



ESTUDO SOBRE A OBTENÇÃO DE UM FERTILIZANTE ORGANOMINERAL DE LIBERAÇÃO LENTA SUBMETIDO A TRATAMENTO TÉRMICO

CAROLINA R. GONÇALVES^{1*}, KÁSSIA G. SANTOS², MARCOS A.S. BARROZO¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

*e-mail: carolina.ribeiro@ufu.br

²Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Faculdade de Engenharia Química

RESUMO – O crescente aumento da população mundial faz com que haja uma grande preocupação com a oferta atual de alimentos para alimentar esta população. Para isso, faz-se necessária a busca por fertilizantes mais eficientes que os convencionais, utilizando-se fontes renováveis e buscando redução de impactos ambientais. Os fertilizantes organominerais e de liberação lenta apresentam diversas vantagens. Dentre elas, está a menor perda de nutrientes disponibilizados para as plantas em comparação com fertilizantes minerais convencionais. Diante disto, este trabalho teve como objetivo produzir um fertilizante organomineral peletizado de liberação lenta via operação de extrusão, o qual foi submetido a um tratamento térmico de pirólise com quantidade limitada de oxigênio. Este fertilizante foi formulado com: Super Fosfato Triplo (TSP), biomassa advinda de fraldas fora de especificação e melaço de cana-de-açúcar. Para isto foi realizado um planejamento experimental com o intuito de estudar o efeito das variáveis: tempo e temperatura de tratamento térmico nas características físicas dos *pellets* (dureza) e na liberação de nutrientes em água. Os resultados mostraram que foi produzido um fertilizante de liberação lenta segundo critério de Trenkel (2010).

Notações: TSP = Super Fosfato triplo, MCA= melaço de cana-de-açúcar, TT = tratamento térmico, PCC = planejamento composto central, CTC = capacidade de troca catiônica, MAPA = Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento.

INTRODUÇÃO

Em estimativa feita pela ONU verificou-se que 17% de todo o alimento disponível aos consumidores no ano de 2019, cerca de 931 milhões de toneladas de alimentos foram desperdiçados indo diretamente para o lixo de residências, restaurantes, varejos e outros (FAO, 2021).

No ano de 2020, estimou-se que 768 milhões de pessoas, equivalente a 9,9% da população mundial, estavam passando fome. Este número representa um aumento de 118 milhões em comparação com o ano de 2019 e 153 milhões em comparação com 2015 (FAO,

IFAD, UNICEF, WFP & WHO, 2020 apud FAO, 2021, p. 1).

As fontes de fósforo utilizadas para produção de fertilizantes são finitas e possuem distribuição heterogênea no planeta terra. Somado a isto, tem-se a baixa fertilidade dos solos brasileiro, a qual está associada a deficiência de fósforo (Oliveira *et al.*, 2021), e a absorção ineficiente de fósforo pelas plantas por meio das fontes minerais convencionais. Diante disto, faz-se necessária a busca incessante por novas fontes de fósforo que possuam maiores eficiências, com menores impactos ao meio ambiente e com capacidade para, juntamente com as fontes existentes atualmente, serem utilizadas para produção de alimentos para a crescente população mundial.

Comparados aos fertilizantes minerais, os fertilizantes organominerais apresentam maior aproveitamento de nutrientes NPK, além dos benefícios gerados no solo pela incorporação de matéria-orgânica ao fertilizante.

A alta geração de resíduos orgânicos no Brasil, o coloca em posição de destaque com alto potencial de produção de fertilizantes orgânicos e organominerais (Sá *et al.*, 2017; Corrêa *et al.*, 2018 *apud* Abisolo, 2021, p. 62).

Os fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada possuem diversas vantagens, as quais compreendem: redução de toxicidade em função de sua solubilização gradual, diminuição da frequência de adubação uma vez que o fertilizante disponibilizará seus nutrientes de forma gradual e a utilização de tecnologias de gerenciamento mais avançadas, como o plantio direto.

O estudo da produção de fertilizantes organominerais com diferentes fontes orgânicas, bem como da produção de fertilizantes de liberação controlada por meio da utilização de uma matrix orgânica e por meio de processos de tratamento térmico, caracterizam-se como meios de obtenção de fontes alternativas de fósforo. Tais alternativas estão alinhadas com a utilização de recursos renováveis, com a obtenção de fertilizantes mais eficientes, com a redução de impactos ambientais, contribuindo, portanto, para auxiliar na produção de alimentos para a crescente população mundial.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo produzir um fertilizante organomineral peletizado de liberação lenta utilizando-se a operação de extrusão, pirólise como tratamento térmico (TT) e as matérias-primas: melação de cana-de-açúcar, superfosfato triplo (TSP) e biomassa, advinda de fraldas fora de especificação. Para isto foi realizado um planejamento compostos central (PCC) para avaliar o efeito do tempo e da temperatura sobre a resistência à compressão diametral/dureza dos *pellets* e liberação de nutrientes em água. Este trabalho é complementar ao “DESENVOLVIMENTO DE UM FERTILIZANTE ORGANOMINERAL COM BIOMASSA DE FRALDAS FORA DE ESPECIFICAÇÃO”, desenvolvido pelos mesmos autores e também apresentado neste Congresso.

MATERIAL E MÉTODOS

Biomassa

A biomassa utilizada como matéria-prima neste trabalho foi o núcleo de fraldas fora de especificação, doada pela empresa CCM Indústria e Comércio, localizada em Uberaba – MG. Este material foi utilizado, para compor a parte orgânica do fertilizante. Para isto as bordas das fraldas foram recortadas, toda a superfície externa foi descartada para se ter acesso ao núcleo, composto por fibra de celulose e SAP (polímero superabsorvente que, neste caso, trata-se do poliácrlato de sódio). O núcleo das fraldas, foi então desfibrilado utilizando-se um moinho de facas tipo Willye, modelo Star FT 50 do fornecedor Fortinox.

Super Fosfato Triplo (TSP)

O TSP granulado, utilizado para compor a parte mineral do fertilizante, foi proveniente da empresa Paranaíba Fertilizantes, localizada em Uberlândia – MG. O fertilizante granulado foi moído a seco em um liquidificador, peneirado em malha com abertura de 50 mesh e foi utilizado apenas o peneirado.

