qui oxydent le soufre en sulfate, produisant l'acidité responsable  
25 de l'acidification des roches phosphatidiques.

Les phosphates naturels sont d'origine ignée ou métamorphique (à très faible réactivité), avec une structure cristalline compacte et une petite surface spécifique, nécessitant un broyage fin. L'autre groupe de phosphates est d'origine sédimentaire, ce qui leur confère une réactivité supérieure, grâce à la présence d'une structure  
30 microcristalline faiblement consolidée avec une grande surface spécifique.

La composition des apatites d'origine ignée n'inclut pas le carbonate ( $CO_3^{2-}$ ). D'autre part, l'apatite d'origine sédimentaire affiche une substitution de  $PO_4^{3-}$  par  $CO_3^{2-}$ . En général, une teneur élevée en carbonate dans l'apatite produit une roche phosphatée à réactivité supérieure. Par exemple, tandis que le rapport  $CO_3/PO_4$  mol  
35 dans le phosphate naturel en Caroline du Nord, aux Etats Unis, est 0.26 (substance réactive), dans le phosphate de Patos de Minas, MG, Brésil (origine sédimentaire mais à faible réactivité) il est dix fois inférieur.

Les phosphates brésiliens les plus abondants sont principalement d'origine ignée (Jacupiranga, Araxá, Tapira, Catalão et Anitópolis), et sont de ce fait à faible  
40 réactivité. Par conséquent, le plus souvent, la libération du phosphore aux plantes après l'application de ces phosphates dans le sol est lente.

Toutefois, dans des situations spécifiques (augmentation progressive du P disponible dans le sol), l'efficacité à court terme de ces sources peut être compensée par leur coût réduit.

5 Une autre possibilité pour l'emploi de phosphates brésiliens à faible réactivité consiste à les soumettre à un traitement thermique afin d'augmenter leur solubilité, occasionnant ainsi un plus grand emploi de la strate brésilienne avec une concentration inférieure de phosphore. Un exemple important est la production de thermophosphate de magnésium en soumettant l'apatite d'Araxá et les roches magnésiques à un traitement thermique à une température de 1500°C avec un  
10 refroidissement rapide afin d'empêcher la recristallisation.

On a fait état qu'il est possible d'enrichir les scories d'acier avec des phosphates naturels, pour donner un engrais phosphaté alcalin semblable aux thermophosphates, ou même pour corriger l'acidité, ledit engrais a une bonne teneur en phosphore. Dans cette étude, l'auteur a conclu que la fusion des phosphates  
15 naturels avec des scories d'acier est techniquement viable et que le mélange fondu de phosphate faiblement réactif (Araxá) avec des scories d'acier selon un rapport 4:6 peut être considéré un engrais phosphaté, et qu'il est également capable de corriger l'acidité du sol. Toutefois, les procédés existants d'enrichissement des sous-produits industriels avec des sources de P emploient des processus impliquant  
20 l'inflammation (calcination) à des températures élevées, qui volatilise plusieurs éléments d'intérêt agricole et qui favorise la minéralisation de nutriments, pouvant être facilement éliminés de l'environnement par des procédés de transport et pouvant nuire à l'environnement.

L'emploi du procédé de pyrolyse à 450°C des schistes à pyrobitume riches en  
25 composés organiques volatiles et en macro et micronutriments, enrichis de roches phosphatées naturelles à faible solubilité et d'une marne dolomitique (schistes calcaires), représente un nouveau procédé qui permet d'obtenir des engrais solides. Ces engrais sont enrichis en nutriments qui sont importants pour la croissance des plantes, et ils sont éventuellement utilisés dans de nouvelles niches du marché agro-  
30 écologique ; ils peuvent également être obtenus à prix réduit en ayant recours à des installations et des procédés industriels préexistants.

La solubilité de l'engrais phosphaté est la caractéristique principale utilisée pour décider quelle source de phosphore appliquer en tant qu'engrais. L'efficacité agronomique des engrais phosphatés est apparentée à la proportion de  $P_2O_5$  soluble  
35 dans l'eau, le citrate d'ammonium neutre ou l'acide citrique, au  $P_2O_5$  total, la source étant considérée soluble lorsque cette proportion est supérieure à 70% (Malavolta, 1989). En termes biologiques, il y a un rapport étroit entre la solubilité dans l'acide citrique et la réponse biologique des cultures. Ceci est apparent du fait que les plantes auxquelles sont appliqués les engrais à base de thermophosphates et de phosphates  
40 solubles affichent une productivité semblable. Le tableau 1, à la fin du rapport, présente les concentrations de  $P_2O_5$  total et de  $P_2O_5$  soluble (comme pourcentage du  $P_2O_5$  total) dans l'eau, l'acide citrique et le citrate d'ammonium neutre, les sources de phosphore traité et de phosphates naturels, la teneur totale et la teneur soluble dans l'acide citrique des sources de phosphore industriellement produites et naturelles.

