CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

**Dissertação de Mestrado**

**Ana Cláudia Pereira Soares**

# Desenvolvimento de fertilizante a partir do fosfato de cálcio saturado com $CO_2$

**BELO HORIZONTE**
**2017**

Ana Cláudia Pereira Soares

# Desenvolvimento de fertilizante a partir do fosfato de cálcio saturado com $CO_2$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Reciclagem, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Reciclagem

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Coorientadora Profª: Drª. Ivete Peixoto Pinheiro

**Belo Horizonte**
**2017**

Soares, Ana Cláudia Pereira.
S676d Desenvolvimento de fertilizante a partir do fosfato de cálcio saturado com CO2 / Ana Cláudia Pereira Soares. – 2017.
96 f. : il., fotos, grafs., tabs.
Orientador: Sidney Nicodemos da Silva
Coorientadora: Ivete Peixoto Pinheiro

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2017.
Bibliografia.

1. Fosfato de cálcio. 2. Fertilizantes NPK. 3. Dióxido de carbono - Mitigação I. Silva, Sidney Nicodemos da. II. Pinheiro, Ivete Peixoto. III. Título.

CDD: 620.11

Catalogação SISBIN/CEFETMG
Ficha elaborada pela Biblioteca - Campus I – CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga CRB6 - 3261

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# "Desenvolvimento de fertilizante a partir do fosfato de cálcio saturado com $CO_2$"

Autora: Ana Claudia Pereira Soares

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

_____
Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva – (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

_____
Profª. Drª.Ivete Peixoto Pinheiro – (COORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

_____
Profª. Drª. Regimeire Freitas Aquino
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

_____
Prof. Dr. Flávio Renato de Góes Padula
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG

Belo Horizonte, 27 de novembro de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo Roberto e Nadir, aos meus irmãos Janaína e Paulo Júnior e, principalmente a minha filha Yasmim, pelo apoio e enorme paciência durante essa etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, todos os dias, pela oportunidade de vivenciar e aprender algo novo.

À minha amada filha  Yasmim, pela enorme paciência, compreensão durante minhas ausências em casa e sempre pronta para ouvir os acontecimentos e resultados da pesquisa. Imagino que esta é a maior prova de amor que uma filha pode dar a uma mãe.

Aos meus pais, Paulo Roberto e Nadir, pelo amor incondicional, apoio, orações constantes e compreensão.

Ao meu irmão Paulo Júnior, pelo apoio, carinho e amizade. Este trabalho também é mérito seu.

À minha irmã Janaína, pelo apoio, carinho, amizade, ajuda inestimável na confecção da estatística que consta neste trabalho e competência na sua área de atuação (estatística). Este trabalho também é mérito seu.

Aos meus filhos de quatro patas, Maggie e Nick, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos de estudo.

Ao amigo Fernando Santos Souza, agradeço pelo companheirismo, dedicação, apoio e ensinamentos passados durante os ensaios de mitigação de $CO_2$ no CEFET-MG.

Ao amigo Eduardo Accoroni Gonçalves, companheiro de pesquisa, pelo apoio e amizade durante todo o processo de pesquisa bibliográfica e ensaios das amostras para as nossas pesquisas.

Ao meu orientador, Sidney Nicodemos da Silva, agradeço por todo o aprendizado adquirido ao longo do mestrado, e pela confiança, paciência, compreensão e apoio nos momentos tensos que passamos durante a pesquisa.

À minha coorientadora, Ivete Peixoto Pinheiro, pela dedicação, atenção, paciência e acompanhamento constante. Agradeço a análise criteriosa da dissertação e pelas dicas e conselhos valiosos dados durante a pesquisa.

Aos professores do laboratório de pneumática do DEMAT, Antônio Nereu Moreira, Tiago de Freitas Paulino e Humberto Barros de Oliveira, agradeço por cederem um espaço no laboratório para instalação do equipamento usado nos ensaios de

mitigação. Agradeço também, as dicas importantes sobre o modo de operação da linha de ar comprimido usada nos ensaios.

Agradeço aos professores Dr. Flávio Renato de Góes Padula e Drª. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo, pelas importantes sugestões oferecidas na apresentação da qualificação. Tais considerações ajudaram bastante na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários da secretária do Departamento de Engenharia de Materiais, Carol, Ivete, Maria Helena e principalmente aos responsáveis pelo laboratório de caracterização de materiais (LCM): Bruno Cordeiro, Gabriela Moreira, Thales, Lucas e ao Professor Paulo. Obrigada pela explicação sobre o funcionamento dos equipamentos de caracterização e sobre como entender os resultados das análises.

Aos funcionários da manutenção do CEFET-MG, Carlos, Geraldo e Rogério,agradeço pelo apoio na execução das alterações necessárias no equipamento de mitigação.

Agradeço, também, à Phosther Tecnologia de Aglomerações S/A e ao Sr. Lupércio Tarcísio de Oliveira, pelo apoio no preparo e síntese das amostras.

À CAPES e FINEP, pelo auxílio a pesquisa e ao CEFET/MG pelo suporte instrumental.

E a todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer meu agradecimento.

*“Façamos o que pudermos e, se não pudermos, peçamos a Deus para que possamos”*

Santo Agostinho

## RESUMO

Um dos problemas ambientais mais graves e urgentes enfrentados pela humanidade nesse século é a necessidade de mitigação dos efluentes gasosos na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono ($CO_2$), tido na literatura como o maior responsável pelo aquecimento global. Para alcançar este fim, foi estudada anteriormente a eficácia da tecnologia de captura de $CO_2$ por adsorção física balanceada por pressão (PSA) utilizando um composto cerâmico à base de fosfato de cálcio, denominado Fosfato de Cálcio Trifásico (FCT), composto por Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP),Fosfato Tricálcico ($\beta$-TCP) e Hidroxiapatita (HA).Após imobilização do efluente de $CO_2$, eliminados da queima oxidativa de combustíveis, o FCT e ACP residuais saturados com $CO_2$ foram aglomerados em temperatura ambiente com ureia ($CH_4N_2O$) e cloreto de potássio (KCl) formando pelotas impregnadas (0,8 - 3,4 mm), de composição similar a um fertilizante NPK (até9% de N, 5% de K e balanço com o ACP ou FCT saturado com $CO_2$). A pesquisa foi realizada buscando otimizar parâmetros estruturais das partículas dos pós de fosfatos de cálcio (Ca, P) saturados com $CO_2$e funcionalizando-as com elementos químicos (K e N) para aplicação na área agrícola, buscando desenvolver materiais equivalentes aos NPK comerciais. Os FCT e ACP utilizados nesta pesquisa foram obtidos após estudos de mitigação com $CO_2$, sendo neste trabalho desenvolvidos estudos de pelotização, bem como buscando entender os mecanismos de interações e liberação de macronutrientes das superfícies e/ou interfaces dessas pelotas com o solo. A caracterização físico-química do FCT e ACP saturados com $CO_2$ foi conduzida com a utilização dos seguintes equipamentos: MEV, DRX, FRX, difração de laser (CILAS) e análise de área superficial (BET). Através dos resultados da caracterização físico-química foi possível determinar as concentrações de componentes liberados no solo, promovendo um possível ganho no manejo de culturas agrícolas de ciclo rápido. O modelo experimental de manejo consistiu em aplicar as pelotas para adubação diretamente nas raízes das plantas através de sulco de semeadura, de modo a comparar o resultado do acúmulo, com o passar do tempo. O excedente lixiviado disponibilizado destes nutrientes (Ca, P, N, K e $CO_2$) para correção do pH e macro-nutrição apresentaram resultados satisfatórios comparáveis ao NPK comercial utilizado.



PALAVRAS–CHAVE:Fertilizantes NPK, Mitigação de $CO_2$, FCT.

## ABSTRACT

One of the most serious and urgent environmental problems facing humanity in this century is the need to mitigate the off-gases in the atmosphere, mainly carbon dioxide ($CO_2$), taken in the literature as the most responsible for global warming. To achieve this end, previously studied the effectiveness of $CO_2$ capture technology for balanced physical adsorption by pressure (PSA) using a ceramic composite calcium phosphate based, named Three calcium phosphate (FCT), composed of Calcium phosphate Amorphous (ACP), Tricalcium Phosphate ($\beta$-TCP) and Hydroxyapatite (HA). After immobilization of the effluent $CO_2$, eliminated the burning of fuels, the oxidative FCT waste saturated with $CO_2$ and ACP were clusters at room temperature with urea ($CH_4N_2O$) and potassium chloride (KCl) forming impregnated pellets (0,8 - 3,4 mm), of similar composition to an NPK fertilizer (up 9% N, 5% K and swing with the ACP or FCT saturated with $CO_2$). The survey was The research was conducted aiming to optimize structural parameters of particles of powders of calcium phosphates (Ca, P) saturated with $CO_2$ and functionalizing them with chemical elements (K and N) for application in the agricultural area, seeking to develop materials equivalent to NPK commercials. The FCT and ACP used in this research were obtained after mitigation studies with $CO_2$, being developed in this work studies of pelletizing as well as seeking to understand the mechanisms and interactions of macronutrients of surfaces and/or interfaces of these pellets with the soil. The physical and chemical characterization of the FCT and ACP saturated with $CO_2$ was conducted with the use of the following facilities: SEM, XRD, FRX, laser diffraction (CILAS) and analysis of surface area (BET). Through the results of physico-chemical characterization was possible to determine the concentrations of components released into the soil, providing a possible win in the management of agricultural crops of fast cycle. The experimental model of management was to apply the fertilizer pellets directly on the roots of plants through seeding furrow in order to compare the result of an accumulation over time. The surplus leached available of these nutrients (Ca, P, N, K and $CO_2$) for pH correction and macro-nutrition presented satisfactory results comparable to commercial NPK used.



KEY WORDS: Fertilization NPK, $CO_2$ Mitigation, FCT.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emissões, em $CO_2$eq (dióxido de carbono equivalente), para o setor agropecuário brasileiro. ..... 20

Figura 2 – Emissões, em $CO_2$eq, para o setor mudanças de uso da terra e florestas e ocupação do solo brasileiro ..... 21

Figura 3 – Estrutura cristalina da hidroxiapatita. ..... 25

Figura 4 – Difratograma com 3 espécies de HA. ..... 26

Figura 5 – Princípio de funcionamento do prato de pelotização ..... 32

Figura 6 – Mecanismo de formação da pelota ..... 33

Figura 7 – Etapas de desenvolvimento ..... 37

Figura 8 – Evolução do equipamento para pelotização ..... 39

Figura 9 – Equipamento de pelotização: a) pelotizador com acoplamento da base de descarga das pelotas b) pelotizador sem acoplamento da base de descarga das pelotas c) ajuste de inclinação do pelotizador. ..... 40

Figura 10 – Dimmer utilizado para ajustes da velocidade de rotação do prato ..... 40

Figura 11 – Diagrama esquemático do dimmer ..... 41

Figura 12 – Fluxograma da preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$. ..... 43

Figura 13 – fluxograma do processo de pelotização dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$. ..... 47

Figura 14 – ACP adsorvido com $CO_2$ ..... 48

Figura 15 – Materiais adicionados ao ACP adsorvido com $CO_2$ ..... 49

Figura 16 – Ureia e FCT adsorvido com $CO_2$ ..... 49

Figura17 – Etapas de granulação no prato pelotizador. ..... 50

Figura18 – Granulação do fertilizante $FCT_{MOD1}$no prato pelotizador da empresa Phosther .....51

Figura 19 – Separação granulométrica do fertilizante $FCT_{MOD1}$.....52

Figura 20 – Fluxograma do processo de semeadura dos feijões. .....53

Figura 21– Aspecto e dimensões do vaso utilizado no experimento .....54

Figura 22 – Medidor de pH do solo .....57

Figura 23 – Pelotas: a) pelotas do fertilizante $ACP_{MOD1}$ b) pelotas do fertilizante $ACP_{MOD2}$ .....58

Figura 24 – Pelotas do fertilizante $FCT_{MOD1}$ .....58

Figura 25 – a) Fertilizante modificado pelotizado; b) Fertilizante $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ .....59

Figura 26 – DRX do FCT adsorvido com $CO_2$ .....61

Figura 27– DRX do fertilizante modificado $FCT_{MOD1}$.....61

Figura 28 – DRX do ACP adsorvido com $CO_2$.....62

Figura 29 – DRX do fertilizante modificado $ACP_{MOD1}$ .....62

Figura 30 – DRX do fertilizante modificado $ACP_{MOD2}$ .....63

Figura 31– Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes das superfícies dos pós: 64

Figura 32 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $ACP_{MOD1}$. .....65

Figura 33 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $ACP_{MOD2}$. .....66

Figura 34 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $FCT_{MOD1}$.....67

Figura 35 – Histogramas com a distribuição granulométrica do FCT e ACP adsorvidos com $CO_2$ .....68

Figura 36 – Medições do pH do solo para os fertilizantes: a)$NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$, b) $ACP_{MOD1}$ e c) $ACP_{MOD2}$.....71

Figura 37– Feijoeiros adubados com $NKP_{10\text{-}10\text{-}10}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ no tempo $t_0$ (início das medições). .....72

Figura 38 – Feijoeiros adubados com $NKP_{10\text{-}10\text{-}10}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ no tempo $t_3$ (fim das medições).....72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo da quantidade de $CO_2$ adsorvido (por grama de adsorvente). ..... 38

Tabela 2 – Porcentagem de ureia, cloreto de potássio, nitrogênio e potássio nos fertilizantes $FCT_{MOD1}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$. ..... 48

Tabela 3 – Doses das aplicações da adubação de cobertura dos fertilizantes utilizados no experimento ..... 55

Tabela 4 – Porcentagem de ureia, potássio, ACP e demais elementos químicos nos fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$. ..... 60

Tabela 5 – Distribuição granulométrica por Laser do FCT e do ACP, peneirados entre 38 μm e 53 μm utilizando o método de Fraunhofer. ..... 69

Tabela 6 – Distribuição granulométrica por MEV e cristalitos (método Scherrer) do FCT e ACP peneirados entre 38-53μm após a adsorção. ..... 69

Tabela 7 – Área superficial e volume de poros para o FCT, ACP, fertilizantes $FCT_{MOD1}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$. ..... 70

Tabela 8 – Medição do pH do solo ..... 71

Tabela 9 – Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado. ..... 73

Tabela 10 – Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado sem os outliers. ..... 74