Melação de cana-de-açúcar (MCA)

O melação de cana-de-açúcar líquido foi utilizado como ligante na composição dos *pellets*. Este material foi adquirido por meio de doação realizada pela Usina Nardini, localizada no município de Vista Alegre do Alto, no estado de São Paulo.

Produção dos *pellets* de fertilizantes

Os *pellets* de fertilizantes foram produzidos por meio de extrusão manual, utilizando-se um molde pertencente a um moedor de alimentos, modelo: Power Food do fornecedor Lenoxx, contendo espessura=0,4 cm e 30 orifícios com diâmetro D=0,5 cm.

Para produção dos *pellets* TSP, MCA e água foram inseridos dentro de um béquer de vidro de 250 ml e misturados manualmente durante dois minutos, utilizando-se uma espátula de metal. Em seguida, a biomassa (núcleo das fraldas fora de especificação) foi inserida nesta mistura e, com a espátula, homogeneizou-se as matérias-primas misturando-as e pressionando-as contra a parede do béquer durante quatro minutos para,

dessa forma, obter uma massa úmida homogênea para a extrusão. Então, a massa úmida foi forçada manualmente contra os orifícios do molde, que permaneceu na horizontal. Em seguida, após retirado o excesso de massa úmida com uma espátula, uma pipeta de plástico contendo uma das extremidades com diâmetro um pouco menor que o diâmetro do molde foi utilizada para empurrar suavemente os *pellets* para fora do molde. Todo este processo, desde a preparação da massa úmida até a obtenção dos *pellets*, foi realizado gradualmente para cada experimento, ou seja, foi realizado um experimento por vez.

Os *pellets* permaneceram secando em temperatura ambiente por 20 minutos dentro de uma placa de petri e, posteriormente, cada amostra foi inserida em um pote individual com tampa rosqueada e identificada com data e o número do experimento. No dia posterior à produção, os *pellets* foram submetidos a uma secagem branda em estufa com circulação de ar por 24 h a 60 °C, com o intuito de igualar às condições de umidade dos fertilizantes. Em seguida, os *pellets* foram fotografados e inseridos de volta em seus respectivos potes.

Tratamento térmico dos *pellets*

Para a realização do tratamento térmico foram pesados, em balança analítica, 15 *pellets* para cada condição do PCC, anotado-se o valor registrado e, em seguida, os *pellets* foram colocados dentro de um cadinho de porcelana de 330 ml com tampa e devidamente identificados. Ligou-se então a mufla para atingir a temperatura desejada e, assim que atingida, o cadinho contendo o *pellet* e a tampa sobre ele foi inserido dentro da mufla. Simultaneamente, iniciou-se a medida do tempo de acordo com o planejamento experimental. Após este tempo, o cadinho foi retirado da mufla e inserido dentro de uma estufa, a qual estava desligada, até que o mesmo resfriasse. Em seguida, este cadinho foi colocado em um dessecador por cerca de 10 minutos. Posteriormente, os *pellets* de dentro do cadinho foram transferidos para uma placa de petri, pesados na mesma balança analítica e inseridos dentro de um saco plástico com fechamento tipo *ziplock*, devidamente identificado e contendo 2 g de sílica gel granulada.

Planejamento experimental do TT dos *pellets*

O TT foi realizado com o intuito de aumentar o tempo de liberação de nutrientes em água para o fertilizante desenvolvido no trabalho: “DESENVOLVIMENTO DE UM FERTILIZANTE ORGANOMINERAL COM BIOMASSA DE FRALDAS FORA DE ESPECIFICAÇÃO”, realizado pelos mesmos autores.

Então, foi proposto um tratamento térmico por meio de um planejamento composto central com duas réplicas no ponto central, para o *pellet* contendo a seguinte composição: 10% MCA e 10% razão entre TSP/biomassa (experimento 3 do PCC 02, do trabalho citado anteriormente). Neste planejamento foram verificados os efeitos de dois fatores relacionados à qualidade e ao tempo de liberação dos nutrientes dos *pellets* em água: o tempo (t) e a temperatura (T) de tratamento térmico, conforme Tabela 1.

Tabela 1: PCC com diferentes condições dos fatores: tempo (t [min] = X_1) e temperatura (T [°C] = X_2).

Experimento	t [min] (X_1)	T [°C] (X_2)
1	15 (-1)	300 (-1)
2	15 (-1)	500 (+1)
3	75 (+1)	300 (-1)
4	75 (+1)	500 (+1)
5	2,57 (-1,41)	400 (0)
6	87,43 (+1,41)	400 (0)
7	45 (0)	258,58 (-1,41)
8	45 (0)	541,42 (+1,41)
9	45 (0)	400 (0)
10	45 (0)	400 (0)

Ensaio de resistência à compressão diametral/dureza

Os ensaios de resistência à compressão diametral têm como objetivo mensurar a resistência física dos *pellets* quando submetidos a deformação ou fratura sob pressão. Para isto utilizou-se um durômetro, modelo: HDC-50CP do fornecedor DuroControl, e foram medidos dez *pellets* de cada experimento, conforme adaptação de IFDC S-115 (IFDC, 1986). A compressão dos *pellets* era realizada até ser observada a primeira fratura/rachadura da estrutura dos mesmos.

Ensaio de liberação de nutrientes em água

Os ensaios de liberação de nutrientes dos *pellets* em água foram realizados por meio de um método adaptado de Pereira (2014). Este método é realizado de forma que a liberação ocorra apenas pela difusão dos nutrientes do fertilizante, para o seio do fluido, que permanece sob agitação magnética padronizada.

Dessa forma, inicialmente, um béquer de plástico de 1 L foi preenchido com 500 ml de água destilada e colocado em uma mesa de agitação magnética. O béquer foi posicionado com bico virado para o lado esquerdo e a barra magnética utilizada, com cerca de 2 cm de comprimento, foi posicionada também neste lado e mantida em agitação constante. Em seguida, foi inserida uma sonda para medição de condutividade em função do tempo, dentro do béquer e no lado direito do mesmo. Esta sonda, do fornecedor Vernier, estava acoplada a um computador para medição contínua de condutividade por meio do *software Logger Lite* e foi mantida sempre no mesmo local, com a ajuda de um suporte de plataforma com garra. As medições de condutividade foram realizadas continuamente por no mínimo 24 h e posteriormente o béquer era mantido em agitação e a sonda era retirada de dentro dele para utilização no experimento seguinte. Este experimento era então monitorado ao longo do tempo por meio da medição de condutividade entre o término de um teste e o início de outro até liberação constante de nutrientes. Esta condutividade é denominada condutividade final, ou seja, quando todo o fertilizante foi liberado. Atingida então esta condição de liberação constante de nutrientes o *pellet* era fragmentado, com a ajuda de um bastão de vidro, para garantir que todos os nutrientes fossem liberados.