La sélection d'un engrais comme source de phosphore est directement apparentée à la disponibilité des nutriments dans le sol et ses rapports d'équilibre. Il y a trois formes de phosphore dans le sol qui sont décisives de ses rapports d'équilibre : le phosphore en solution, le phosphore labile et le phosphore non labile. Lorsque les concentrations de phosphore ne suffisent pas à maintenir dans le sol des niveaux qui assurent la croissance des plantes cultivées, il est nécessaire de mettre en œuvre des stratégies pour l'application d'un engrais, qui surmontent l'insuffisance du phosphore en solution et qui maintiennent une source constante pour les plantes. Toutefois, l'application d'engrais phosphatés contenant des quantités suffisantes de l'élément ne garantit pas automatiquement une alimentation adéquate des plantes en nutriments. Ceci est dû en principe aux facteurs suivants :

- a) La source utilisée est très soluble (comme dans le cas de phosphates solubles), et est susceptible d'être "drainée ou fixée" par le sol, réduisant la capacité à alimenter les plantes ;
- b) La libération peut être très lente (comme dans le cas des phosphates naturels) et ne peut pas maintenir les niveaux de nutriments en solution aux concentrations adéquates pour les plantes (phosphore en forme d'engrais).

Avec l'augmentation résultante de la fraction de phosphore labile ("disponible") dans le sol, la quantité de phosphore en solution tendra à augmenter. Néanmoins, si la vitesse d'extraction du phosphore de la solution est supérieure à la vitesse d'alimentation en élément par la fraction labile, la concentration idéale en solution pour la croissance végétale sera menacée à court, moyen ou long terme. Ainsi, la simple application d'engrais contenant du phosphore ne résoudra pas le problème d'insuffisance en nutriments, imposant des dépenses élevées sur la substance sans augmenter de ce fait la productivité des cultures.

La figure 1 ci-dessous montre que, pour les sources de phosphore hydrosoluble, la teneur en P labile tend à diminuer plus facilement avec le temps. En revanche, avec les sources de phosphore qui sont "insolubles" dans l'eau, le P labile tend à augmenter avec le temps.

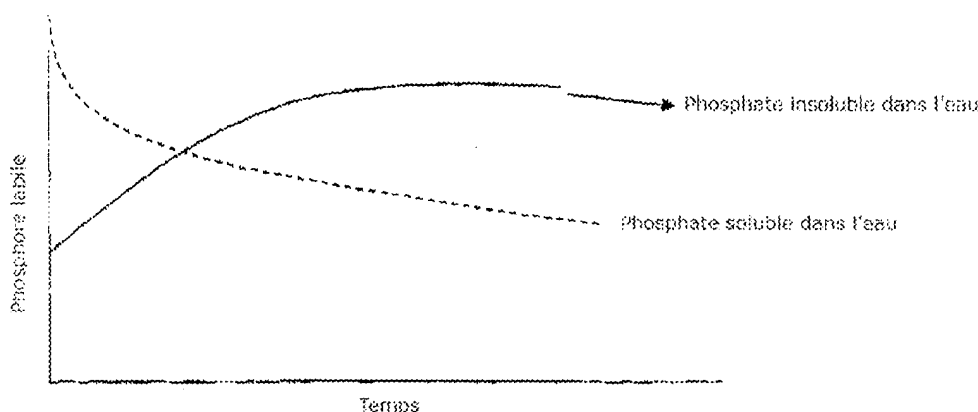


Figure 1 : Distribution temporelle de phosphore labile dans le sol avec les sources solubles et "insolubles"



Ainsi, il est évident qu'en fonction de la concentration initiale du phosphore labile dans le sol, l'application de sources solubles peut résoudre le problème d'alimentation des plantes. D'autre part, le nutriment est sujet à fixation et ("drainage par le sol") tant qu'il est en solution dans le sol.