Tabela 11 – Comparação entre o crescimento total das leguminosas ..... 75

Tabela 12 – Comparação entre o crescimento total das leguminosas sem os outliers. ..... 76

Tabela 13 – Banco de dados ..... 85

Tabela 14 – Teste de normalidade de Shapiro-Wilk ..... 87

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP – *Amorphous Calcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Amorfo)

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

BCP – *Biphasic Calcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Bifásico)

β-TCP – *Beta-Tricalcium Phosphate* (Fosfato de Cálcio Tricálcico)

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

CDIO – *Conceiving, Designing, Implementing, Operating* (Conceituando, Projetando, Implementando, Operando)

CEFET-MG – Centro Federal de Ensino Tecnológico de Minas Gerais

$CH_4$ – Metano

$CO_2$ – Dióxido de carbono

DIAC – *Diode for Alternating Current*

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios x

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FCT – Fosfato de Cálcio Trifásico

G5 – grupo internacional formado por cinco países em desenvolvimento que representam os outros de mesma categoria

G8 – grupo internacional formado pelos oito países mais desenvolvidos e industrializados do mundo

GEE – Gases de efeito estufa

GN – Gás Natural

HA – Hidroxiapatita

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IEA – *International Energy Agency* (Agência Internacional de Energia)

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPCC – *Intergovernmental Panelon Climate Change* (Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas)

LCM – Laboratório de caracterização de materiais

MAPA – Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MME – Ministério de Minas e Energia

$N_2O$ – Óxido nitroso

ONS – Operador Nacional de Sistemas

PIB – Produto Interno Bruto

PSA – *Pressure Swing Adsorption* (Adsorção por pressão balanceada)

SEEG – Sistema de Estimativa de Emissão de Gases de Efeito Estufa

$SO_2$ – Dióxido de enxofre

TRIAC –*Triode for Alternating Current*

UNFCCC – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

UTE – Usina Termoelétrica (ou Termelétrica)

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å – ångstrom

°C – temperatura em graus Celsius

Gg $CO_2$eq – giga gramas de dióxido de carbono equivalente

kV – quilovolt

lm – lúmen

mA – miliampère

mL – mililitro

Mesh – número de malhas por polegada linear

µm – micrômetro

µmol – micromol

nm – Nanômetro

ppm – partes por milhão

pH – potencial hidrogeniônico

## SUMÁRIO

**1 INTRODUÇÃO ..... 12**

**2 OBJETIVOS ..... 17**

2.1 OBJETIVO GERAL ..... 17

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... 17

**3 REVISÃOBIBLIOGRÁFICA ..... 18**

3.1 ASPECTOS GERAIS ..... 18

3.2 CRISE AMBIENTAL GLOBAL E CONSUMO ENERGÉTICO ..... 18

3.3 PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS DE $CO_2$ ..... 19

3.3.1 Atividades de geração de energia ..... 19

3.3.2 Atividade Agropecuária ..... 20

3.3.3 Atividades de mudanças no uso e ocupação da terra e florestas ..... 21

3.4 FOSFATO DE CÁLCIO TRIFÁSICO (FCT) ..... 22

3.4.1 Fosfatos de cálcio – Apatitas ..... 22

3.4.2 Fosfato de cálcio amorfo (ACP) ..... 23

3.4.3 Beta fosfato tri-cálcico (β -TCP) ..... 24

3.4.4 Hidroxiapatita (HA) ..... 24

3.5 FERTILIZANTES ..... 26

3.5.1 Nitrogênio ..... 28

3.5.2 Fósforo ..... 29

3.5.3 Potássio ..... 30

3.5.4 Fertilizantes NPK ..... 31

3.6 Processamento de Pelotas por aglomeração a temperatura ambiente ..... 32

3.7 Tecnologia CDIO utilizada no desenvolvimento do ensino de engenharia ..... 33

3.8 Medição do pH do solo ..... 34

**4 MATERIAIS E MÉTODOS ..... 36**

4.1 TECNOLOGIA UTILIZADA NO DESENVOLVIMENTO DO PELOTIZADOR ..... 38

4.2 MATERIAIS ..... 42

4.3 MÉTODOS ..... 42

4.3.1 Processo de preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ . 42

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ACP e FCT ADSORVIDOS COM $CO_2$ 44

4.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) ..... 44

4.4.2 Difração de raios X (DRX) ..... 44

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado ..... 45

4.4.4 Granulometria por difração a laser ..... 46

4.4.5 Análise de área superficial - B.E.T. ..... 46

4.5 ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO ..... 47

4.5.1 Preparação e mistura das matérias-primas ..... 48

4.5.2 Formação das pelotas ..... 50

4.5.3 Ensaio de resistência mecânica a compressão ..... 52

4.5.4 Ensaio de dissolução em água ..... 52

4.5.5 Ensaio de liberação em solução aquosa química de ácido cítrico ..... 53

4.6 Desenvolvimento e estudo / pesquisa de cultura de leguminosa (feijão) em matrizes contendo fertilizante modificado 1 ($ACP_{MOD1}$), fertilizante modificado 2 ($ACP_{MOD2}$) e fertilizante NPK $_{10\text{-}10\text{-}10}$ (comercial) ..... 53

4.6.1 Estudo / pesquisa ..... 54

4.6.2 Delineamento da pesquisa ..... 54

4.6.3 Adubação ..... 55

4.6.4 Coleta de dados ..... 55

4.6.5 Análise dos dados ..... 56

4.6.6 Medição do pH do solo ..... 56

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 58**

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO FCT ADSORVIDO COM $CO_2$, ACP ADSORVIDO COM $CO_2$, FERTILIZANTE $FCT_{MOD1}$, FERTILIZANTE $ACP_{MOD1}$ e FERTILIZANTE $ACP_{MOD2}$ ..... 59

5.1.1 Resultados da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) ..... 60

5.1.2 Resultados da difração de raios X (DRX) ..... 60

5.1.3 Resultados da análise do MEV ..... 64

5.1.4 Resultado da distribuição granulométrica ..... 68

5.1.5 Resultados da área superficial (método BET) ..... 69

**6 CONCLUSÕES** ..... 77

**7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** ..... 79

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** ..... 80

**APÊNDICE A - DADOS ESTATÍSTICOS** ..... 85

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui 850 milhões de hectares em seu território. Estima-se que 350 milhões são agricultáveis. As novas fronteiras agrícolas brasileiras já se estenderam por várias regiões, no entanto, as mudanças que aconteceram, ao longo da história, foram em virtude da situação política, econômica e/ou qualidade do solo ao longo de cada período. O primeiro estágio localizava-se no litoral do país, durante o período inicial da colonização realizada pelos portugueses. Com o passar dos anos, ela foi avançando para o interior do nosso território. Na segunda metade do século XX, a fronteira agrícola alcançou o Cerrado, que se localiza, em sua maior parte, na região do Centro-Oeste Brasileiro, como consequência hoje, restam menos de 20% da vegetação original do Cerrado brasileiro. Atualmente, a fronteira agrícola encontra-se na Floresta Amazônica, mais especificamente nos estados do Pará, Mato Grosso, Tocantins e Maranhão e não para de avançar(CRUZ et al., 2017; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Enquanto isto, em regiões agrícolas tradicionais, o empobrecimento do solo e a acidez do solo são alguns dos fatores mais importantes que limitam a produtividade das culturas não somente no Brasil, mas também em várias partes do mundo. Os solos de cerrado e várzea do Brasil com maior potencial para expansão da fronteira agrícola são ácidos, o que limita a produção, sendo a sua produtividade baixa em estado natural. Com a correção da acidez desses solos, entretanto, é possível transformá-los, capacitando-os para sustentarem níveis de produtividades mais elevados e competitivos. Para tanto, é indispensável o uso adequado e intensivo de insumos corretivos da acidez dos solos e fertilizantes com objetivo de recompor macronutrientes. A quantidade adequada de corretivos, além de sua qualidade, irá depender da cultura, do teor de argila, do pH e do teor de cálcio, magnésio e alumínio no solo (CRUZ et al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Um dos principais macronutrientes para se promover um solo fértil é o fósforo. Esse elemento químico desempenha um papel fundamental na transferência de energia essencial para a fotossíntese, dentre inúmeros outros processos fisiológicos dos vegetais. Uma característica em que a maioria dos solos brasileiros possui é a deficiência de fósforo. Devido à sua reatividade, o fósforo não é encontrado nativo na natureza, sendo adicionado na atividade agricultura a partir de inúmeros produtos

minerais industrializados enriquecidos com fósforo, além também, de outros elementos tais como potássio, nitrogênio etc. Para a resolução desse problema, uma possível forma seria otimizar a concentração desse macronutriente em fertilizantes minerais enriquecidos com fosfatos nos solos pobres em fósforo e que necessitam cada vez mais de maiores quantidades de nutrientes para aumentar o rendimento e a competitividade da produção agrícola. Na adubação mineral, os superfosfatos (simples, triplo) e também os fosfatos de cálcio são importante fonte de fósforo. (CRUZ et al., 2017; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

O nitrogênio representa o elemento mineral exigido em maiores quantidades pelas plantas, sendo a sua disponibilidade frequentemente limitante ao crescimento das mesmas. O nitrogênio tem sido amplamente estudado, no sentido de maximizar a eficiência do seu uso, dada sua importância e mobilidade no solo. Para tanto, tem-se procurado diminuir as perdas de nitrogênio no solo, bem como melhorar a absorção e metabolização do mesmo pelas plantas (PETRIKOSKI et al., 2011).

De uma forma geral o nitrato de amônio, formula química [$(NH_4)(NO_3)$] ou, a ureia, fórmula química $CO(NH_2)_2$ ou $CH_4N_2O$, são as principais fonte de nitrogênio para a agricultura. No caso brasileiro, a ureia é a opção mais econômica, sendo responsável por cerca de 57% do consumo no país (UREIA, 2015). Nesse contexto, é extremamente importante para a agricultura a produção de fertilizantes que contém nitrogênio.

O potássio (K) existe nos solos, essencialmente, sob três formas: potássio mineral (minerais primários e secundários), potássio trocável e potássio da solução. É um elemento essencial para todos os organismos vivos, em especial, para o metabolismo dos vegetais. Como principais funções na fisiologia das plantas, podemos citar (YAMADA, 1994 apud LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009):

- influência no transporte de elétrons durante a fotossíntese, com reflexo direto numa melhor capacidade energética da planta e, consequentemente, maior assimilação de carbono;
- maior síntese de carboidratos, proteínas e lipídeos;
- maior translocação de produtos fotossintetizados nas folhas;

- uso mais eficiente da água devido ao melhor funcionamento dos mecanismos de abertura e fechamento dos estômatos;

- maior resistência a pragas e doenças;

- melhor qualidade do produto colhido.

Os fertilizantes NPK (a base de nitrogênio, fosfato e potássio) fornecem gradualmente os nutrientes às plantas, por um período determinado. Requerem menor frequência de aplicação, diminuindo os gastos. Evitam danos às sementes e às raízes, decorrentes de aplicações excessivas, e são pouco suscetíveis a perdas, minimizando os riscos de poluição ambiental. Possibilitam, também, a distribuição mais homogênea dos nutrientes no substrato e favorecem a sincronização entre o fornecimento desses e a demanda fisiológica da planta (SCIVITTARO, 2004 apud PETRIKOSKI, 2011).

Segundo Gonçalves (2016), nos últimos dois verões brasileiros (2015 e 2016), a ocorrência de chuvas abaixo do esperado reduziu de forma significativa o nível dos reservatórios das usinas hidroelétricas, o que levou demasiadamente o uso das usinas termelétricas (gás natural - GN, biomassas e carvão), geradoras de Gases de Efeito Estufa (GEE), para atender à demanda da eletricidade. Tal fato evidenciou a urgência de implantação de projetos sustentáveis para avaliar a viabilidade do uso de novos materiais como elemento adsorvedor na captura ou imobilização do $CO_2$.

Hoje a humanidade libera cerca de 35 bilhões de toneladas métricas de $CO_2$ na atmosfera por meio da queima de combustíveis fósseis, ou seja, mais de quatro toneladas métricas para cada pessoa na Terra. Isso se soma ao $CO_2$ liberado por plantas, animais e outras fontes como parte do ciclo de carbono natural. O $CO_2$ produzido pela queima de combustíveis fósseis é mais do que pode ser absorvido naturalmente por plantas e oceanos. Portanto é indubitável que as concentrações de $CO_2$ na atmosfera continuarão incessantemente aumentando devido às demandas de energia (GONÇALVES, 2016).

Neste cenário há uma preocupação mundial crescente sobre a destinação dos efluentes industriais em especial os gases de efeito estufa (GEE) os oriundos das Usinas Termoelétricas (UTE). Principalmente, os países desenvolvidos continuam a

depender pesadamente de usinas termoelétricas acionadas a carvão e construídas décadas atrás com tecnologias antiquadas e ineficientes que requerem a queima de muito carvão e resultam na emissão de volume considerável de $CO_2$. A eficiência média das usinas termoelétricas acionadas nos Estados Unidos (40%) continua mais alta que a média das usinas chinesas (36%). Isso é devido aos chineses terem construído um número muito grande de usinas ineficientes, nos dez últimos anos, mas a China tem superado esta disparidade, usando os mais avançados projetos mundiais em suas usinas (GONÇALVES, 2016; REVKIN, 2009).

A participação das fontes não renováveis de energia, compostas pelos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e pela energia nuclear, é de aproximadamente 60,6% na matriz de energia elétrica mundial, restando em torno de 39,4% para as fontes renováveis (eólica, fotovoltaica, de biomassa, etc.). Essa forte dependência em relação aos combustíveis fósseis acarreta apreensão por parte da humanidade quanto ao futuro esgotamento dessas fontes de energia. Ao mesmo tempo, há uma preocupação em relação ao aquecimento global, fruto do aumento das concentrações de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, advindos da utilização dos combustíveis fósseis (EPE, 2015a).

De acordo com a Agência Internacional de Energia – IEA (2015), $CO_2$ é o gás de efeito estufa mais liberado dentre as emissões de gases de efeito estufa (GEE) global. A luta contra a mudança climática tornou-se uma característica definidora na elaboração de políticas de energia, mas as implicações são enormes.O cumprimento das metas de emissões prometidos pelos países no âmbito da Convenção das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) ainda deixaria no mundo 13,7 bilhões de toneladas de $CO_2$ – ou 60% – acima do nível necessário para permanecer na projeção de aquecimento de 2ºC até 2035(BUSTAMANTE, 2014).