Por meio dos resultados de condutividade com o tempo, foi possível determinar a condutividade padrão (C) que se trata da diferença entre a condutividade registrada no tempo *i* (C_i) e a condutividade inicial da água destilada (C_0), expressa pela Equação (1).

$$C = C_i - C_0 \quad (1)$$

A razão de liberação de nutrientes no tempo *i* (X) foi então calculada pela Equação (2).

$$X = \frac{C}{C_\infty} \quad (2)$$

Em que C_∞ é a condutividade total ao final da liberação.

Na Figura 1 é possível observar uma imagem da vista superior de um dos ensaios de liberação de nutrientes em água para o *pellet*. Nela é mostrada a posição dos elementos utilizados: cadinho de porcelana, barra magnética, sonda para medição de condutividade e do próprio *pellet*.

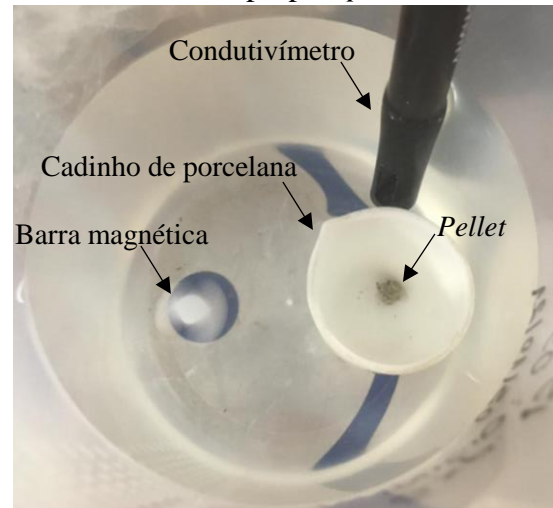


Figura 1: Vista superior do ensaio de liberação de nutrientes em água.

Ensaio de liberação de nutrientes em água

Neste trabalho foram utilizados dois modelos cinéticos para estudo da cinética de liberação de nutrientes em água: o modelo de Weibull e o modelo de Korsmeyer-Peppas, representados pelas Equações (3) e (4), respectivamente.

$$X = \frac{C_i}{C_\infty} = \frac{M_i}{M_\infty} = 1 - \exp(-A \cdot t^b) \quad (3)$$

$$X = \frac{C_i}{C_\infty} = \frac{M_i}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad (4)$$

Em que:

C_i = concentração de fertilizante liberada no tempo *i*;

M_i = massa de fertilizante liberada no tempo *i*;

C_∞ = concentração de fertilizante liberada em um tempo *t* e em equilíbrio;

M_∞ = massa de fertilizante liberada em um tempo *t* e em equilíbrio;

A = parâmetro de escala;

t = tempo;

b = parâmetro que caracteriza a curva de liberação;

k = constante característica do sistema;

n = expoente de difusão característico do mecanismo de liberação.

O modelo cinético de Weibull expressa a fração liberada de fertilizantes (X) em água no tempo (t), em que o parâmetro “A” define o tempo de escala do processo. O valor do parâmetro b caracteriza a curva de liberação como sendo: exponencial (b=1) a qual está associada ao caso I da difusão; sigmóide com curva ascendente seguida por um ponto de retorno (b >1) a qual está associada ao caso II da difusão ou parabólica (b < 1) (Marques, 2011).

Já o modelo cinético de Korsmeyer-Peppas trata-se de um modelo semi-empírico que relaciona a fração de fertilizante liberado (X) com o tempo (t) (Marques, 2011). Neste modelo “k” é uma constante que incorpora características geométricas e estruturais do material e n é o expoente de liberação, o qual indica o tipo de mecanismo que ocorre (Siepmann & Peppas, 2000). Sendo o material um cilindro: quando n = 0,45, o tipo de mecanismo que ocorre é a difusão Fickiana; se n = 0,45 - 0,89 ocorre transporte anômalo, caracterizado por incorporar os fenômenos de difusão e relaxamento da matriz; e para n = 0,89 o mecanismo de liberação ocorre por relaxamento da estrutura do material (Siepmann & Peppas, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ensaio de compressão diametral

A influência dos fatores estudados neste planejamento: tempo (t[min]= X_1) e temperatura (T[$^{\circ}\text{C}$] = X_2) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Figura 2.

Observa-se que todos os valores de resistência a compressão diametral foram superiores aos resultados do *pellet* contendo a mesma composição, porém sem tratamento térmico (3,369 Kgf/cm^2), bem como ao do TSP grão (3,608 Kgf/cm^2), mostrando que a temperatura pode gerar um fortalecimento das ligações entre as matérias-primas.

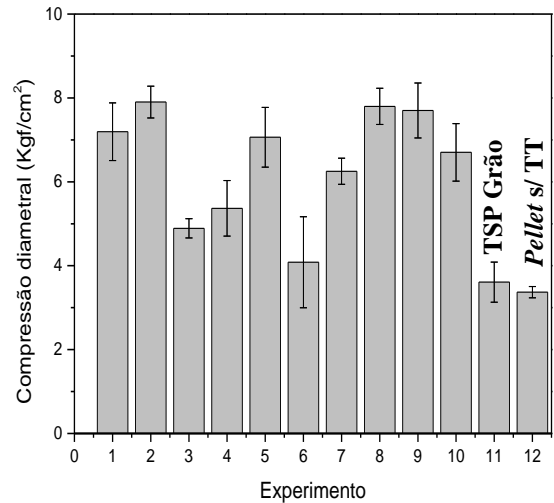


Figura 2: Resistência a compressão diametral dos experimentos submetidos a TT (Tabela 1).

A análise dos efeitos dos fatores tempo (t[min]= X_1) e temperatura (T[$^{\circ}\text{C}$] = X_2) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Tabela 2 e Figura 3. As codificações dos fatores avaliados neste estudo são expressas pelas Equações: (5) e (6).

$$X_1 = (t - 45 \text{ min}) / 30 \text{ min} \quad (5)$$

$$X_2 = (T - 400^{\circ}\text{C}) / 100^{\circ}\text{C} \quad (6)$$

Nota-se que os fatores estatisticamente significantes, considerando-se $p < 0,10$, foram os termos lineares das variáveis X_1 e X_2 e o termo quadrático da variável X_1 .