5 Dans les sources de phosphore "insoluble" dans l'eau, la fraction labile tend à augmenter avec le temps, ce qui contribue à réduire l'immobilisation et la fixation par comparaison aux sources solubles. Toutefois, les quantités nécessaires de phosphore pour une bonne croissance des plantes pourraient être menacées. Sur  
10 quoi, les stratégies d'application d'engrais devraient optimiser l'application d'engrais phosphatés afin de synchroniser les demandes nutritives des cultures avec la libération des nutriments par les sources utilisées.

Les phosphates solubles et les phosphates naturels diffèrent, entre autres, en fonction des conditions d'acidité requise pour la solubilité et de l'acidité produite  
15 durant le procédé de libération d'engrais phosphoreux. Un bas pH favorise la solubilisation des phosphates naturels, tandis que des valeurs proches du neutre favorisent la solubilisation des sources solubles. En ce qui touche à la génération d'acidité, les sources solubles tendent à acidifier la région autour des granulés, tandis que les phosphates naturels tendent à élever le pH autour des particules  
20 d'engrais en raison de leur réaction alcaline, c'est-à-dire en raison de la consommation de protons durant le procédé de solubilisation. Toutefois, le niveau optimal d'acidité pour une source pourrait créer des conditions négatives du sol quant à la disponibilité d'autres nutriments et affecter négativement l'activité microbienne, avec des conséquences négatives directes pour la croissance végétale.

Les sous-produits industriels, notamment ceux riches en éléments nutritifs et  
25 non nutritifs, sont capables d'améliorer la qualité et la productivité biologique du sol quand utilisés d'une manière sûre – après l'analyse des risques pour l'environnement et les aliments ; toutefois, quand mal gérés ou si leur destination finale n'est pas convenable, ils peuvent également représenter une source de dégradation environnementale.

30 La composition chimique des schistes bitumineux non traités, des schistes calcaires et des schistes bitumineux distillés, montrée dans le tableau 2 à la fin du rapport, prévoit un emploi agricole potentiel pour ceux-ci et/ou pour les sous-produits en tant que matières de départ pour la formulation d'engrais solides riches  
35 en Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, S et Si, etc. Toutefois, ces substances ont une faible teneur en éléments nutritifs (N, K et P), qui présuppose l'identification d'un nouveau procédé de production/formulation qui ajoutera ces éléments nutritifs au produit final sans affecter négativement la qualité de l'engrais, notamment en ce qui concerne la possibilité de l'utiliser dans des systèmes agricoles agro-écologiques.

#### **Etat de l'art**

40 Les procédés d'obtention d'engrais solides enrichis en utilisant des matières de départ et/ou des sous-produits industriels sont disponibles dans la littérature. Par exemple, le brevet brésilien PI 9902803-4 divulgue un procédé de préparation d'un engrais à libération prolongée de potassium et d'azote, en utilisant en tant que

matières de départ des résidus miniers de schistes bitumineux, comme le schiste bitumineux et le schiste calcaire non traités, qui sont ajoutés à un sel de potassium, digérés et calcinés à une température comprise entre 500 et 1000°C, pour produire un engrais à libération prolongée de potassium, indiqué pour les sols sableux.

5 Le brevet américain US 3,595, 638 décrit un procédé pour la conversion du coke de pétrole en engrais. D'après le procédé, le coke de pétrole est converti en engrais contenant jusqu'à 12.3% d'azote, par ammoxydation du coke, suivie d'un traitement avec l'acide nitrique et d'une neutralisation avec l'hydroxyde d'ammonium.

10 Le procédé Petrosix<sup>®</sup>, décrit dans les brevets brésiliens PI 7105857-5 et PI 8706596-7, accordés à Petróleo Brasileiro S.A., se rapporte à l'extraction d'hydrocarbures par pyrolyse d'un schiste à pyrobitume, une roche sédimentaire d'origine marine dans Irati Formation, datant de 250 millions d'années.  
15 L'installation industrielle est située dans l'état brésilien de Paraná, dans la municipalité de São Mateus do Sul. La Irati Formation, une marne dolomitique riche en oxyde de calcium et de magnésium sépare deux couches de schiste de différentes épaisseurs. Le procédé Petrosix<sup>®</sup> peut traiter 8500 tonnes par jour de schiste à pyrobitume, qui contient de 8 à 14% de composés organiques. La basse teneur en matière organique extraite de l'intégralité des schistes calcaires miniers  
20 est retournée aux carrières dans les régions minières. D'après leur composition chimique, le schiste bitumineux distillé, le sous-produit principal du procédé Petrosix<sup>®</sup>, et le schiste calcaire sont d'importantes matières de départ très disponibles, dont le coût est réduit, servant à formuler des engrais à libération prolongée de phosphore, enrichis en macro et micronutriments.