Ao contrário da média mundial, o Brasil tem uma matriz de geração de energia que se origina em fontes predominantemente renováveis (usinas hidroelétricas, usinas térmicas movidas a biomassas e eólica). A expansão da hidroeletricidade esbarra no fato de que o potencial hídrico brasileiro ainda não explorado encontra-se na região amazônica, o que envolve questões ambientais e técnicas complexas para seu pleno aproveitamento (EPE, 2015a; EPE, 2015b).

Estudos desenvolvidos recentemente por nosso grupo de pesquisa demonstraram que pós e coloides de fosfatos são altamente eficientes no sequestro desses gases do efeito estufa, em especial o $CO_2$, emitido das chaminés de usinas termoelétricas (UTE) a carvão(GONÇALVES, 2016).

O presente trabalho tem como meta preparar fertilizantes (P, N, K, Ca) a partir da formulação de pelotas enriquecidas com ureia e cloreto de potássio com tamanhos da ordem de 1,4 a 3,4mm. Para isto, foram utilizados como insumo o fosfato de cálcio trifásico (FCT) e o fosfato de cálcio amorfo (ACP) saturados com $CO_2$ obtido de pesquisas com a mitigação de GEE. Para as formulações dos fertilizantes modificados, o ACP e o FCT foram impregnados com ureia e cloreto de potássio, resultando num fertilizante com a incorporação de Ca e $CO_2$.

Assim, ao mesmo tempo que se busca retirar o $CO_2$ oriundo de atividades humanas, são elas que mais contribuem com o aquecimento global. Por exemplo, estima-se que a concentração atmosférica deste gás de efeito estufa na última década foi muito superior àquelas atribuídas aos últimos 650 mil anos. No mundo inteiro se busca também um sistema de produção de alimentos ecologicamente sustentável, economicamente viável e socialmente justo, capaz de integrar o homem ao meio ambiente. A adoção de um sistema de produção disruptivo que ao mesmo tempo mitigasse os GEE, corrigisse o pH do solo e fornecesse macronutrientes para as diversas culturas vem sendo aprimorado, tanto em área tradicionalmente cultivada como em novas regiões agrícolas. Atualmente, o crescimento da agricultura sustentável se deve ao fato da agricultura convencional basear-se na utilização intensiva de produtos químicos e vem crescendo a preocupação com a pegada ambiental deixada por cada atividade humana, fazendo com que os consumidores vejam neste sistema de produção convencional uma possibilidade de risco ao meio ambiente (CRUZ et al., 2017;GONÇALVES, 2016).

# 2 OBJETIVOS

## 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo fertilizante constituído por fosfatos de cálcio (FCT e ACP) saturado com $CO_2$ e incorporado com ureia e cloreto de potássio a partir da otimização das pelotas com macronutrientes.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e quimicamente o Fosfato de Cálcio Trifásico (FCT) e o Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP) adsorvidos com $CO_2$ antes do processo de pelotização quanto à:
  - ✓ Análise química elementar (fluorescência de raios X - FRX).
  - ✓ Tamanho da partícula (granulometria a laser).
  - ✓ Área superficial e porosidade das partículas (BET).
  - ✓ Fases cristalina e amorfa (Difração de raios X - DRX).
  - ✓ Morfologia e microestrutura do material (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV).
- Otimizar a produção do novo fertilizante a partir do desenvolvimento de um prato pelotizador utilizando a tecnologia CDIO (*Conceive, Design, Implement e Operate*), e permitindo a adição de 10 e 20% (m/m) ureia e10% (m/m) cloreto de potássio ao material particulado (ACP e FCT).
- Realizar o cultivo de uma leguminosa (feijão) de ciclo rápido com uso dos fertilizantes modificados e comparar com NPK comercial quanto aos resultados do efeito dos macroconstituintes diretamente nas raízes das plantas e também corrigir o pH do solo.

# 3 REVISÃOBIBLIOGRÁFICA

## 3.1 ASPECTOS GERAIS

Todas as atividades humanas afetam o meio ambiente natural, sejam de modo benéfico ou desfavoravelmente; e o que é benéfico ou desfavorável pode depender do ponto de vista de cada um. A sustentabilidade de longo prazo de quaisquer sistemas requer análises complexas entre as perdas e os ganhos. Quase sempre existem maneiras de minimizar as perdas enquanto os benefícios são mantidos. O uso de fertilizantes não é uma exceção (CRUZ et al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Aumentar a eficiência dos fertilizantes é um grande desafio. Existe também espaço para melhoria dos produtos, mas os maiores ganhos em médio prazo podem ser obtidos pelo aprimoramento dos fertilizantes disponíveis no mercado. Muitas técnicas para que isso seja alcançado são conhecidas, contudo geralmente elas não são postas em práticas (CRUZ et al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis, o emprego de certos fertilizantes, o desmatamento, grande desperdício contemporâneo de alimentos, que têm entre seus resultados a elevação nos níveis atmosféricos de gases estufa, vêm intensificando de maneira importante o efeito estufa e desestabilizando o equilíbrio energético no planeta, produzindo um fenômeno conhecido como aquecimento global (GONÇALVES, 2016).

A agropecuária está no centro das mudanças ambientais globais tanto por sua contribuição para as emissões de $CO_2$ como pelo fato de que uma das formas mais significativas de como a mudança climática global afetará a economia é através de seus efeitos na pecuária. De acordo com o MCTI (2014), as três principais fontes de emissão de $CO_2$ da pecuária são o desmatamento para formação de pastagem, queimadas de pastagem e fermentação entérica do gado.

## 3.2 CRISE AMBIENTAL GLOBAL E CONSUMO ENERGÉTICO

A crise ambiental global tornou-se mais explícita ao longo das últimas décadas. Suas causas são diversas, porém o maior desafio é o das mudanças climáticas causadas, sobretudo, pelo acúmulo excessivo de gases de efeito estufa (GEE) resultantes da

queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural). As principais atividades responsáveis por essas emissões incluem transporte, indústria e construção civil, além de agricultura em larga escala e desmatamento (GONÇALVES, 2016).

Segundo o cenário pessimista descrito pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2014) para os próximos 100 anos, as projeções sobre os impactos das mudanças climáticas indicam perda da biodiversidade, queda na produção agrícola, intensificação de eventos extremos, dentre outros. Estudos econômicos demonstram que fazer nada custará mais caro do que agir imediatamente para reduzir as emissões de GEE.

O Brasil passou a ser parte do grupo G8+5 (G8 - grupo internacional formado pelos oito países mais desenvolvidos e industrializados do mundo; G5 - grupo internacional formado por cinco países em desenvolvimento que representam os outros de mesma categoria), porém reconhece a relevância das tecnologias como alternativas para reduzir as emissões de gases efeito estufa, como estratégia nacional sobre mudanças climáticas (GONÇALVES, 2016). Do ponto de vista das emissões de $CO_2$, a principal fonte de emissão no Brasil deriva do desmatamento (75%). Mesmo assim, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), a dependência da matriz energética aos combustíveis fósseis, atinge mais da metade.

## 3.3 PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS DE $CO_2$

O setor de geração de energia é responsável por cerca de 40% do total global de emissões de $CO_2$ segundo dados da Agência Ambiental Internacional, IEA (2016). Entretanto, outros setores como agropecuária e uso do solo também contribuem com o total de emissões de $CO_2$ e de outros gases de efeito estufa, como dióxido de enxofre ($SO_2$) e metano ($CH_4$).

### 3.3.1 Atividades de geração de energia

Os combustíveis fósseis são recursos naturais não-renováveis, possuem níveis elevados de carbono em sua estrutura química e são representados pelo carvão mineral, petróleo e gás natural. São ideais para uso em processos de geração de

energia devido ao seu alto poder calorífico. Atualmente, a maioria dos processos de geração de energia envolve a queima de derivados desses produtos.

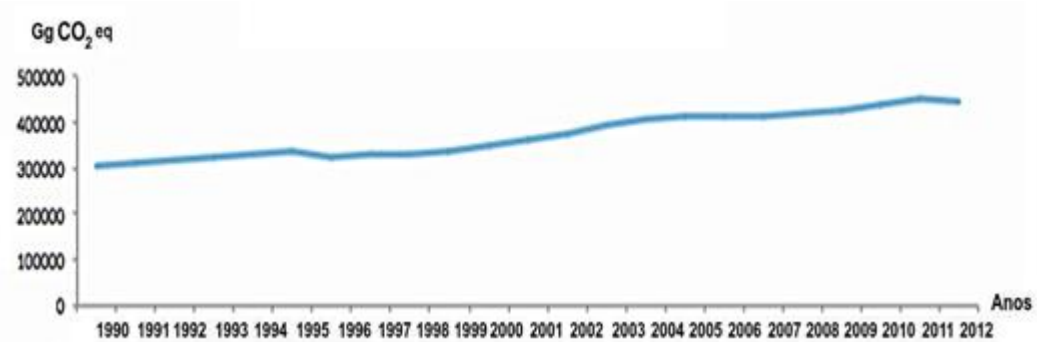
De acordo com os dados da IEA (2016), somente o carvão representa cerca de 30% da matriz energética mundial, sendo o combustível mais usado em usinas termelétricas. O petróleo e o gás natural representam 34% e 21% da matriz energética mundial, respectivamente.

### 3.3.2 Atividade Agropecuária

As atividades agropecuárias são responsáveis por emissões diretas e indiretas de GEE. No Brasil, as principais emissões desse setor são devidas à fermentação entérica do gado bovino, produzindo metano ($CH_4$), e à aplicação de adubos e fertilizantes sintéticos com forte emissão de óxido nitroso ($N_2O$) (MCTI, 2014).

A EPA (2014) também considera como emissões indiretas do setor todos os veículos utilizados na atividade agropecuária, tais como: carros, motos, tratores, caminhões, ônibus e aviões e implementos agrícolas (ceifadora, empilhadeiras, peneiradores, colheitadeiras, plantadoras, distribuidora de sólidos, etc.) movidos à gasolina, álcool e óleo diesel. As emissões de $CO_2$ do setor.são apresentadas na figura 1.

Figura 1– Emissões, em $CO_2$eq (dióxido de carbono equivalente), para o setor agropecuário brasileiro.




Fonte: MCTI- Últimos dados anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil (2014).

Pelo gráfico da figura 1, pode-se observar um crescimento gradual das emissões de $CO_2$ no período de 1990 a 2004 (aproximadamente 100.000 Gg de $CO_2$eq), uma estabilização entre 2004 e 2009 e pequeno aumento em anos subsequentes sugerindo uma tendência futura de crescimento no setor, muito embora não seja um crescimento acentuado. Tal fato pode ser explicado pelo aumento populacional

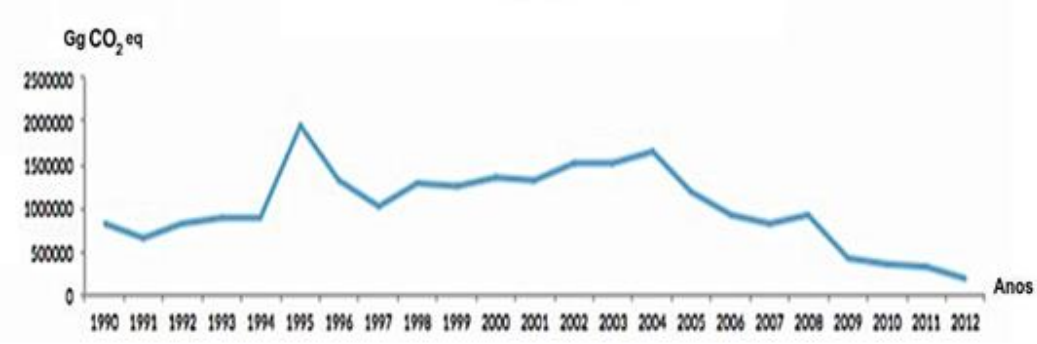
registrado pelo Censo - IBGE (2010), levando a um aumento da demanda por alimentos e por consequência, um aumento da área utilizada para cultivo e criação de animais.

### 3.3.3 Atividades de mudanças no uso e ocupação da terra e florestas

Os desmatamentos e as queimadas são grandes fontes de emissão de GEE. Sua medição é feita a partir de monitoramento por satélites pelo INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e demais órgãos ligados à proteção do meio-ambiente, como o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). Segundo o MCTI (Ministério da Ciências, Tecnologia e Inovação) (2014) as emissões do setor são avaliadas por biomas. Somente neste setor são estimadas remoções de $CO_2$, quando há crescimento da vegetação e consequente transformação de $CO_2$ em carbono fixado e liberação de oxigênio através da fotossíntese, além de emissões de $CO_2$, quando há perda de carbono para a atmosfera, pelo processo de oxidação.

No Brasil as emissões e remoções de $CO_2$são consideradas em termos de biomas, sendo o bioma da Amazônia o mais representativo devido à sua função na regulação climática mundial. Os biomas do Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga, Pantanal e Pampas são avaliados separadamente. As emissões de $CO_2$ do setor indicando mudanças de uso e ocupação do solo podem ser observadas na figura 2.

Figura 2– Emissões, em $CO_2$eq, para o setor mudanças de uso da terra e florestas e ocupação do solo brasileiro




Fonte: MCTI- Últimos dados anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil (2014)

O MCTI (2014) destaca que no período de 2004 a 2012, o bioma do Cerrado dominou as estimativas de redução de $CO_2$, devido à redução significativa do desmatamento na área (figura 2). No bioma da Amazônia, o desmatamento diminuiu, mas continua significante. Com a diminuição do desmatamento, as queimadas tendem a diminuir também. Segundo o MCTI (2014), nesse mesmo período de 2004 a 2012 houve uma estabilização na quantidade de queimadas florestais observadas para esse bioma.

## 3.4 FOSFATO DE CÁLCIO TRIFÁSICO (FCT)

O fosfato de cálcio trifásico (FCT) é um mineral da família dos ortofosfatos de cálcio que possui em sua estrutura outros pós cerâmicos fosfatados com fases cristalinas diferentes, a saber: fosfato de cálcio amorfo (ACP), o beta fosfato tricálcico ($\beta$-TCP) e a hidroxiapatita (HA) sendo majoritariamente observada a presença de $\beta$-TCP.