O aumento do tempo (X_1) apresenta efeito de redução da resistência a compressão diametral dos *pellets* e acredita-se que isto ocorra devido a fragilidade das ligações entre as matérias-primas.

Tabela 2: PCC com diferentes condições dos fatores: tempo (t [min] = X_1) e temperatura (T [°C] = X_2).

Resposta	Fator	Efeito	Erro padrão	p-level
Compressão diametral ($R^2 = 0,954$)	Intersecção	7,112	0,160	0,000
	X_1	-2,263	0,245	0,000
	X_2	0,843	0,245	0,014
	X_1^2	-1,542	0,292	0,002

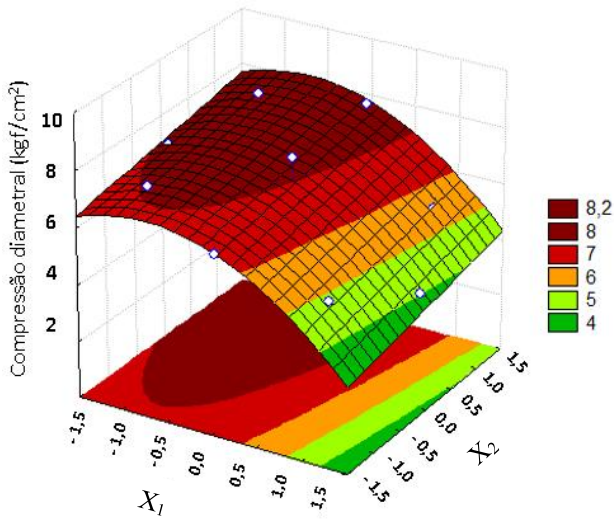


Figura 3: Superfície de resposta para a influência dos fatores X_1 e X_2 na resistência a compressão diametral.

O aumento da temperatura tem efeito contrário ao do tempo, contribuindo para o aumento da resistência a compressão diametral, o que pode estar associado a modificação da estrutura física do *pellet*.

Ensaio de liberação de nutrientes em água e sua cinética

A razão de liberação de nutrientes em água dos experimentos deste PCC pode ser visualizada nas Figuras 4, 5 e 6, nas quais é mostrada a fração de liberação (X) em 1600 h.

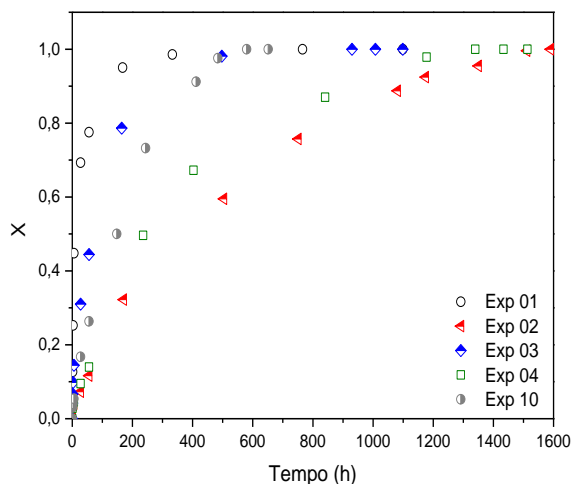


Figura 4: Ensaio de liberação em água para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 10.

Observa-se que as taxas de liberação dos nutrientes dos *pellets* submetidos ao TT foram bem lentas. Além disso, os tempos para que esta taxa permanecesse constante foram bem diferentes entre os experimentos. Para o *pellet* do experimento 5 obteve-se uma taxa de liberação de nutrientes mais rápida em relação aos demais, a qual atingiu uma taxa constante em cerca de 12 horas. Tal fato pode ser

explicado pelo curto tempo de TT (2,57 min) ao qual o *pellet* foi submetido. Em seguida, o *pellet* do experimento 1 foi o que apresentou taxa de liberação de nutrientes mais rápida, provavelmente devido à baixa temperatura de TT (300°C), a qual atingiu taxa constante por volta de 300 h de ensaio.

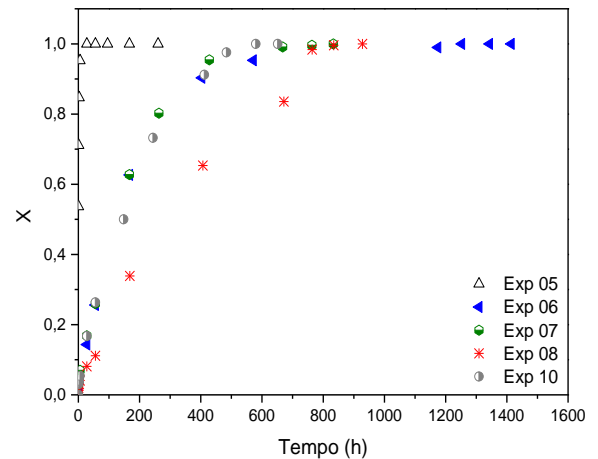


Figura 5: Ensaio de liberação em água para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 10.

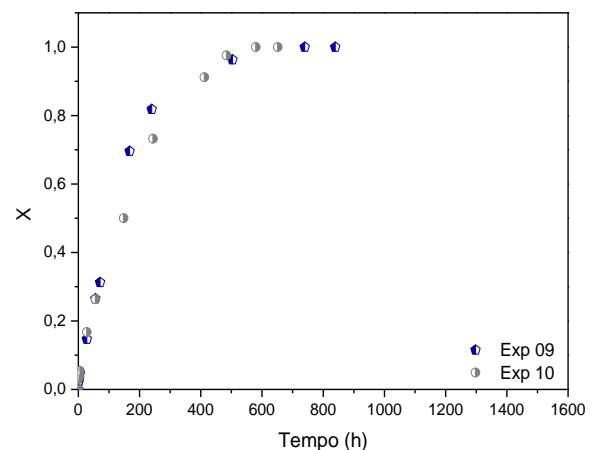


Figura 6 Ensaio de liberação em água para os experimentos 9 e 10.