25 Un objet de la présente invention consiste à exploiter ces caractéristiques des sous-produits du traitement industriel des schistes bitumineux, afin de produire de nouveaux produits, dans ce cas spécifique des engrais phosphatés à libération prolongée de phosphore, répondant aux demandes du marché.

30 Ainsi, la présente invention présente un procédé pour l'obtention d'un engrais solide à libération prolongée de phosphore, enrichi en Ca, Mg, S, Si et en micronutriments, par une combinaison de pyrolyse d'un schiste à pyrobitume à une température de 450-500°C, avec l'ajout d'un schiste calcaire et d'une roche phosphatidique, qui représente une innovation prometteuse par comparaison à l'art antérieur, et qui servira certainement à combler un vide en termes de disponibilité  
35 des engrais dont l'emploi est autorisé dans les systèmes agro-écologiques, tirant avantage d'une structure existante pour le traitement industriel associé à l'extraction d'huile.

40 Vu les caractéristiques des sources d'engrais phosphoreux et les caractéristiques chimiques, physiques et biologiques des sous-produits provenant du traitement des schistes bitumineux, ces sous-produits pourraient devenir d'importants conditionneurs de la qualité du sol et de l'efficacité d'application des engrais phosphatés, et contribueraient à accroître la disponibilité du calcium, du magnésium, du silicium, du soufre et des micronutriments pour les plantes.

Ces avantages ainsi que d'autres deviendront évidents à partir de la description détaillée de la présente invention.

### Résumé de l'invention

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore, enrichi avec d'autres macro et micronutriments, qui peut être produit par pyrolyse du schiste à pyrobitume, en combinaison avec du schiste calcaire et des roches phosphatidiques naturelles.

Après l'exploitation du schiste à pyrobitume, du schiste calcaire et des roches phosphatidiques naturelles, la substance est transportée et séparée d'après la taille granulométrique, retenant les particules dont le diamètre est compris dans la marge de 6 à 300 mm. Les formulations d'engrais sont préparées en changeant les proportions de chacune des matières de départ du mélange alimentant la cornue. Les roches pyrolysées sont refroidies et broyées, en ajoutant un agent d'agglomération, du soufre et des micronutriments pour compléter la formulation souhaitée. Le produit est ensuite granulé, séché et stocké.

### Description détaillée de l'invention

La présente invention représente une stratégie pour la formulation d'un engrais solide à libération prolongée de phosphore, enrichi en macro et micronutriments importants pour la productivité biologique des cultures, qui peut également être utilisé dans les domaines de la production agro-écologique. Par la pyrolyse de roches d'origine sédimentaire et métamorphique, on obtient une formulation qui est enrichie en phosphore, due à la pyrolyse des roches phosphatées, alimentées dans la cornue avec le schiste à pyrobitume.

D'où, le procédé de la présente invention emploie le procédé à cornue du schiste bitumineux appliqué déjà à Petrobás, à l'unité de commercialisation et de traitement du schiste bitumineux, conférant une valeur agricole (comme engrais) au schiste bitumineux distillé, en ajoutant des roches phosphatidiques à la matière de départ utilisée dans le procédé. Ceci donne des engrais à base de schiste bitumineux enrichis en roches naturelles riches en phosphore qui, avec les produits chimiques présents dans le schiste bitumineux et les composés soufrés, offrent une biodisponibilité supérieure du phosphore pour les plantes, avec des taux améliorés d'absorption.

Fondamentalement, le procédé comprend les étapes suivantes :

- Une exploitation à ciel ouvert du schiste à pyrobitume, du schiste calcaire et des roches phosphatidiques naturelles ;
- Le transport des matières de départ dans un camion-benne à l'unité de concassage, et la rétention des tailles granulométriques dont le diamètre est compris dans la marge de 6 à 300 mm ;
- La préparation à froid de mélanges de schiste à pyrobitume, de schiste calcaire et de roches phosphatidiques, en proportions différentes, entre 0 et 100% en masse des composants de la charge d'alimentation, afin d'obtenir des engrais solides de différentes compositions ;