### 3.4.1 Fosfatos de cálcio – Apatitas

Apatita é um termo geral para minerais com composição $M_{10}(ZO_4)_6X_2$. Esse nome tem origem da palavra grega *apato* (engano) por ter sido confundida com a pedra preciosa turmalina e foi dado por Werner em 1790 (AOKI, 1991).

A família das Apatitas é um importante grupo dos ortofosfatos. É formada por diversos minerais cuja fórmula geral é $\mathbf{M}_{10}(\mathbf{Z}O_4)_6\mathbf{X}_2$, semelhante a dos calcários cristalinos, em que **M** pode ser um dos diversos metais (geralmente de cálcio, Ca), **Z** é o mais comumente de fósforo (P), e **X** é comumente hidróxido (OH) ou um átomo de halogênio tal como flúor (F) ou cloro (Cl). Os compostos dessa família possuem uma estrutura semelhante (sistema hexagonal, grupo espacial, P63/m), apesar de larga faixa de composições (BEN-NISSAN, 2014).

Na Natureza, os fosfatos de cálcio não se encontram em estado livre, mas sob a forma de compostos, como a hidroxiapatita de corais, ou sintetizados por métodos utilizando reagentes químicos. Os fosfatos de cálcio possuem aplicação em diversas áreas, não se restringindo apenas à área de engenharia de materiais (reciclagem). Na citada área, os fosfatos de cálcio vêm sendo estudados como um dos minerais de ocorrência natural explorado para o fornecimento de fósforo e cálcio para as

indústrias químicas e de fertilizantes (CONZ; GRANJEIRO; SOARES, 2005apud OSTHUES, 2012).

### 3.4.2 Fosfato de cálcio amorfo (ACP)

O fosfato de cálcio amorfo (*amorphous calcium phosphate* - ACP) representa uma classe especial de sais de ortofosfato de cálcio. Com química variável, o ACP não possui ordens de orientação de longo alcance (*long-range orientation* - LRO) nem de translação nas posições atômicas. Até recentemente, o ACP era considerado como um composto químico individual. No entanto, ele apenas é um estado amorfo de outros ortofosfatos de cálcio (GONÇALVES, 2016; DOROZHKIN,2012).

Dependendo da temperatura de produção, o ACP é dividido em dois grupos principais: ACP em temperatura elevada e ACP em baixa temperatura (preparado em soluções aquosas). Quando fosfatos de cálcio são precipitados a partir de soluções aquosas, com pH neutro ou alcalino, uma fase amorfa metaestável forma-se rapidamente nos estágios iniciais da reação. Esta fase é denominada fosfato de cálcio amorfo (ACP) que corresponde a hidroxiapatita deficiente em cálcio. Sua fórmula é dada por $Ca_3(PO_4)_2.nH_2O$, com n = 3 a 4,5. A sua composição química depende do valor do pH, bem como da concentração de íons cálcio e fosfato da solução reagente (OSTHUES, 2012; APARECIDA et al., 2007).

Geralmente, um ACP é a primeira fase de precipitado a partir de uma solução supersaturada preparada por mistura rápida de soluções contendo íons de cálcio e ortofosfato (GONÇALVES, 2016; DOROZHKIN, 2012; ELLIOT, 1994).

O tempo de vida do ACP em solução aquosa depende da presença de moléculas de aditivos e de íons, pH, força iônica e temperatura. Assim, ele pode persistir por períodos consideráveis e manter o estado amorfo sob algumas condições experimentais específicas. (ELLIOT, 1994; AMJAH, 1998; DOROZHKIN,2012; GONÇALVES, 2016).

A composição química do ACP depende fortemente do pH da solução e das concentrações de soluções de mistura. O tempo de indução antes da formação do ACP é altamente sensível à composição da solução, e este tempo pode ser reduzido pelos seguintes fatores:alta concentração inicial de [Ca] x [P] ou razão molar Ca/P,

altas temperaturas ou valores de pH, ou por uma constante dielétrica baixa ou pela presença de íons $P_2O_7^{4-}$, $F^-$, $Mg^{2+}$ ou $CO_3^{2-}$, ou colágeno (GONÇALVES, 2016; DOROZHKIN,2012).

Segundo Souza (2014), ACP de alta temperatura pode ser preparado usando processamento de alta energia em temperaturas elevadas. O ACP ao ser calcinado a 900ºC gera um novo composto, chamado de BCP, que possui em sua composição as fases da hidroxiapatita (HA) e do beta fosfato tri-cálcico (β-TCP).

### 3.4.3 Beta fosfato tri-cálcico (β -TCP)

O beta-fosfato tri-cálcico ou tri-cálcio (β -TCP) não pode ser precipitado de soluções aquosas. Sua fórmula é dada por $Ca_3(PO_4)_2$.É uma fase formada em alta temperatura, obtido a 800°C pela decomposição térmica da hidroxiapatita deficiente em cálcio ou pela reação em estado sólido de ortofosfatos de cálcio ácidos, como por exemplo, o fosfato dicálcico não hidratado ($CaHPO_4$) com óxido de cálcio (CaO) (FERREIRA, 2009apudOSTHUES, 2012).

OSTHUES (2012) ressalta que esta fase de apatita pode ocorrer nas formas alotrópicas α (alfa), α', β (beta) e γ (gama). As temperaturas de transição e sequência de ocorrência destas formas são apresentadas na equação 1. A forma alotrópica γ só ocorre em altas pressões.

(1) $$\beta\text{-TCP} \xrightarrow{1120 - 1180^{\circ}C} \alpha\text{-TCP} \xrightarrow{1430 - 1470^{\circ}C} \alpha'\text{-TCP}$$

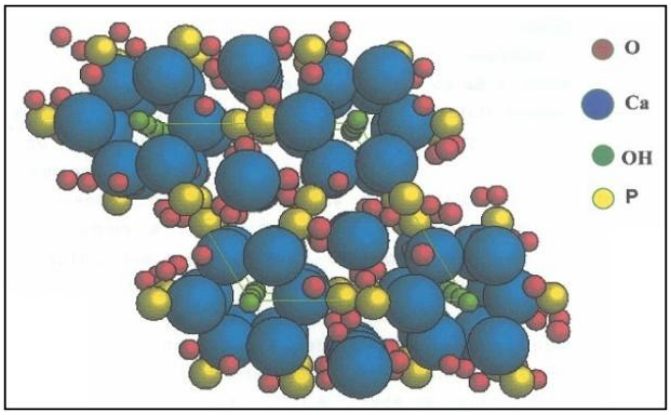
### 3.4.4 Hidroxiapatita (HA)

A hidroxiapatita (HA) é o constituinte mineral natural encontrado no osso e representa de 30 a 70% da massa dos dentes e ossos. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração. Essas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos bem como no tratamento de

remoção de metais pesados em águas e solos (COSTA et al., 2009 apud SOUZA, 2014).

Segundo Gonçalves (2016), a hidroxiapatita raramente ocorre na natureza. Sua estrutura é similar a fluorapatita. Esses minerais ocorrem como constituintes de várias rochas ígneas e metamórficas, especialmente em calcários cristalinos. A fórmula estequiométrica da hidroxiapatita é $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, com razão Ca/P igual a 1,67 e é o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel de todos. Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser considerados as sintetizadas em baixas temperaturas, apresentando tamanho de cristais pequenos e baixa cristalinidade e as sintetizadas em altas temperaturas, apresentando tamanho de cristais grandes e boa cristalinidade.A hidroxiapatita apresenta estrutura cristalina hexagonal com dimensões de célula unitária a = b = 0,9432nm e c = 0,6875nmconforme a figura 3.

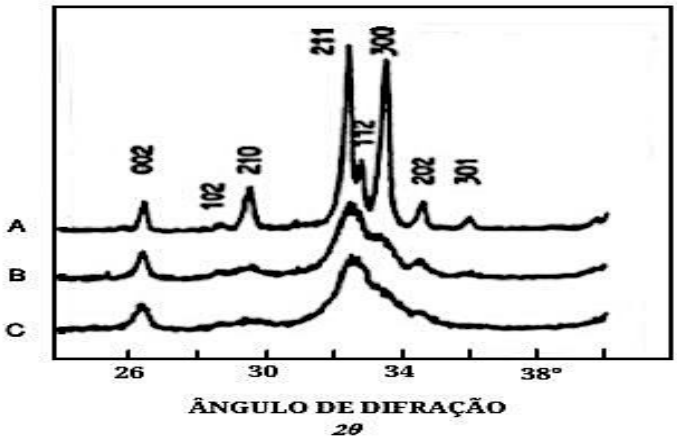
Figura 3 – Estrutura cristalina da hidroxiapatita.




Fonte: Almqvist et. al (1999).

Diversos tipos de apatitas diferem em cristalinidade e concentração de constituintes menores, principalmente Mg e $CO_3$. A cristalinidade e a solubilidade dependem dessa diferença de concentração de átomos de Mg e N, e grupos $CO_3$ e $HPO_4$(GONÇALVES, 2016). O difratograma com as diferença de cristalinidade entre as apatitas biológicas de esmalte (A), dentina (B) e osso (C) é apresentado na figura 4.

Figura 4 – Difratograma com 3 espécies de HA.




Fonte: Gonçalves (2016)

O padrão do DRX da HA possui diversos picos no intervalo de cerca de 7º até 60º 2$\theta$ CuK$\alpha$. Os picos mais intensos, que coincide com os picos da região amorfa se fosfatos de cálcio amorfos também estão presentes, encontram-se no intervalo de 30º a 35º. Fases de impurezas, tais como fosfato de α- e β-fosfato tricálcico (TCP), mesmo CaO, podem também estar presentes e devem ser controladas a níveis baixos para bioatividade adequada do produto (BEN-NISSAN,2014).

Uma das propriedades da HA é a alta capacidade de adsorção. Tal característica ocorre em função da estrutura do poro e da natureza físico-química de sua superfície(GONÇALVES, 2016).

## 3.5 FERTILIZANTES

Na agricultura moderna, a forma de fertilização mais utilizada é por meio de fontes industrializadas de nutrientes. Estas fontes são basicamente fertilizantes solúveis como o NPK (mistura de diferentes concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio), além de outros micronutrientes específicos para cada tipo de cultura e solo. A adubação que utiliza os fertilizantes solúveis tem como principal vantagem à rápida disponibilização de nutrientes para as plantas e, a partir da década de 1970, possibilitou a produção agrícola em solos tropicais profundos e muito pobres em nutrientes (TOSCANI; CAMPOS, 2017).

A importância e a função dos fertilizantes minerais numa agricultura economicamente desenvolvida, ecologicamente correta, socialmente justa, sustentável e não sustentada é primordial. São materiais, naturais ou

manufaturados, que contêm nutrientes essenciais para o crescimento normal e o desenvolvimento das plantas, não são biocidas e dão vida (CRUZ et. al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009 ).

Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira segundo Instrução normativa nº 46, de 22 de novembro de 2016 (IN 46) da Lei Federal 6.894, de 16 de dezembro de 1980 como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas , fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas” . Sua participação é fundamental para o aumento do rendimento físico da agricultura, a produtividade.Têm como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o potencial produtivo.

Os fertilizantes podem ser classificados sob o ponto de vista físico como sólidos, os mais comuns, (pó ou grânulos) e fluidos (líquidos – soluções / suspensões e gasosos) como a amônia anidra, aplicada na forma liquefeita. E sob o ponto de vista químico podem ser classificados como minerais, orgânico-minerais e orgânicos, de origem animal ou vegetal (CRUZ et al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Cruz et al. (2017) destaca que entre os nutrientes minerais, os mais importantes são divididos em três grupos segundo o grau de importância e a quantidade necessária às plantas:

> • macronutrientes primários – assim denominados por serem absorvidos em grandes quantidades pelas plantas, como: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), normalmente fornecidos às plantas na forma de misturas ou formulações, pertencentes ao grupo NPK;
>
> • macronutrientes secundários – que são absorvidos em menores quantidades pelas plantas, como: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e enxofre (S);
>
> • micronutrientes – assim chamados por serem administrados em quantidades menores do que as dos macronutrientes, como: boro (B), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), níquel (Ni) – se presentes no solo em quantidade excessiva à demanda das plantas, podem ser tóxicos aos vegetais.

Juntamente com os elementos não minerais que são o carbono, oxigênio e hidrogênio, os macronutrientes primários são os constituintes de muitos componentes das plantas, tais como proteínas, ácidos nucléicos e clorofila. São essenciais para processos de transferência de energia, manutenção da pressão interna e ação enzimática (CRUZ et al. 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

O uso de fertilizantes proporciona o aumento da produção agrícola, desde que eles sejam aplicados da forma adequada e nas quantidades técnicas recomendadas para correção de deficiências nutricionais do solo e da cultura correspondente (FIUZA et al., 2013).

Em razão das características ácidas do solo brasileiro, a aplicação de fertilizantes é normalmente acompanhada de outras medidas, como a correção da acidez do solo, que permitam melhorar a taxa de absorção dos nutrientes pela planta (CRUZ et al.,2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

### 3.5.1 Nitrogênio

O nitrogênio (N) é o motor do crescimento da planta. Em geral, é o elemento que as plantas necessitam em maior quantidade. Porém, devido à multiplicidade de reações química e biológica, à dependência das condições ambientais e ao seu efeito no rendimento das culturas, o N é o elemento que apresenta maiores dificuldades de manejo na produção agrícola mesmo em propriedades tecnicamente orientadas (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

As formas preferenciais de absorção de N pelas plantas são a amônia ($NH_4^+$) e o nitrato ($NO_3^-$). Compostos nitrogenados simples também podem ser absorvidos, como ureia e alguns aminoácidos, mas são poucos encontrados na forma livre no solo (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

É o constituinte essencial das proteínas vegetais e atua no crescimento e nas brotações da planta, ou seja, é utilizado pelos vegetais para a metabolização de proteínas fundamentais para o crescimento e desenvolvimento da planta. Sem ele as plantas não podem realizar a fotossíntese nem a respiração, ou seja, a planta não cresce normalmente, torna-se pequena e com um menor número de folhas. A presença de folhas amareladas é um bom indício de falta de nitrogênio (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Uma correta aplicação de nitrogênio é também importante para a absorção dos outros nutrientes pelas plantas.Representa o elemento mineral exigido em maiores quantidades pelas plantas, sendo a sua disponibilidade frequentemente limitante ao crescimento das mesmas (PETRIKOSKI et al., 2011).