Os *pellets* dos Experimentos 2, 4 e 8, os quais foram submetidos as maiores temperaturas de TT, apresentaram comportamento de liberação semelhante e mais lento que os demais. Tal fato demonstra o potencial do tratamento térmico para produção de fertilizantes de liberação lenta, o que corrobora com trabalhos encontrados na literatura dos autores: Gwenzi *et al.*, (2017), Pogorzelski *et al.*, (2020), Barbosa (2020), Li *et al.*, (2020), Lustosa Filho *et al.*, (2017), Mattioli (2020), Zhao *et al.* (2016), Faria (2020), Kim, Hensley e Labbé (2014) e Wen *et al.* (2017).

O *pellet* do Experimento 2 apresentou taxa de liberação constante apenas próximo de 1500 h de ensaio, se caracterizando como sendo o mais lento. Já o *pellet* do Experimento 4 atingiu taxa de liberação constante próxima a 1400 h de ensaio, enquanto que para o *pellet* do Experimento 8, esta taxa foi atingida com cerca de 800 h de teste. Os *pellets* do restante dos experimentos (3, 6, 7, 9, 10) apresentaram comportamento de liberação de nutrientes semelhante e dentro da faixa entre as liberações dos experimentos mais rápidos e mais lentos.

Na Tabela 3 é possível verificar os resultados dos ajustes dos modelos de Weibull e Korsmeier-Peppas aos dados experimentais de liberação de nutrientes em água.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos de cinética de Weibull e Korsmeier-Peppas para os experimentos 1 a 10.

Exp.	Modelo Weibull		Modelo Korsmeier-Peppas	
	Parâmetro	R ²	Parâmetro	R ²
1	A = 8.854x10 ⁻⁶ b = 0,423	0,973	K = 554 x10 ⁻⁴ n = 0,216	0,945
2	A = 7x10 ⁻⁶ b = 0,807	0,967	K = 0,35 x10 ⁻⁴ n = 0,667	0,985
3	A = 188 x10 ⁻⁶ b = 0,659	0,997	K = 16 x10 ⁻⁴ n = 0,459	0,986
4	A = 15 x10 ⁻⁶ b = 0,758	0,969	K = 0,72 x10 ⁻⁴ n = 0,622	0,986
5	A = 3.359x10 ⁻⁶ b = 0,697	0,795	K = 4.332x10 ⁻⁴ n = 0,074	0,816
6	A = 4x10 ⁻⁶ b = 0,925	0,998	K = 2,43 x10 ⁻⁴ n = 0,563	0,962
7	A = 37x10 ⁻⁶ b = 0,738	0,996	K = 4,10 x10 ⁻⁴ n = 0,703	0,950
8	A = 17x10 ⁻⁶ b = 0,731	0,921	K = 0,22 x10 ⁻⁴ n = 0,114	0,912
9	A = 3 x10 ⁻⁶ b = 0,940	0,997	K = 1,24 x10 ⁻⁴ n = 0,622	0,972
10	A = 2 x10 ⁻⁶ b = 0,978	0,994	K = 1,33 x10 ⁻⁴ n = 0,626	0,983

Observa-se que o modelo de Weibull se ajustou melhor para a maioria dos dados experimentais, visto pelo maior valor do coeficiente de correlação. Observa-se que a ordem de grandeza do parâmetro A do modelo de Weibull e do parâmetro K do modelo de Korsmeier-Peppas apresentaram grande diferença em ordem de grandeza, acredita-se que em função das características físicas dos *pellets* submetidos ao TT.

Os *pellets* dos Experimentos 5 e 1, os quais apresentaram cinética de liberação de

nutrientes mais rápida, foram os que apresentaram os maiores valores dos parâmetros A e K. Os *pellets* dos Experimentos 9 (3x10⁻⁶) e 10 (2x10⁻⁶), seguidos pelo experimento 6 (4x10⁻⁶) foram os que apresentaram os menores valores do parâmetro A.

O parâmetro “b” (modelo de Weibull) foi menor que 1 para todos os experimentos, indicando que a curva de liberação é parabólica. Pela análise do parâmetro “n” do modelo de Korsmeier-Peppas nota-se que para os *pellets* dos experimentos 1 e 5 (n < 0,45), o mecanismo de transferência de massa pode ser considerado uma difusão quase Fickiana. Para os *pellets* dos demais experimentos (0,45 < n < 0,89), o mecanismo de transferência de massa ocorreu por transporte anômalo, o qual incorpora fenômenos de difusão e relaxamento da matriz.

A Tabela 4 apresenta os tempos de liberação de 15 e 75% do total dos nutrientes dos *pellets* submetidos a TT em água em comparação ao TSP pó.

Tabela 4: Tempos de liberação de 15 e 75% do total de nutrientes dos *pellets* em água.

Experimento	t _{15%} (h)	t _{75%} (h)
1	1,744	51,153
2	80,148	750,975
3	5,956	152,259
4	63,658	499,042
5	0,060	0,569
6	29,253	238,242
7	23,744	234,384
8	80,866	510,577
9	28,986	277,516
10	28,353	199,523
TSP pó	0,019	0,078

Observa-se que todos os experimentos apresentaram liberação de nutrientes em água mais lenta que o TSP pó. O *pellet* do experimento 02 é o único que pode ser enquadrado como sendo de liberação lenta pelo critério de Trenkel (2010), em que a liberação máxima de nutrientes em 24 h é de 15% e a liberação máxima em 28 dias (672 h) é de 75%. Este *pellet* apresentou liberação de 15% de nutrientes em água em 80 h, ou seja, em 24 h

liberou menos de 15%. Além disso, ele apresentou liberação 75% de nutrientes em 751 h, ou seja, em 28 dias (672 h) liberou menos de 75%.

Comparativo dos *pellets* com e sem TT

Ensaio de compressão diametral

As resistências a compressão diametral dos *pellets* produzidos por meio da condição do ponto central do PCC deste trabalho (TT a 400°C por 45 min) foram maiores (para o Exp 9 = 7,701 Kgf/cm² e para o Exp 10 = 6,703 Kgf/cm²) em relação a resistência do *pellet* sem TT (Exp 03 do PCC 02 = 3,369 Kgf/cm²). Este experimento 03 do PCC 02 refere-se ao trabalho que é complementar a este: “DESENVOLVIMENTO DE UM FERTILIZANTE ORGANOMINERAL COM BIOMASSA DE FRALDAS FORA DE ESPECIFICAÇÃO”. A menor dureza do fertilizante sem TT em relação ao com TT demonstra o potencial que esta condição de tempo e temperatura do TT (400°C por 45 min) possui para gerar um fortalecimento das ligações entre as matérias-primas no *pellet*.