- 5 - Le transport du mélange, au moyen d'une courroie transporteuse, et son déchargement dans la partie supérieure de l'unité à cornue, maintenant un débit descendant de 64 tonnes/heure approximativement, et injectant un gaz inerte, obtenu du procédé de pyrolyse, perpendiculaire au débit descendant des roches, à une température de 450 à 500°C ;
- 10 - Un refroidissement de la masse de roche pyrolysée à 130-150°C, en passant les roches distillées à travers un joint hydraulique constitué par l'eau structurale des roches, qui est vaporisée durant le procédé de pyrolyse, refroidie de l'extérieur et réacheminée vers la cornue ;
- 15 - Le broyage de la matière résultante après la pyrolyse et le refroidissement, l'ajout à cette dernière d'un agent d'agglomération, de l'eau, du soufre et des micronutriments, pour produire les formulations souhaitées ;
- 20 - Le passage de la matière broyée dans un mélangeur, suivi d'un granulateur, d'où les granulés sélectionnés sont transportés par la courroie transporteuse à l'unité de séchage pour conférer de la consistance aux granulés d'engrais ;
- 25 - Un stockage temporaire des granulés d'engrais dans des silos appropriés, suivi d'un ensachage ou d'une vente en vrac.

20 Le grand avantage de la présente invention est qu'elle représente une stratégie pour la formulation d'un engrais solide à libération prolongée de phosphore, enrichi en macro et micronutriments importants pour la productivité biologique des cultures, lequel peut également être utilisé dans les domaines de la production agro-écologique, par pyrolyse de roches d'origine sédimentaire et  
25 métamorphique, pour produire une formulation enrichie en phosphore en raison de la pyrolyse de roches phosphatées ajoutées au procédé avec le schiste à pyrobitume.

30 Un autre avantage est que le procédé de la présente invention a recours à la structure de traitement existant déjà à Petrobrás, avec l'objectif principal qui consiste à conférer une valeur agricole (comme engrais) au schiste bitumineux distillé, en ajoutant des roches phosphatidiques à la matière de départ utilisée dans le procédé, afin d'obtenir un engrais à base d'un schiste bitumineux enrichi en roches naturelles riches en phosphore qui, dans un environnement oxydant naturel,  
35 dû aux composés chimiques présents dans le schiste bitumineux, comme les composés soufrés, présente une meilleure biodisponibilité du phosphore pour les plantes par comparaison à l'emploi de ces roches phosphatidiques naturelles toutes seules.

40 Le tableau 3 à la fin du rapport montre le pourcentage de distribution en masse des matières de départ employées pour obtenir des engrais solides de différentes compositions. Les formulations préparées contiennent 0, 16.5, 25, 33.33, 50, 66.66 et 100% de chaque composant de la matière de départ, respectivement, chargée dans la cornue.

Tableau 1

Concentrations de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total et de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soluble (comme pourcentage du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total) dans l'eau, l'acide citrique et le citrate d'ammonium neutre, des sources de phosphore traité et de phosphates naturels.

Source	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	Pourcentage de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total soluble dans :		
		l'eau	le citrate	l'acide citrique
		%		
Sources traitées				
Superphosphate simple	20	85	90	90
Superphosphate triple	46	85	96	96
Phosphate monoammonique (MAP)	50	94	100	100
Phosphate diammonique (DAP)	44	91	100	100
Thermophosphate	19	0	68	84
Phosphates naturels				
Phosphorites <sup>1</sup>				
Hyperphosphate (Gafsa), Tunisie	30	0	23	43
Phosphate Caroline du Nord, USA <sup>1</sup>	30			17
Phosphate Floride, USA <sup>1</sup>	33.7	0	0	8
Phosphate d'Arad, Israël	33		18	32
Olinda, Brésil	18	0	17	33
Apatites				
Alvorada (Brésil)	33	0	6	18
Araxá (Brésil)	30	0	10	20
Catalão (Brésil)	37	0	1	7
Pato de Minas (Brésil)	23	0	4	17
Tapira (Brésil)	37	0	5	7
Jacupiranga (Brésil)	33			6

5 <sup>1</sup> Le terme phosphorite est fréquemment utilisé pour les phosphates naturels d'origine sédimentaire et, par conséquent, à réactivité supérieure.

10

15

Tableau 2

Composition chimique du schiste bitumineux non traité, du schiste calcaire et du schiste bitumineux distillé sans réacheminement au cours du procédé de pyrolyse.