Encontra-se esse elemento em ureia ($CH_4N_2O$), sulfato de amônio($(NH_4)_2SO_4$), adubos compostos com grande percentual de N, como NPK 10-10-10 (químicos) e esterco bovino e de aves, húmus de minhoca e farinha de peixe (orgânicos) (PETRIKOSKI et al., 2011).

Neste contexto, pode-se observar um grande número de adubos nitrogenados que utilizam a ureia, pois, ela apresenta aproximadamente 46,7% de nitrogênio (N), oxigênio (O) 26,6% e hidrogênio (H) 6,7% solúveis em água, absorve com facilidade a umidade do ar (higroscopicidade), razão por que seus grânulos são revestidos com material protetor para diminuir a higroscopicidade. No solo, o nitrogênio da ureia se transforma em amônia ($NH_3$) gasosa e nitrato ($NO_3$) (PETRIKOSKI et al., 2011; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

As plantas, de modo geral, respondem bem a adubação nitrogenada onde o efeito externo mais visível é a vegetação verde e abundante. Porém, o excesso de N é prejudicial. A dose deste elemento, fornecida à cultura, deve ser bem equilibrada em relação à quantidade dos outros elementos de que a planta necessita, principalmente, fósforo e potássio (PETRIKOSKI et al., 2011; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

### 3.5.2 Fósforo

A matéria-prima básica do fósforo ($P_2O_5$) é a rocha fosfática, rica de minerais do grupo da apatita. Depois do beneficiamento, o concentrado fosfático atinge teores de $P_2O_5$ que variam entre 32% e 38%. Devido ao componente fósforo, uma das principais aplicações da apatita é na fabricação de ácido fosfórico para fertilizantes que, tanto em escala mundial quanto nacional, consome cerca de 90% da sua produção. Portanto, apenas 10% se destinam as outras aplicações (LOPES, 1998;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Dos fertilizantes fosfatados, 90% são obtidos por via química, 2% por via térmica e 6% são aplicados sob a forma natural. Os restantes 2% são obtidos de forma específica para outras aplicações (LOPES, 1998; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

O fósforo pode ser adicionado ao solo como adubo comercial (químico), esterco, restos de colheita e outros subprodutos. Como estas práticas de utilização não são

suficientes para a fertilidade do solo, existe a necessidade de se usar outras fontes como potássio e nitrogênio em conjunto com o fósforo (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

O fósforo atua principalmente na floração, na maturação da planta, na formação de frutos, no crescimento das raízes e na multiplicação das células. É essencial às plantas e deve estar presente em uma forma inorgânica simples para que possa ser assimilado. Atraso no florescimento, flores quebradiças e pequeno número de frutos e de sementes são indícios de falta de fósforo (LOPES, 1998).

Encontra-se esse elemento em superfosfatos, termofosfatos e adubos compostos com alto percentual de P, como NPK 04.14.08 (químicos) e farinha de ossos e farinha de peixe (orgânicos) (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

### 3.5.3 Potássio

O potássio é absorvido, ou retirado do solo, pelas plantas, na forma iônica ($K^+$). É um nutriente essencial para todos os organismos vivos. Tem como principal função promover a reciclagem dos nutrientes necessários ao crescimento das plantas (LOPES, 1998; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

Desempenha uma função importante na ativação de enzimas (diversos processos metabólicos tais como a fotossíntese, síntese de proteínas e carboidratos), tem também incidência no balanço de água e no crescimento de meristemas (LOPES, 1998).

As plantas bem providas de potássio são mais resistentes a doenças. Crescimento lento, aspecto queimado nas folhas mais velhas, raízes pouco desenvolvidas, caules fracos e muito flexíveis e formação de sementes e frutos pouco desenvolvidos são indícios de falta de potássio (LOPES, 1998).

Encontra-se esse elemento em cloreto de Potássio (KCl) com aproximadamente 52,4% K e 47,6% Cl, Sulfato de Potássio($K_2SO_4$) e em adubos compostos com alto percentual de K, como NPK 10.10.10 (químicos) e cinza de madeira e esterco bovino (orgânicos) (CRUZ et al., 2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

### 3.5.4 Fertilizantes NPK

A sigla NPK é utilizada em estudos de agricultura e designa a relação dos três principais nutrientes para as plantas – nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) – chamados de macronutrientes na composição de um fertilizante. Podem se apresentar de diversas formas para o consumo final: em grãos, em pó, misturados ou não, etc. A mistura geralmente consiste em reunir diversos ingredientes para atender às necessidades de N, P e K na formulação desejada (CRUZ et al.,2017;LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

O processo de fertilização de solo pode ser realizado, geralmente, utilizando a mistura em forma de pó, farelo ou grânulos. Os produtos finais da indústria de fertilizantes resultam, tecnicamente, da mistura de produtos originários da rota nitrogenada (N), da rota fosfatada (P) e da rota potássica (K). Esses fertilizantes compostos apresentam-se em dois tipos distintos: grânulos únicos homogêneos da mistura dos nutrientes N, P e K (NPK *bulk blend fertilizers*) e mistura dos granulados individuais de N, P e K (NPK *complex fertilizers*). Os últimos são mais caros, porém oferecem mais vantagens em termos de flexibilidade na aplicação, por permitirem especificações mais adequadas a cada caso. Como exemplo de um fertilizante, podemos citar o fertilizante mineral NPK $_{10–10–10}$ que fornece 10% de nitrogênio, 10% de fósforo e 10% de potássio ao solo (CRUZ et al., 2017; LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009).

A legislação brasileira que trata o tema de fertilizantes é composta da Lei Federal 6.894, de 16 de dezembro de 1980 (BRASIL, 1980), que dispõe sobre a fiscalização da produção e comércio de fertilizantes, define-os como “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas” (Decreto 86.955 publicado no DOU em 24.02.82), de sua regulamentação dada pelo Decreto 8.384, de 29 de dezembro de 2014 (BRASIL, 2014), bem como da Instrução Normativa 46, de 22 de novembro de 2016 (BRASIL, 2016).

Os regulamentos estabelecem as normas relativas às definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à

agricultura. O papel de órgão fiscalizador é exercido pelo Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento (MAPA).

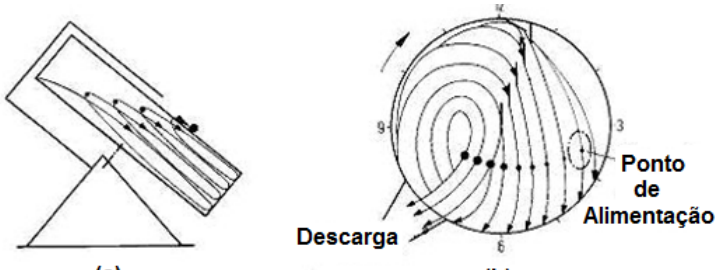
## 3.6 Processamento de Pelotas por aglomeração a temperatura ambiente

Para Menezes, Andreoli,Chiba, e Seo (2013), a pelotização é um processo de aglomeração de pós com o objetivo de agregar a parcela de finos (tamanho inferior a 0,15 mm) em esferas com granulometria e qualidade adequadas – as pelotas – para sua utilização. De forma bastante genérica, a pelotização pode ser dividida em três etapas distintas:

a) preparação e mistura das matérias-primas;
b) formação das pelotas verdes;
c) tratamento térmico.

A produção das pelotas é realizada em pratos pelotizadores. Estes equipamentos possuem um dispositivo para controle da rotação, inclinação e ponto de alimentação (MENEZES et al., 2013). O princípio de funcionamento do prato de pelotização é mostrado na figura 5.

Figura 5– Princípio de funcionamento do prato de pelotização




**Vista lateral do disco de pelotização e a formação de diferentes camadas.**

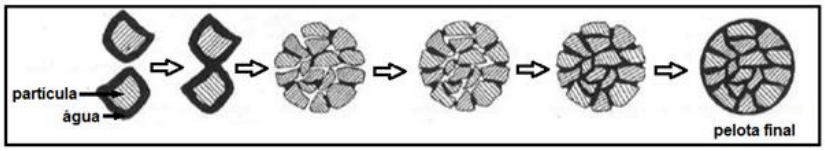
**Vista frontal do disco de pelotização e o movimento das pelotas em várias etapas de crescimento.**

Fonte: Meyer(1980)

A formação de pelotas ocorre durante o movimento de rotação do prato pelotizador, onde as partículas envolvidas por um filme superficial de água vão se aglomerando uma nas outras, originando núcleos que crescem continuamente até o tamanho desejado (MENEZES et al., 2013).

O processo de aglomeração na formação da pelota pode ser visualizado na figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de formação da pelota




Fonte: Meyer (1980)

A união das partículas é obtida pelos efeitos mecânicos de rolamento, da tensão superficial, da adição de aglomerantes, de água e de mistura seca. Os aglomerantes servem para melhorar a formação das pelotas, proporcionando plasticidade ao material e também maior rigidez mecânica (MENEZES et al., 2013).

## 3.7 Tecnologia CDIO utilizada no desenvolvimento do ensino de engenharia

A Iniciativa CDIO (CDIO é um inicialismo de marca registrada para "*Conceive, Design, Implement e Operate*") é um quadro educacional que enfatiza os fundamentos de engenharia estabelecidos no contexto de conceber, projetar, implementar e operar sistemas e produtos do mundo real. Ao redor do planeta, os colaboradores da iniciativa adotaram o CDIO como o quadro de seu planejamento curricular e avaliação baseada em resultados (CDIO Initiative, 2017).

O conceito CDIO foi originalmente concebido pelo MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) no final da década de 1990. Já em 2000, o MIT em colaboração com três universidades suecas - *Chalmers University of Technology, Linköping University* e *Royal Institute of Technology* - formalmente fundaram a Iniciativa CDIO numa plataforma global de aprimoramento e desenvolvimentos de produtos e processos aplicados nas engenharias e no ensino de engenharia. Recentemente, tornou-se uma organização de colaboração internacional, com as melhores universidades de todo o mundo adotando o mesmo conceito para pequenos e/ou grande projetos envolvendo o desenvolvimento de quaisquer novas tecnologias. Os novos colaboradores do CDIO reconhecem que as mudanças geradas nos arquetipos da educação tradicional,quando da aplicação do CDIO no ensino de engenharia, foi fortemente percepitvel após sua operacionalização em uma variedade de instituições, e que educadores em todas as partes do planeta e de um enorme espectro profissional poderão aperfeiçoar projetos e/ou prototipos a partir desta prática. A rede CDIO, portanto, acolhe membros de diversas instituições que vão

desde as melhores universidades, passando por institutos de ciência e tecnologia internacionalmente reconhecidos a escolas técnicas locais dedicados a fornecer aos alunos a base inicial em engenharia (CDIO Initiative, 2017; PEREIRA, BARRETO E PAZETI, 2017).

De acordo com a CDIO Initiative (2017), atualmente os colaboradores ao redor do mundo mantêm um diálogo sobre o que funciona e o que apresenta dificuldades, e permanentemente continuam refinando o projeto. A partir desta cooperação internalcional membros do CDIO colaboram num processo gerenciado por um Conselho composto por membros fundadores e novos associados.

O *establishment* do CDIO consiste em quatro partes: conhecimento técnico e raciocínio; competências pessoais e profissionais; habilidades interpessoais e o Conselho do CDIO (CDIO Initiative, 2017).

A visão do CDIO consistiu da educação baseada nos fundamentos da engenharia de concepção multidisciplinar, proativa, integradora dos saberes e uma grande preocupação socioambiental. Neste contexto de Conceber-Desenhar-Implementar-Operar, busca-se uma formação holistica, com revisões permanentes da grade curricular baseada na reestruturação e interligação das atividades acadêmicas os preceitos ou ideais relevantes do CDIO representando o estado da arte, ou seja, um novo modelo de aprendizagem no ensino de engenharia. A diversificação de aplicações reais com as experiências de desenhar/implementar, incluindo aprendizagens ativas e experimentais, tanto em sala de aula como em espaços de trabalho, laboratórios, etc. Vem produzindo melhorias contínuas do ensino e projetos de engenharia através de monitorização permanente e processos de avaliação internos e externos (CDIO Initiative, 2017; PEREIRA, BARRETO E PAZETI, 2017).

## 3.8 Medição do pH do solo

O pH (potencial hidrogeniônico) é um índice usado para indicar os níveis de neutralidade, acidez ou alcalinidade de qualquer meio. O pH também pode ser usado para analisar os solos, o que ajuda bastante no monento do cultivo, como por exemplo, plantas de jardim ou culturas agrÍcolas comerciais.Normalmente, o valor do pH varia de níveis entre 0 e 14. No caso dos solos, esses, quanto mais ovalor for menor que 7, mais o meio é considerado ácido. Níveis próximos de 7 são neutros e

os que estiverem acima desse número, são considerados alcalinos, ou simplesmente, básicos (LOPES, 1998).

Esses valores de pH são importantes para analisar se o solo é realmente fértil e pronto para receber algum tipo de plantação. Os níveis adequados usados na agricultura devem ser entre 5,5 e 6,5. Todavia, o pH pode variar por vários motivos naturais, como rochas, sais minerais e algumas outras substâncias que são associadas a ele para facilitar o plantio. O calcário, por exemplo, é um elemento que mais têm capacidade de alterar o pH (LOPES, 1998).

O pH pode ser medido por um aparelho chamado phmetro de solo. Ele funciona realizando a leitura das características ácidas e básicas do meio em questão. Essas características são bastante importantes para o desenvolvimento de algumas plantas, influenciando até mesmo nas cores que algumas flores adquirem. Tal fato pode ser observado nas hortênsias, que em alguns locais nascem azuis e em outros em um tom de rosa. Isso acontece justamente em virtude da acidez do solo, ou seja, quanto mais ácido, maior a probabilidade da coloração azul aparecer (LOPES, 1998).

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental proposto seguiu cinco etapas pré-determinadas, para a pesquisa exploratória, a saber:

1- Preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ e caracterização.

2- Desenvolvimento de um prato pelotizador baseado na metodologia CDIO (*Conceiving, Designing, Implementing, Operating)*.