Ensaio de liberação de nutrientes em água e sua cinética

Na Figura 7 é mostrado o comparativo das taxas de liberação de nutrientes em água para o *pellet* sem TT e os *pellets* das réplicas do ponto central do PCC (experimentos 9 e 10) tratados termicamente a 400 °C por 45 minutos.

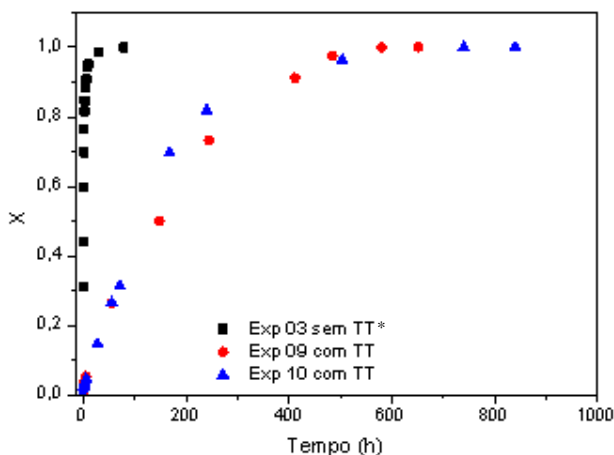


Figura 7: Comparação dos ensaios de liberação de nutrientes para os *pellets* sem e com TT

*(PCC 02 – artigo complementar a este)

Observa-se que para uma mesma composição das matérias-primas MCA e razão

entre TSP e biomassa no *pellet*, o TT altera a cinética de liberação dos nutrientes em água, tornando-a mais lenta quando se compara com o fertilizante sem TT.

Os resultados dos ajustes dos modelos de Weibull e Korsmeyer-Peppas aos dados experimentais de liberação de nutrientes em água para os *pellets* com e sem TT podem ser visualizados pela Tabela 4.

Observa-se que o parâmetro A de Weibull foi menor para os *pellets* tratados termicamente em relação ao *pellet* sem TT, evidenciando dessa forma a cinética de liberação mais lenta para os *pellets* submetidos ao TT. O parâmetro b menor que um para os *pellets* dos experimentos com e sem TT, confirma o que já foi observado em relação a curva de liberação, a qual apresenta formato parabólico.

Para o modelo de Korsmeyer-Peppas, nota-se também que o parâmetro K para os fertilizantes tratados termicamente possui ordem de grandeza bem menor em relação aquele do *pellet* sem TT. Além disso, pela análise do valor do parâmetro n, nota-se que para o fertilizante não submetido ao TT ($n < 0,45$) o mecanismo de transferência de massa é a difusão quase Fickiana, enquanto que para os fertilizantes submetidos ao TT ($0,45 < n < 0,89$) o mecanismo de transferência de massa é por transporte anômalo, o qual incorpora fenômenos de difusão e relaxamento da matriz.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de cinética de Weibull e Korsmeyer-Peppas para os *pellets* sem e com TT.

Exp.	Modelo Weibull		Modelo Korsmeyer-Peppas	
	Parâmetro	R ²	Parâmetro	R ²
s/ TT (exp. 3 PCC 02)	A = 0,014 b = 0,512	0,988	K = 0,271 n = 0,115	0,875
9 c/ TT (45 min a 400°C)	A = 3 x 10 ⁻⁶ b = 0,940	0,997	K = 1,24 x 10 ⁻⁴ n = 0,622	0,972
10 c/ TT (45 min a 400°C)	A = 2 x 10 ⁻⁶ b = 0,978	0,994	K = 1,33 x 10 ⁻⁴ n = 0,626	0,983

A caracterização química do TSP e dos *pellets* com e sem TT é mostrada na Tabela 5, comparando-se o TSP grão, os *pellets* sem TT e

com TT (amostra composta dos experimentos 9 e 10 – 45 min a 400°C).

Tabela 5: Caracterização química do TSP e dos *pellets* com e sem TT.

Análise	TSP grão	Pellet sem TT	Pellet com TT
P ₂ O ₅ total (%)	45,97	36,85	48,56
P ₂ O ₅ CNA+H ₂ O (%)	44,60	35,52	40,54
P ₂ O ₅ H ₂ O (%)	39,26	28,84	7,65
Umidade (%)	2,50	5,20	0,20
Água livre (%)	0,73	1,68	0,05
Acidez (%)	0,65	0,58	0,13
C.O.* (%)	-	7,85	3,91
CTC** (mmolc/kg)	-	123,62	153,26
As total (ppm)	2,62	1,03	1,25
Hg total (ppm)	0,02	0,01	0,01
Cd total (ppm)	0,45	0,35	0,52
Cr total (ppm)	1,62	3,11	2,62
Pb total (ppm)	16,32	9,62	11,24

*C.O.= carbono orgânico total

**CTC = capacidade de troca catiônica

Observa-se que houve redução dos teores de fósforo para o *pellet* sem TT em relação aos teores do TSP grão, em função da diluição destes teores pela incorporação de outras matérias-primas além do TSP no fertilizante (MCA e biomassa). Para o *pellet* com TT estes teores foram concentrados em função do aumento de temperatura e eliminação da umidade e voláteis, exceto para o fósforo solúvel em água, indicando uma degradação deste elemento com a temperatura. Quanto a umidade e água livre, houve um aumento para o *pellet* sem TT em comparação com o TSP grão, em função da adição de água para confecção da massa úmida para a extrusão e da umidade das outras matérias-primas utilizadas para produção deste fertilizante. Ao submeter os *pellets* ao TT, conforme esperado, há uma redução da umidade e água livre. A acidez dos *pellets* com e sem TT foram menores em relação ao TSP grão em função da adição de outras matérias-primas para a produção dos mesmos, o que promoveu a diluição desta acidez.

O *pellet* sem TT pode ser classificado como um organomineral por possuir 8% de

carbono orgânico, máximo de 20% de umidade e mínimo de 80 mmolc/Kg de CTC, a qual representa a quantidade total de cátions adsorvidos por unidade de massa. Além disso, o teor mínimo de 1% para fertilizantes contendo macronutrientes primários, neste caso o P, também é atendido.