Paramètre	Schiste bitumineux non traité	Schiste calcaire	Schiste bitumineux distillé
Li, mg/kg	25.80	13.47	11.79
Ba, mg/kg	228.14	130.44	406.83
B, mg/kg	7.53	<0.05	4.66
Na, %	0.41	0.17	0.30
Mg, %	0.68	6.73	1.03
Al, %	4.32	2.71	5.37
Si, %	23.81	15.68	28.46
P, mg/kg	308.60	407.06	649.96
K, %	0.42	0.23	0.48
Ca, %	0.44	10.88	2.29
Ti, mg/kg	0.23	0.12	0.26
V, mg/kg	102.45	212.14	104.77
Cr, mg/kg	11.73	2.61	9.37
Mn, mg/kg	58.34	1014.24	304.45
Fe, %	7.22	3.14	4.80
Co, mg/kg	22.59	8.80	16.75
Ni, mg/kg	3.82	<0.003	5.73
Cu, mg/kg	51.20	26.09	73.06
Zn, mg/kg	75.34	17.78	89.35
As, mg/kg	<0.03	<0.03	<0.03
Se, mg/kg	<0.02	<0.02	<0.02
Mo, mg/kg	<0.03	<0.03	<0.03
Ag, mg/kg	158.55	25.53	69.06
Sn, mg/kg	457.87	297.99	224.01
Te, mg/kg	<0.02	<0.02	<0.02

5

10

15

Tableau 3

Pourcentage de distribution en masse des matières de départ employées afin d'obtenir des engrais solides de compositions différentes.

Matière de départ	Schiste bitumineux non traité (%)	Schiste calcaire (%)	Roche phosphatidique (%)
E1	100	0	0
E2	0	100	0
E3	0	0	100
E4	75	25	0
E5	50	50	0
E6	25	75	0
E7	75	0	25
E8	50	0	50
E9	25	0	75
E10	33.33	33.33	33.33
E11	66.66	16.5	16.5
E12	16.5	66.66	16.5
E13	16.5	16.5	66.66

5

10

15

20

## REVENDEICATIONS

1. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore qui se caractérise par le fait que ledit engrais est obtenu par pyrolyse d'un schiste à pyrobitume en combinaison avec des roches carbonatées d'origine sédimentaire marine et des roches phosphatées à faible solubilité.
2. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore conformément à la revendication (1), qui se caractérise par le fait que la roche carbonatée est un schiste calcaire.
3. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore conformément à la revendication (1), qui se caractérise par le fait que la roche phosphatidique est l'apatite.
4. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore conformément à la revendication (1), qui se caractérise par le fait que ledit procédé comprend les étapes suivantes :
  - Une exploitation à ciel ouvert d'un schiste à pyrobitume, d'un schiste calcaire et de roches phosphatidiques naturelles ;
  - Le transport des matières de départ dans un camion-benne à l'unité de concassage, et la rétention des tailles granulométriques dont le diamètre est compris dans la marge de 6 à 300 mm ;
  - La préparation à froid de mélanges de schiste à pyrobitume, de schiste calcaire et de roches phosphatidiques, en différentes proportions, entre 0 et 100% en masse des composants de la charge d'alimentation, afin d'obtenir des engrais solides de différentes compositions ;
  - Le transport du mélange, au moyen d'une courroie transporteuse, et son déchargement dans la partie supérieure de l'unité à cornue, maintenant un débit descendant de 64 tonnes/heure approximativement, et injectant un gaz inerte, obtenu du procédé de pyrolyse, perpendiculaire au débit descendant des roches, à une température de 450 à 500°C ;
  - Un refroidissement de la masse de roche pyrolysée à 130-150°C, en passant les roches distillées à travers un joint hydraulique constitué par l'eau structurale des roches, qui est vaporisée durant le procédé de pyrolyse, refroidie de l'extérieur et réacheminée vers la cornue ;
  - Le broyage de la matière résultante après la pyrolyse et le refroidissement, l'ajout à cette dernière d'un agent d'agglomération, de l'eau, du soufre et des micronutriments, pour produire les formulations souhaitées ;
  - Le passage de la matière broyée dans un mélangeur, suivi d'un granulateur, d'où les granulés sélectionnés sont transportés par la courroie transporteuse à l'unité de séchage pour conférer de la consistance aux granulés d'engrais ;
  - Un stockage temporaire des granulés d'engrais dans des silos appropriés, suivi d'un ensachage ou d'une vente en vrac.
5. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore conformément à la revendication (1), qui se caractérise par le fait



qu'il permet la préparation de formulations contenant des proportions variant de 0 à 100% de chaque composant de matière de départ chargée dans la cornue.

- 5 6. Un procédé pour l'obtention d'un engrais à libération prolongée de phosphore conformément à la revendication (1), qui se caractérise par le fait qu'il produit une formulation d'un engrais à libération prolongée de phosphore, enrichi en micro et macronutriments.