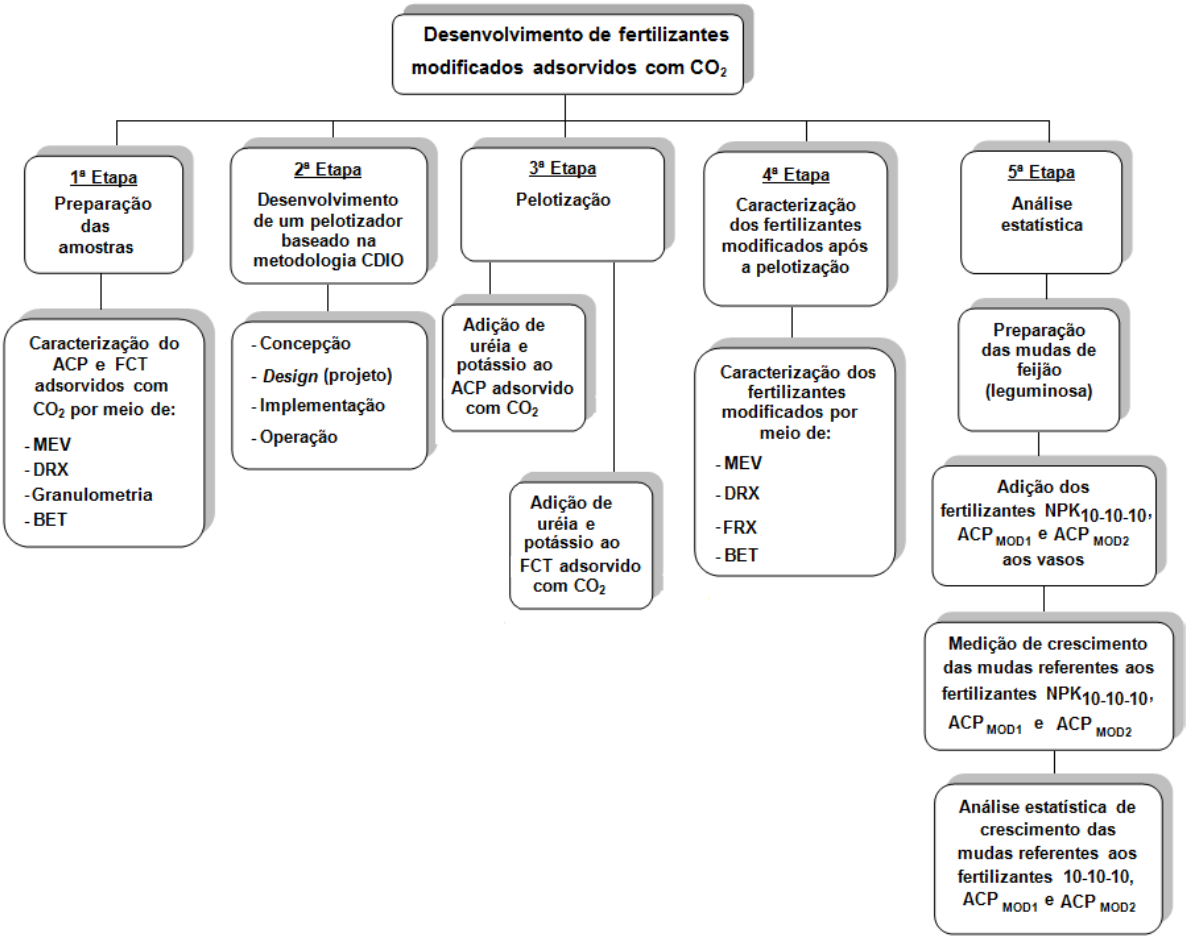
3- Adição de ureia e cloreto de potássio ao ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ para obtenção dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$(10% em massa de ureia e 10% em massa de cloreto de potássio), $ACP_{MOD2}$ (20% em massa de ureia e 10% em massa de cloreto de potássio) e $FCT_{MOD1}$ (8% em massa de ureia e 10% em massa de cloreto de potássio)e posterior pelotização.

4- Caracterização das amostras dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ após a pelotização.

5- Preparação das mudas de feijão em três vasos distintos, adição dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e fertilizante NPK 10-10-10 aos vasos e posterior análise estatística.

O fluxograma esquemático mostrado na figura 7 descreve cada uma das etapas do procedimento experimental envolvidas na formulação e caracterização dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ e análise estatística dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

Figura 7 – Etapas de desenvolvimento




Fonte: Próprio autor

A metodologia desta pesquisa consiste no desenvolvimento de um fertilizante modificado a base de fosfato de cálcio. Este particulado sólido foi testado por Gonçalves (2016) como adsorvente em processo de captura de $CO_2$ por meio da técnica PSA (adsorção por pressão balanceada) em leito fluidizado, a temperatura ambiente (25 ± 2)ºC.

Para o FCT, Gonçalves (2016) obteve o valor de 319L de $CO_2$ adsorvido. Considerando que a massa de um mol de $CO_2$ é igual a 44g e o volume 22,4L na CNTP, Gonçalves (2016) verificou que a quantidade total adsorvida foi de 627g. Portanto, como a amostra de FCT utilizada no leito de fluidização foi de 50g, Gonçalves (2016) concluiu que ocorreu uma adsorção de 12,5g de $CO_2$ por grama de FCT.

Para o ACP utilizado nesta pesquisa (chamado de reutilizado), Gonçalves (2016) calculou uma quantidade máxima de $CO_2$ adsorvido da ordem de 500L.

Considerando mesma metodologia do FCT, Gonçalves (2016) verificou que a quantidade total adsorvida foi de 982g. Portanto, como a amostra de ACP utilizada no leito de fluidização foi de 50g, Gonçalves (2016) conclui que ocorreu uma adsorção de 19,6g de $CO_2$ por grama de ACP.

Comparando com os resultados obtidos por Souza (2014) e Gonçalves (2016) para o ACP e FCT, considerando o ciclo de 300 minutos de exposição ao $CO_2$, a quantidade adsorvida pelo ACP utilizado por Souza (2014) seria da ordem de 1.080L, o que representa um valor de 21,6g de $CO_2$ por grama de ACP. A tabela 1 mostra os valores adsorvidos pelo FCT e ACP nos ensaios de adsorção em comparação com os resultados obtidos pelo ACP utilizado por Souza (2014).

Tabela 1– Comparativo da quantidade de $CO_2$ adsorvido (por grama de adsorvente).

| **Material** / **Ciclo** | **Quantidade de $CO_2$ adsorvido (por grama de adsorvente)** | | |
|---|---|---|---|
| | **FCT** | **ACP (reutilizado)** | **ACP** |
| **180 min** | 7,0 g | 12,5 g | 15,9 g |
| **300 min** | 12,5 g | 19,6 g | 21,6 g* |

O valor com (*) é teórico, uma vez que Souza (2014) não efetuou nenhum teste com esse material utilizando um tempo de medição de 300 minutos.
Fonte: Gonçalves, (2016)

## 4.1 TECNOLOGIA UTILIZADA NO DESENVOLVIMENTO DOPELOTIZADOR

A tecnologia utilizada nessa etapa baseou-se nos preceitos da iniciativa CDIO de conceber, projetar, implementar e operar (*Conceiving, Designing, Implementing, Operating - CDIO*) proposto pelo *Massachussets Instituteof Technology (MIT),* em 2007. Este novo prato pelotizador foi aprimorado a partir de problemas ou necessidades reais que envolveram o projeto inicialmente (pequena quantidade de materiais e pelotas processadas a temperatura ambiente), assim se buscou conceber uma solução para o problema, seguida do desenho, desenvolvimento e operação, fechando o ciclo em torno de um produto real, com utilidade bem definida para o escopo desta pesquisa.

Inicialmente, a pesquisa foi conduzida utilizando o equipamento de pelotização disponível na PHOSTHER. Entretanto, devido a problemas diversos, onde a principal dificuldade foi de se obter uma grande quantidade de material adsorvido com $CO_2$

(mínimo de 1 kg) para a pelotização dos fertilizantes, não foi possível utilizar esse equipamento. Então houve a necessidade de se criar um novo equipamento, que foi concebido, projetado, desenvolvido e testado para pelotização no CEFET-MG.

Os equipamentos de pelotização utilizados durante a pesquisa são mostrados na figura 8. A imagem 1 mostra o pelotizador da empresa PHOSTHER utilizado nos primeiros ensaios deste trabalho. A imagem 2 mostra o pelotizador em fase de construção e testes. A imagem 3 mostra o dispositivo utilizado atualmente com melhorias implementadas e incorporadas.

Figura 8 – Evolução do equipamento para pelotização

1) Pelotizador da empresa PHOSTHER

2) Pelotizador parcialmente modificado

3) Pelotizador novo

Fonte: Próprio autor

Os detalhes do equipamento de pelotização desenvolvido nesta pesquisa são mostrados na figura 9.

O equipamento de pelotização que possui um prato pelotizador (diâmetro de 150 mm)com inclinação ajustável, rotação em 3 estágios de velocidades fixas (base do ventilador Britânia B-20), acoplamento de um dimmer para ajustes das velocidades de rotação do prato de acordo com a necessidade da formação das pelotas e acoplamento de uma base de descarga das pelotas.

Figura 9 – Equipamento de pelotização: a) pelotizador com acoplamento da base de descarga das pelotas b) pelotizador sem acoplamento da base de descarga das pelotas c) ajuste de inclinação do pelotizador.

a) b) c)

Fonte: Próprio autor

Dimmers são circuitos que, intercalados com cargas na rede de energia elétrica, permitem controlar a sua potência, ou seja, eles possibilitam o controle da velocidade de motores universais formados por um único enrolamento indutivo (figura 10).

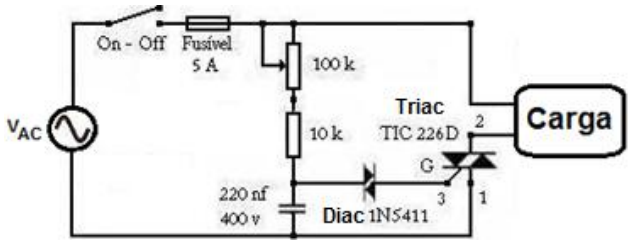
Figura 10 – Dimmer utilizado para ajustes da velocidade de rotação do prato

Fonte: Próprio autor

Os Dimmers são amplamente utilizados na indústria eletroeletrônica, onde sua função é controlar a intensidade de corrente e consequentemente a potência da carga que esta sob o seu controle.

O diagrama esquemático do dimmer utilizado para controlar a velocidade de rotação do prato pode ser observado na figura 11.

Figura 11 – Diagrama esquemático do dimmer




Fonte: Próprio autor

No circuito da figura 11 temos um TRIAC(*Triode for Alternating Current*) como elemento principal capaz de conduzir a corrente principal da carga e um DIAC (*Diode for Alternating Current*) como elemento de disparo do TRIAC.

O TRIAC é utilizado para chavear corrente alternada e pode ser disparado tanto por uma tensão positiva quanto por uma tensão negativa aplicada no eletrodo de disparo (gate). Uma vez ativado o gate, o TRIAC continua a conduzir até que a corrente elétrica caia abaixo do valor de corte. Isto torna este componente eletrônico um conveniente dispositivo de controle para circuitos de corrente alternada, que permite acionar grandes potências com circuitos acionados por correntes da ordem de miliamperes.

O DIAC é um diodo que conduz corrente elétrica apenas após a tensão de disparo ser atingida e para de conduzir quando a corrente elétrica cai abaixo de um valor característico, chamado de corrente de corte. Este comportamento é o mesmo nas duas direções de condução de corrente. A tensão de disparo é por volta dos 30 volts para a maioria destes dispositivos.

Então, por meio da metodologia CDIO para a concepção, inovação e desenvolvimento de projetos, foi criado um equipamento para pelotização de fertilizante modificado. Este equipamento é formado por um prato pelotizador (figura 9) com acoplamento de um dimmer (figura 11) para ajustes das velocidades de rotação. O prato possui um movimento de rotação onde as partículas envolvidas por um filme superficial de água vão se incorporando uma nas outras, originando núcleos que crescem continuamente até o tamanho desejado. A união das partículas é obtida pelos efeitos mecânicos de rolamento, da tensão superficial, da adição de aglomerantes, de água e de mistura seca.

## 4.2 MATERIAIS

Para a produção do $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Pós de ACP e FCT saturados com $CO_2$ (Gonçalves, 2016).
- Ureia (P.A.) da Vetec Química Fina Ltda.
- Cloreto de potássio (produto inorgânico industrial - Sufal).
- Hidróxido de sódio (produto inorgânico industrial - Sufal).
- Álcool etílico (P.A.) da Vetec Química Fina Ltda.

## 4.3 MÉTODOS

### 4.3.1 Processo de preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$

Segundo Gonçalves (2016), para a produção do pó de FCT foi escolhida e utilizada a técnica de precipitação por via úmida. Esta rota de síntese envolve reações por via úmida entre precursores de cálcio e fósforo com controle de temperatura e pH da solução.

O pó de FCT foi obtido após o material decantado ser separado do excesso de água destilada utilizada na reação de neutralização ácido-base, e em seguida, ser submetido a tratamento térmico, onde o precipitado resultante em forma de pasta ou emulsão é secado a temperaturas entre 300ºC e 600ºC, produzindo um precipitado sólido muito semelhante ao gesso. A técnica de precipitação por via úmida é vantajosa, devido ao seu baixo custo e simplicidade (GONÇALVES, 2016).

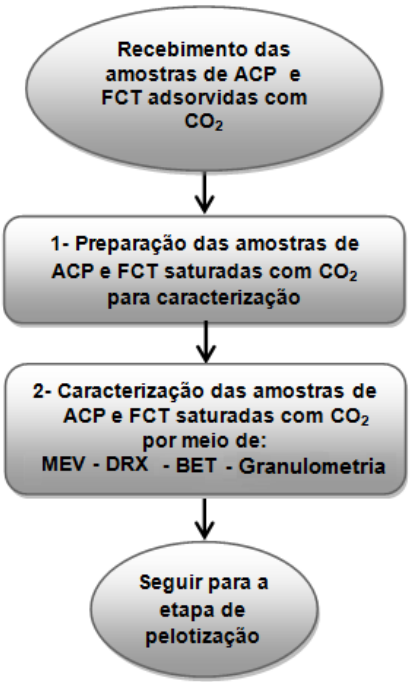
De acordo com Gonçalves (2016), o pó de ACP utilizado foi fornecido pelo CEFET-MG, proveniente de estudos anteriores. Para ser reutilizado como adsorvente, o ACP necessitou passar por novo tratamento térmico de secagem em forno a uma temperatura média de 300±50ºC durante 72 horas. O objetivo foi conseguir a liberação de toda e qualquer quantidade de $CO_2$ que estava aprisionada na sua estrutura molecular, de maneira que o ACP voltasse à sua condição inicial. Após, pó de ACP foi submetido novamente ao peneiramento em peneiras com classificação na série Tyler de 270 e 400 mesh, para evitar a formação de pequenas

aglomerações ou *clusters* no pó, que pudessem alterar a granulometria e a área superficial dos grãos de ACP.