Quanto aos teores de metais pesados nota-se que houve redução da concentração dos mesmos comparando-se o *pellet* sem TT com o TSP, exceto para o Cr, devido a diluição destes teores pela incorporação das outras matérias-primas que compõem o *pellet*. As maiores fontes de cromo têm origem em indústrias têxteis, refinarias de petróleo e galvanizações (Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z, 2006). A transferência deste elemento para o meio ambiente ocorre por meio de emissões pela água ou pelo ar. Parte da biomassa utilizada para produção dos fertilizantes deste trabalho é composta por poliacrilato de sódio, o qual é derivado do petróleo. Para o *pellet* submetido ao TT, os teores de metais pesados foram inferiores aos do TSP grão, exceto para o Cr e Cd. Acredita-se que o maior teor de Cr se explica pela existência deste elemento na biomassa utilizada para produção do *pellet* e que o aumento de Cd ocorreu em função da concentração deste elemento durante o TT. Comparando-se o *pellet* com e sem TT, nota-se que os teores dos metais pesados: As, Cd e Pb se concentraram com o TT, o teor de Hg permaneceu exatamente o mesmo e o teor de Cr reduziu, o que indica que este elemento possa ter sido degradado pela ação da temperatura.

Na Figura 8 são mostradas imagens obtidas em MEV de um corte transversal de um *pellet* sem TT e de um *pellet* c/ TT, com aumento de 40 x, mostrando o aspecto físico dos mesmos e a distribuição dos elementos: P, Ca, C e Na ao longo deste fertilizante.

Observa-se que o *pellet* sem TT apresenta uma estrutura compactada e pouco porosa, enquanto que o *pellet* com TT apresenta superfície mais porosa. Para ambos os *pellets* a distribuição de todos os elementos mostrados nas imagens é homogênea. A superfície utilizada na preparação das amostras para visualização no MEV é composta por carbono e, devido a isso, este elemento é identificado na borda externa ao *pellet*, em uma superfície que não faz parte de sua composição.

Na imagem 9 são mostradas imagens em MEV com diferentes ampliações comparando-se os *pellets* sem e com TT. É possível observar que o TT do *pellet* contribui para a modificação de sua estrutura tornando-a bem porosa. O TT do *pellet* permite a eliminação da umidade e de compostos voláteis, o que contribui para a obtenção da estrutura porosa verificada.

Os fertilizantes submetidos ao TT apresentam diversas vantagens como a possibilidade de gerar uma liberação lenta e prolongada de nutrientes, já verificado neste trabalho, como consequência de sua microestrutura porosa, o que garante uma elevada área superficial. Tais características têm influência na redução da lixiviação, aumento da biodisponibilidade de nutrientes, do crescimento das culturas e da biomassa das colheitas (Gwenzi *et al.*, 2017).

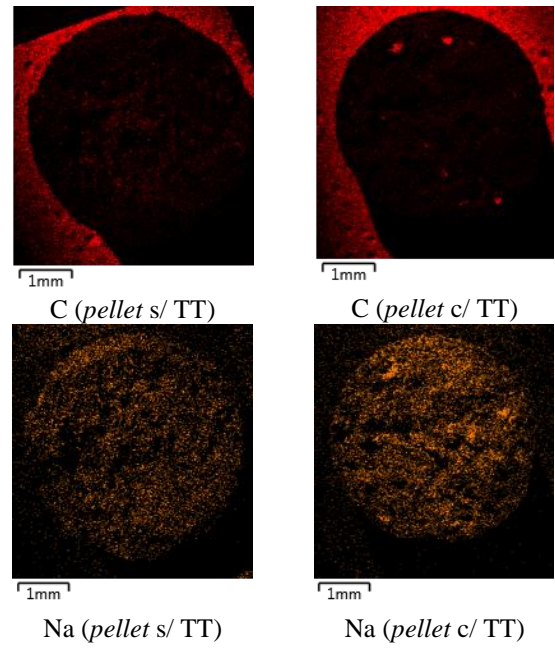
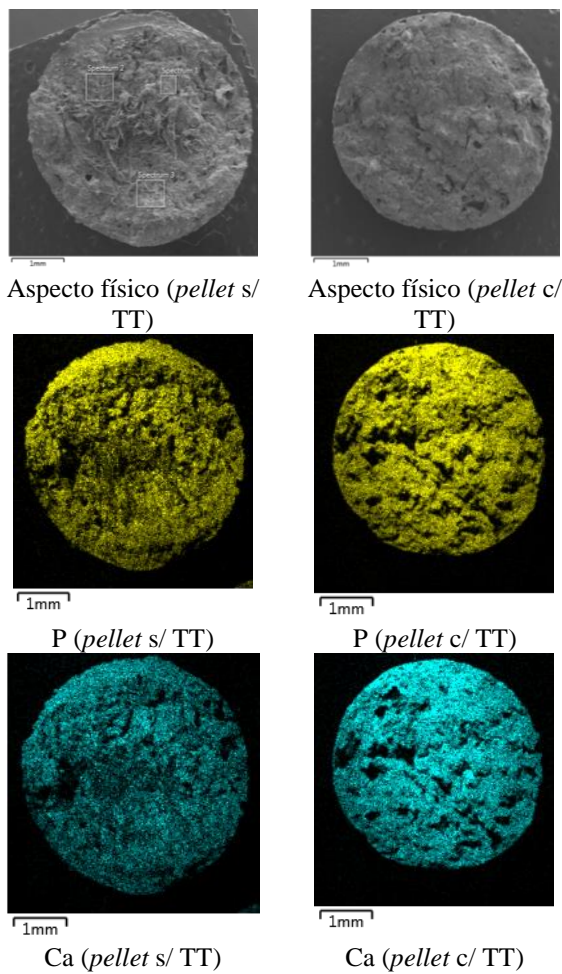


Figura 8: Corte transversal de um *pellet* sem TT (à esquerda) e com TT (à direita) quanto às suas estruturas físicas e distribuição de elementos químicos por meio de imagens em MEV, com aumento de 40 x.

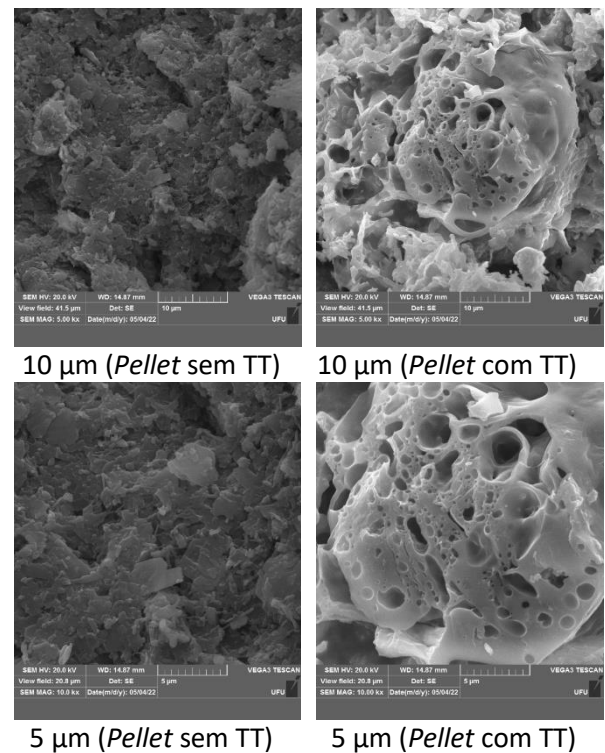


Figura 9: Imagens em MEV de um corte transversal para o *pellet* sem (à esquerda) e com TT (à direita) em diferentes ampliações.

CONCLUSÕES

Por meio do trabalho realizado verificou-se o grande potencial do TT, sendo que, para a mesma composição, este processo

contribuiu para o aumento da resistência à compressão diametral dos *pellets* e também para propiciar uma cinética de liberação de nutrientes em água mais lenta.

O modelo de Weibull se ajustou melhor para a maioria dos dados experimentais em relação ao modelo de Korsmeyer-Peppas. As curvas de liberação de nutrientes foram parabólicas e o mecanismo de liberação de nutrientes em água, para os experimentos de 1 a 5 foi por difusão quase Fickiana, enquanto que para os experimentos de 6 a 10 ele ocorreu por transporte anômalo.

Por fim, foi possível produzir um fertilizante de liberação lenta pelo critério de Trenkel (2010), experimento 02 (TT: 15 min a 500°C) Além disso, os *pellets* com e sem TT apresentaram distribuição de elementos químicos (P, Ca, C e Na) homogênea em um corte transversal dos mesmos. O *pellet* com TT apresentou superfície bem porosa, característica benéfica em termos de circulação e retenção de umidade, ar, além de servir de habitat para microorganismos.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem a FAPEMIG, CAPES e ao CNPq pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- ABISOLO (Brasil). Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal. Anuário Brasileiro de Tecnologia em Nutrição Vegetal. 7. ed. Campinas: Abisolo, 2021. 94 p. Disponível em: <https://novo.abisolo.com.br/anuario/>. Acesso em: 23 abr. 2022.
- BARBOSA, Nathália Silvestrin. Desenvolvimento de fertilizante organomineral fosfatado a base de borra de café tratado termicamente para fins de liberação lenta. 2020. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2020.
- FAO. 2021. The State of Food and Agriculture 2021. Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cb4476en>
- FARIA, Flaviana Andrade. Cinética da liberação de fertilizantes incorporados à biomassa do pseudocaule de bananeira torrefada. 2020. 91 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.
- GWENZI, W. et al. Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N-P-K slow-release fertilizer. Int. J. Environ. Sci. Technol. [S.L.], p. 405-414. 18 jul. 2017.
- Internacional Fertilizer Development Center (IFDC). Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer. v. 1. Muscle Shoals: E. D. Frederick and E. N. Roth, 1986. 27 p.
- KIM, Pyoungchung; HENSLEY, Daniel; LABBÉ, Nicole. Nutrient release from switchgrass-derived biochar pellets embedded with fertilizers. Geoderma. [S.L.], p. 341-351. maio 2014.
- LI, H. et al. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. Chemosphere, [S. l.], p. 1-8, 27 nov. 2020.
- LUTOSA FILHO, J. L. F. *et al.* Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, [S. l.], p. 4-7, 2 out. 2017.
- MINISTÉRIOD AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa nº 61, de 8 de julho de 2020. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Instrução Normativa Nº 61, de 8 de Julho de 2020. 134. ed. [S.L.]: Imprensa Nacional, 15 jul. 2020. Seção 1, p. 1-33. Secretaria de Defesa Agropecuária. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>. Acesso em: 21 abr. 2022.
- MARQUES, Sônia do Carmo Couceiro. Liberação de ibuprofeno de hidrogéis de PVA contendo porfirinas. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Ciências e Tecnologia,

- Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011. Disponível em:
<https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/18115/1/Tese%20S%c3%b3nia%20Marques.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2022.
- MATTIOLLI, Lucas. Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. 2020. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química, Unesp, Araraquara, 2020.
- OLIVEIRA, Lara Caroline Alves de *et al.* As Frações de fósforo em função do uso de fertilizantes fosfatados em distintas classes de solo. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, Maringá, v. 14, n. 4, p. 1025-1035, 31 jul. 2021. Centro Universitario de Maringa. <http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n4e8921>.
- PEREIRA, Elaine Inácio. Estudo do Processo de Liberação Lenta de Fertilizantes a partir de Nanocompósitos de Matriz Ureia. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- POGORZELSKI, J.F.L. FILHO *et al.*, Biochar as composite of phosphate fertilizer: Characterization and agronomic effectiveness, *Science of the Total Environment* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140604>
- SIEPMANN, J.; PEPPAS, N.A.. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*. [S.L.], p. 139-157. dez. 2000. Disponível em:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11369079/>. Acesso em: 18 jun. 2022.
- SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z.. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e préconcentração no ponto nuvem. *Eclética Química*. São Paulo, p. 73-80. [S.M.] 2006. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/eq/a/3wLpGsXS>
- FsspbwKSk6D6Ymm/?format=pdf&lang=pt. Acesso em: 11 jul. 2022.
- TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: Na Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA)*. Paris, 2010.
- ZHAO, L., CAO, X., ZHENG, W., SCOTT, J. W., SHARMA, B. K., & CHEN, X. (2016). Copyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers To Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1630–1636. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01570.
- WEN, P. et al. Microwave-Assisted Synthesis of a Novel Biochar-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Enhanced Water-Retention Capacity. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, [s. l.], 30 jun. 2017.