Os pós de ACP e FCT utilizados nesta pesquisa foram fornecidos pelo CEFET-MG, proveniente de estudos de Gonçalves(2016). Ambos foram recebidos com granulometria entre 38 μm e 53 μm, peneirados manualmente utilizando-se peneiras com classificação na série Tyler de 270 e 400 mesh para se obter um pó fino(GONÇALVES, 2016).

Após a etapa de aquisição dos pós de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$, o material foi encaminhado ao laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG (LCM/CEFET-MG) e ao laboratório de análise de materiais da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações (Santa Luzia/MG) para ensaios de caracterização físico-química de DRX, MEV, Granulometria por difração a laser e BET. O fluxograma de preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ pode ser observado na figura12.

Figura 12 – Fluxograma da preparação das amostras de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$.




Fonte: Próprio autor

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ACP e FCT ADSORVIDOS COM $CO_2$

Inicialmente, as amostras utilizadas na pesquisa foram submetidas à caracterização pelo DRX, MEV, granulômetro a laser e BET. Após a pelotização do fertilizante, também foi realizada a caracterização físico-química completa do ACP e FCT por meio do FRX, DRX, MEV e BET.

### 4.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) foi utilizada para análise química elementar (composição química) das amostras de $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

O equipamento utilizado no ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX) foi o modelo EDX – 720 da Shimadzu, da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações.

### 4.4.2 Difração de raios X (DRX)

Para a caracterização das amostras dos pós de ACP e FCT saturado com $CO_2$, $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, operado com tubo de Cu (λ=1,5418Å), tensão de 30 kV e corrente de 30mA, instalado no LCM do CEFET-MG. O equipamento DRX foi utilizado para a determinação da estrutura cristalina e das fases presentes nas amostras da mistura de fosfato de cálcio (ACP e FCT).

Os dados da curva DRX foram coletados em intervalos de varredura de 5° a 80° com passo de 0,02° a cada 40s a uma velocidade de 2° por minuto e filtro de Ni. As amostras foram expostas a radiação CuK$\alpha$, cujo $\lambda$=1,5406 Å. As difrações obtidas foram comparadas com cartões de referência da base de dados PDF2 do ICDD (*International Center for Diffration Data*), disponível no software Xpowder para facilitar na identificação das fases. O difratograma com os valores de intensidade de picos em função do ângulo 2$\theta$ foram gerados nos softwares MS-EXCEL e, comparados com o difratograma gerado no GtiPlot.

A identificação dos picos das fases nos difratogramas do ACP e FCT foram feitos com base nos seguintes cartões do ICDD:

- ICDD ref. 01-074-0566 e ICDD 9-432 para identificação dos picos de HA.
- ICDD ref. 9-169 para identificar o β-TCP.
- ICDD ref. 9-348 para identificar a fase α-TCP.
- ICDD ref. 18-0303para o ACP.

Para o cálculo dos cristalitos, ou seja, o menor cristal dos materiais foi utilizada a equação de Scherrer, dada pela equação 2:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2}$$

onde:

- $\tau$ é o diâmetro médio dos cristalitos;
- K (ou $K_s$) é o fator de forma da partícula (adimensional), com valor típico da ordem de 0,9 para partículas esféricas;
- $\lambda$ é o comprimento de onda da radiação do tubo do DRX;
- $\beta$ é a largura a meia altura do pico principal;
- $\theta$ é o ângulo desse pico obtido pela Lei de Bragg.

### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) foi utilizado para avaliar a morfologia (forma e tamanho) e a topografia das amostras de ACP e FCT saturados com $CO_2$ e dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ obtendo-se nas fotomicrografias geradas as seguintes informações sobre as partículas:

- Distribuição de tamanho.
- Morfologia.
- Porosidade.
- Análise química elementar das amostras por EDS.

Para realizar a caracterização pelo MEV, as amostras de ACP e FCT saturados com $CO_2$ e dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ foram previamente recobertas com ouro e, em seguida foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo Superscan SSX – 550, com EDX acoplado, que gerou as fotomicrografias mostradas neste trabalho.

### 4.4.4 Granulometria por difração a laser

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser permite que se obtenham informações sobre a distribuição granulométrica do material.Com o objetivo de verificar o tamanho médio das partículas e confirmar a eficiência em se alcançar a maior área possível, foi realizado o ensaio granulométrico de difração a laser (fabricante: CILAS modelos: 1090 e 1190) das amostras de ACP e FCT saturados com $CO_2$. Para este teste foi utilizado um granulômetro a laser da marca ACIL, modelo 1090, instalado no Laboratório de Cerâmica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e modelo 1190 instalado na empresa PHOSTHER Tecnologia de aglomerações. No procedimento, cerca de 1g do material particulado previamente peneirado na granulometria desejada foi inserido no compartimento de teste do equipamento, sendo fornecido o resultado em curvas de distribuição granulométrica.

### 4.4.5 Análise de área superficial - B.E.T.

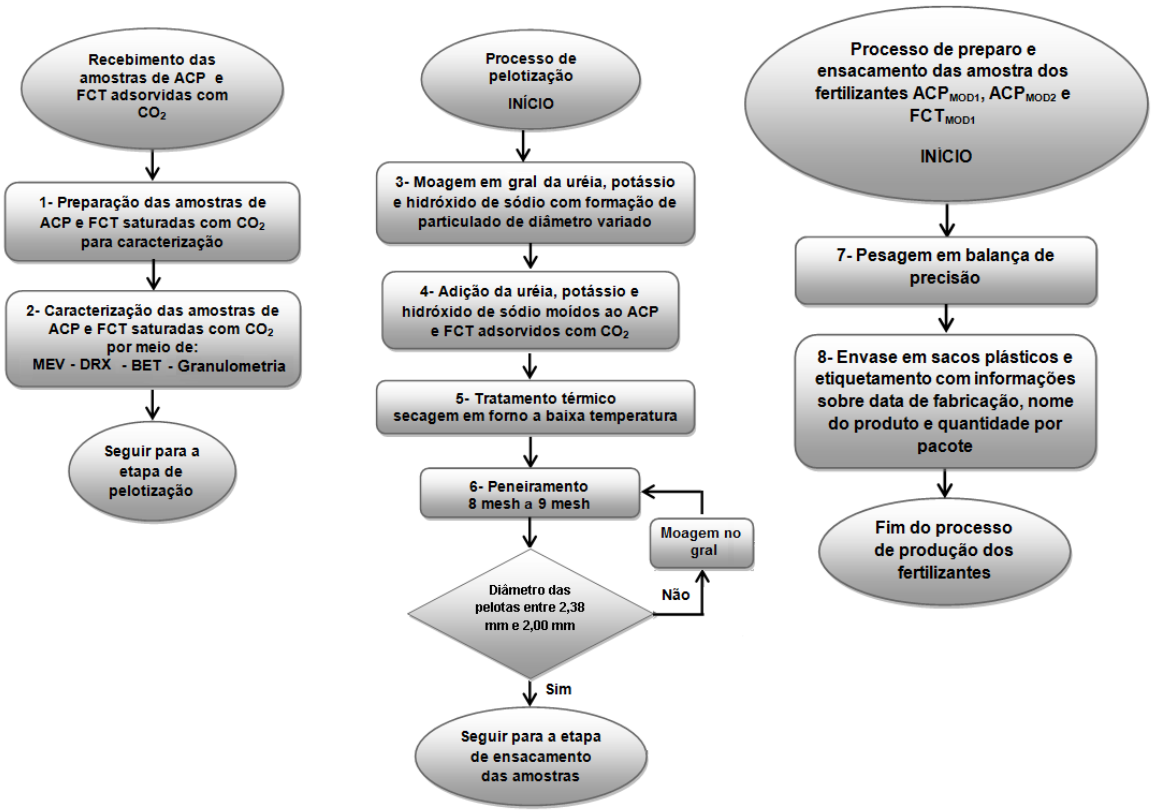
A eficiência do processo de adsorção é otimizada pelo valor da área superficial das partículas do material utilizado. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a sua área superficial. O método de fisissorção de $N_2$, ou método B.E.T., é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total em materiais, sendo portanto, a técnica mais indicada para investigação e avaliação da área superficial das partículas das amostras de ACP e FCT.

Para caracterização da área superficial, as amostras de ACP e FCT saturados com $CO_2$ e dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$,foram encaminhadas para ensaios no equipamento BET NOVA 2200e, da Quantachrome Instruments, instalado no laboratório de análise da empresa PHOSTHER Tecnologia de Aglomerações. Foram feitas também a distribuição de tamanhos de poros e volumes de poros por meio do método BJH.

## 4.5 ENSAIOS DE PELOTIZAÇÃO

A metodologia proposta para o desenvolvimento deste sistema consiste pelotizar os pós de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ (faixa de distribuição granolumétrica entre 38μm e 53μm) adicionado com ureia ($CH_4N_2O$) e cloreto de potássio (KCL). Esta etapa é de grande importância na área de aglomeração de pós por facilitar maior contato entre as partículas e por permitir a obtenção de pelotas com uniformidade dimensional e com resistência mecânica. O fluxograma do processo de pelotização dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ pode ser observado na figura 13.

Figura 13 – fluxograma do processo de pelotização dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$.




Fonte: Próprio autor

### 4.5.1 Preparação e mistura das matérias-primas

A porcentagem de ureia, cloreto de potássio, nitrogênio e potássio nos fertilizantes $FCT_{MOD1}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ pode ser observada na tabela 2.

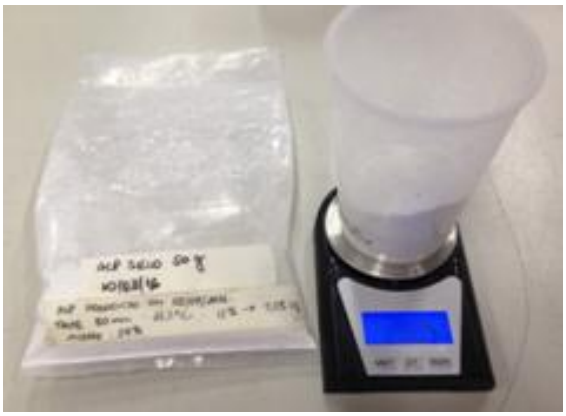
Tabela 2 – Porcentagem de ureia, cloreto de potássio, nitrogênio e potássio nos fertilizantes $FCT_{MOD1}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

| **Fertilizante** | **Ureia ($CH_4N_2O$)** | **Cloreto de Potássio (KCl)** | **Nitrogênio (N) teor total** | **Potássio ($K_2O$) solúvel em $H_2O$** |
|---|---|---|---|---|
| **$ACP_{MOD1}$** | 10% | 10% | 3 - 5% | 3 - 5% |
| **$ACP_{MOD2}$** | 20% | 10% | 6 - 8% | 3 - 5% |
| **$FCT_{MOD1}$** | 8% | 10% | 3 - 5% | 5 - 7% |

Fonte: Próprio autor

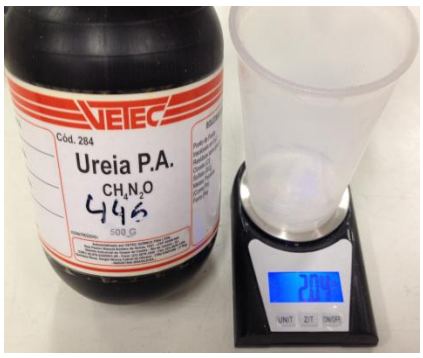
A mistura das matérias primas foi feita antes de iniciar o processo de pelotização. Para o fertilizante $ACP_{MOD1}$foram pesados 20,0 g em massa de ACP adsorvido com $CO_2$, 2,0 g (10%) em massa de ureia ($CH_4N_2O$) e 2,0 g (10%) em massa de cloreto de potássio (KCl). Foi adicionado também à mistura, de acordo com a Instrução Normativa 46 de 22 de novembro de 2016, 0,24 g de hidróxido de sódio (NaOH) em massa, um agente endurecedor (aglomerante) para dar consistência às pelotas. A ureia, o cloreto de potássio e o hidróxido de sódio foram macerados em gral e pistilo de ágata e adicionados ao ACP adsorvido com $CO_2$. O ACP adsorvido com $CO_2$ e os materiais adicionados ao ACP adsorvido com $CO_2$, respectivamente, podem ser observados nas figuras 14 a 15.

Figura 14 – ACP adsorvido com $CO_2$

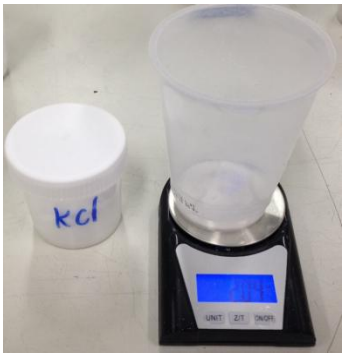


Fonte: Próprio autor

Figura 15 – Materiais adicionados ao ACP adsorvido com $CO_2$




a) ureia




b) cloreto de potássio

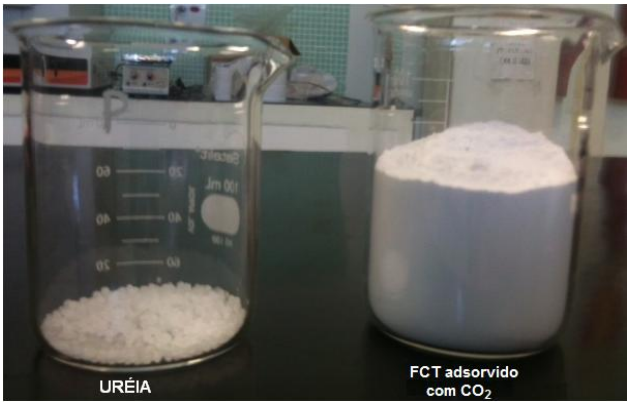
c) hidróxido de sódio

Fonte: Próprio autor

Para o fertilizante $ACP_{MOD2}$, foram pesados 20,0 g em massa de ACP adsorvido com $CO_2$, 4,0 g (20%) em massa de ureia ($CH_4N_2O$) e 2,0 g (10%) em massa de cloreto de potássio (KCl). Foi adicionado também à mistura, de acordo com a Instrução Normativa 46 de 22 de novembro de 2016, 0,26 g de hidróxido de sódio (NaOH), um agente endurecedor (aglomerante) para dar consistência às pelotas. A ureia, o cloreto de potássio e o hidróxido de sódio foram macerados em gral e pistilo de ágata e adicionados ao ACP adsorvido com $CO_2$.

Para o fertilizante $FCT_{MOD1}$, foram pesados 410 g em massa de FCT adsorvido com $CO_2$, 40 g em massa de ureia ($CH_4N_2O$) e 50 g em massa de cloreto de potássio (KCl). A ureia e o FCT adsorvido com $CO_2$ utilizados para a confecção do $FCT_{MOD1}$ podem ser observados na figura 16.

Figura 16 – Ureia e FCT adsorvido com $CO_2$




Fonte: Próprio autor

Foi adicionado também à mistura, de acordo com a Instrução Normativa 46 de 22 de novembro de 2016, 5,0 g de hidróxido de sódio (NaOH), um agente endurecedor

(aglomerante) para dar consistência às pelotas do fertilizante $FCT_{MOD1}$. A ureia, o cloreto de potássio e o hidróxido de sódio foram macerados em gral e pistilo de ágata e adicionados ao FCT adsorvido com $CO_2$.

### 4.5.2 Formação das pelotas

A quantidade inicial da mistura das matérias primas para a formação das pelotas do fertilizante $ACP_{MOD1}$ e do fertilizante $ACP_{MOD2}$ foi de 10 g com adição de uma mistura de água e álcool (50% água e 50%álcool etílico) para a obtenção da mistura úmida. Em seguida foi iniciada a rotação do prato pelotizador e na sequência o aumento gradativo da rotação, de acordo com a necessidade, através de um dimmer que foi acoplado ao pelotizador. As etapas de granulação no prato pelotizador podem ser observadas na figura 17.

Figura17– Etapas de granulação no prato pelotizador.

Fonte: Próprio autor

Na mistura úmida foram adicionadas alternadamente mistura secadas matérias primas e mistura de água e álcool. A mistura de água e álcool pulverizada tem a função de aglomerar as partículas sólidas da mistura, formando núcleos que crescem com a adição da mistura seca. Ao término do processo, as pelotas foram recolhidas e deixadas para secagem numa estufa, a temperatura de aproximadamente 100°C.

As pelotas foram, então, deixadas para esfriar, a temperatura ambiente e posteriormente foram separadas granulometricamente por peneiramento, utilizando-se peneiras com aberturas de 2,00mm (ABNT 9) e 2,38mm (ABNT 8).

Após a etapa de pelotização dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$, as pelotas foram encaminhadas ao laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG (LCM/CEFET-MG) e ao laboratório de análise de materiais da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações para ensaios de caracterização físico-química de FRX, DRX, MEV e BET.

A quantidade inicial da mistura das matérias primas para a formação das pelotas do fertilizante $FCT_{MOD1}$ foi de 250 g com adição de uma mistura de água e álcool (50% água e 50% álcool etílico) para a obtenção da mistura úmida. Em seguida foi iniciada a rotação do prato pelotizador e na sequência o aumento gradativo da rotação, de acordo com a necessidade. A granulação do fertilizante $FCT_{MOD1}$ no prato pelotizador da empresa Phosther pode ser observada na figura 18.

Figura18 – Granulação do fertilizante $FCT_{MOD1}$ no prato pelotizador da empresa Phosther

Fonte: Próprio autor

Na mistura úmida foram adicionadas alternadamente mistura secas das matérias primas e mistura de água e álcool etílico. A mistura de água e álcool pulverizada tem a função de aglomerar as partículas sólidas da mistura, formando núcleos que crescem com a adição da mistura seca. Ao término do processo, as pelotas foram recolhidas e deixadas para secagem numa estufa, a temperatura de aproximadamente 100°C.

As pelotas foram, então, deixadas para esfriar, a temperatura ambiente e posteriormente foram separadas granulometricamente por peneiramento, utilizando-se peneiras da empresa Phosther, com aberturas de 3,35mm, 2,00mm e 1,41mm (respectivamente 6 mesh, 9 mesh e 12 mesh) conforme a figura 19.

Figura 19 – Separação granulométrica do fertilizante $FCT_{MOD1}$

Fonte: Próprio autor

Após a etapa de pelotização do fertilizante $FCT_{MOD1}$, as pelotas mostradas na figura 19 foram encaminhadas ao laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG (LCM/CEFET-MG) e ao laboratório de análise de materiais da empresa PHOSTHER Tecnologia em Aglomerações para ensaios de caracterização físico-química de FRX, DRX, MEV e BET.

### 4.5.3 Ensaio de resistência mecânica a compressão

Os ensaios de compressão foram realizados por meio da confecção de corpos de prova esféricos e em ambiente com temperatura igual a (25±4)ºC. Para o ensaio foi utilizada uma prensa manual. Os resultados são expressos através da média da resistência à compressão de três corpos de prova.

### 4.5.4 Ensaio de dissolução em água

O ensaio consiste em medir o tempo necessário para a completa dissolução das pelotas em água a 25$^{o}$C. Cerca de cinco (5) pelotas foram submersas em 100 mL água medindo-se o tempo até que todas fossem dissolvidas. O ensaio foi feito em triplicatas.

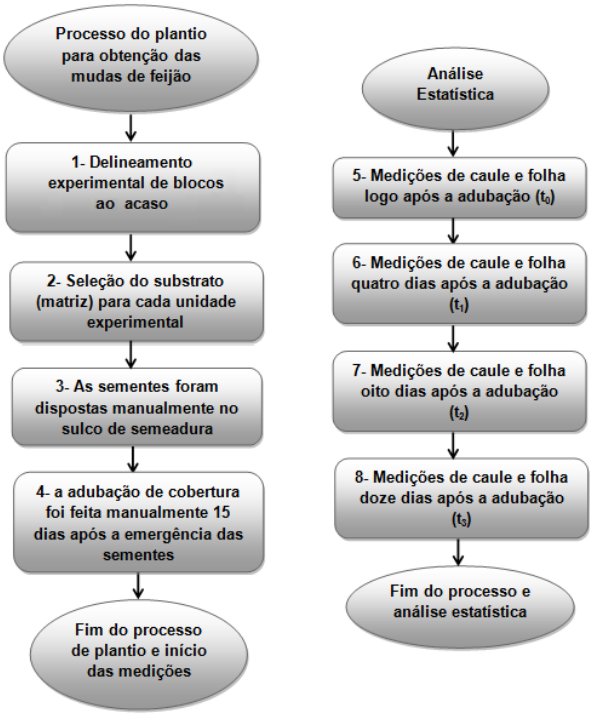
### 4.5.5 Ensaio de liberação em solução aquosa química de ácido cítrico

O ensaio consiste em medir o tempo necessário para a completa degradação das pelotas em solução aquosa de 10% de ácido cítrico. Cerca de 10 pelotas foram submersas em 100 mL de solução, medindo-se o tempo até que todas fossem degradadas completamente. Os ensaios foram feitos em triplicatas.

## 4.6 Desenvolvimento e estudo / pesquisa de cultura de leguminosa (feijão) em matrizes contendo fertilizante modificado1 ($ACP_{MOD1}$), fertilizante modificado2 ($ACP_{MOD2}$) e fertilizante NPK $_{10\text{-}10\text{-}10}$ (comercial)

Segundo Anjos et al. (2017), as culturas de leguminosas são de grande importância econômica, principalmente por ser um alimento humano fonte de proteína vegetal, vitaminas do complexo B e sais minerais, ferro, cálcio e fósforo e que compõe a base alimentar da população brasileira. Pesquisas com o uso de adubos na cultura de leguminosas, em especial do feijão,vêm se tornando comum e a sua utilização na agricultura tem se difundido nos últimos anos visando aumentar o desempenho de diversas características agronômicas em culturas comerciais. O fluxograma do processo de semeadura dos feijões pode ser observado na figura 20.

Figura 20 – Fluxograma do processo de semeadura dos feijões.




Fonte: Próprio autor

### 4.6.1 Estudo / pesquisa

Esta pesquisa é do tipo prospectiva e comparativa em que se verificou a eficácia de três fertilizantes em relação ao crescimento da leguminosa.

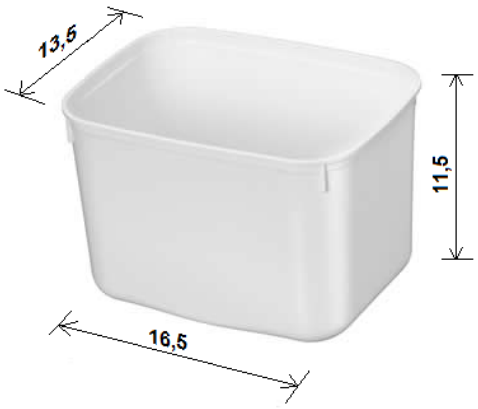
### 4.6.2 Delineamento da pesquisa

O crescimento e desenvolvimento do feijão (Phaseolusvulgaris L.)do grupo1, roxo comum, classe cores, tipo1 ocorreu no laboratório de Biomateriais do CEFET-MG com temperatura ambiente (de aproximadamente 25°C).

Inicialmente foram plantadas 60 sementes de feijão em algodões. Aguardou-se as sementes germinarem até o ponto onde a muda poderia ser transplantada para a terra. Das 60 mudas, 13 morreram e 47 foram plantadas em um único vaso. Após 7 dias, 9 mudas morreram e 38 estavam prontas para receberem os fertilizantes. As mudas foram numeradas de 1 a 38 e selecionou-se, através de sorteio, 36 plantas (12 para cada grupo) que foram alocadas aleatoriamente em um dos três grupos. Temos, então, 3 grupos com 12 plantas em cada. Os grupos são independentes e 2 mudas foram descartadas.

Os feijões foram plantados em vasos plásticos com altura de 11,5 cm, comprimento de 16,5 cm e largura de 13,5 cm conforme a figura 21.

Figura21– Aspecto e dimensões do vaso utilizado no experimento




Fonte: Próprio autor

O experimento foi instalado com um delineamento estatístico totalizando 36 parcelas. Foi utilizado o mesmo substrato (matriz experimental) para cada unidade

experimental e todas três preenchidas com cerca de 2 kg de solo. Em seguida foram feitas as aberturas dos sulcos com espaçamento da ordem de 3,5 cm entre linhas e profundidade da ordem de 2,5 cm de acordo com a recomendação de Barbosa e Gonzaga (2012). As mudas foram dispostas manualmente no sulco de semeadura, sendo que 15 dias após a emergência a adubação de cobertura foi feita manualmente e em 17 de setembro de 2017 foram iniciadas as medições.

### 4.6.3 Adubação

Foi utilizado como padrão de referência na adubação de cobertura dos vasos o fertilizante mineral misto 10-10-10 + micros($NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$), do fabricante Dimy produtos para jardinagem LTDA. A quantidade (dose) do fertilizante mineral $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ recomendada pelo fabricante pode ser observada na tabela 3.

Tabela3 – Doses das aplicações da adubação de cobertura dos fertilizantes utilizados no experimento

| Fertilizante | Fase | Dose |
|---|---|---|
| **$NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ (controle)** | $t_0$ | 5g / kg de terra |
| **$ACP_{MOD1}$** | $t_0$ | 5g / kg de terra |
| **$ACP_{MOD2}$** | $t_0$ | 5g / kg de terra |

Fonte: Próprio autor

De acordo com a tabela 3, a quantidade de fertilizante $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ recomendada pelo fabricante foi utilizada também como padrão para os fertilizantes modificados$ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

### 4.6.4 Coleta de dados

Esta cultura foi escolhida pelo rápido ciclo de desenvolvimento, sendo que em um período de 40 a 45 dias foi possível levantar dados. Os dados obtidos nesta etapa visavam avaliar o crescimento médio de caule e folha da leguminosa.

A coleta de dados (tabela 11 - APÊNDICE A - DADOS ESTATÍSTICOS) ocorreu em quatro tempos a partir do dia 17 de setembro de 2017: medidas iniciais ($t_0$); medidas após 4 dias ($t_1$); medidas após 8 dias ($t_2$) e medidas após 12 dias ($t_3$).

Os instrumentos utilizados para as medições foram paquímetro e régua milimetrada. As folhas e caules foram identificados, a unidade de medida utilizada foi milímetro e as variáveis estudadas (crescimento da folha e caule) são numéricas.

Para este experimento foram feitas três comparações uma vez que temos três fertilizantes. Confrontou-se a média de crescimento (folha e caule) dos feijoeiros que foram adubados com $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ com a média de crescimento (folha e caule) dos feijoeiros que foram adubados com $ACP_{MOD1}$e $ACP_{MOD2}$.

### 4.6.5 Análise dos dados

Para a apresentação e descrição dos dados (tabela 11 - APÊNDICE A - DADOS ESTATÍSTICOS) utilizou-se a média, desvio-padrão, valor mínimo e valor máximo.

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para a verificação da normalidade (tabela 12- APÊNDICE A - DADOS ESTATÍSTICOS)

Para a comparação dos grupos, foi usado o teste não paramétrico de Mann-Whitney que é apropriado no caso de variáveis que não seguem a distribuição normal e apresentam mensuração, no mínimo, ordinal.

Adotou-se um de nível de significância 5% para a tomada de decisões, ou seja, as diferenças serão consideradas estatisticamente significativas para valor p menor que 0,05 ($p < 0,05$).

O software Microsoft Excel foi utilizado para a tabulação dos dados e para as análises estatísticas utilizou-se o software IBM SPSS Statistics – versão 20.

### 4.6.6 Medição do pH do solo

Foi utilizado um medidor de pH do solo da marca Plantas Grow. É um medidor 3 em 1, medindo além do pH, também a umidade e luminosidade de terras ou solos. Os três parâmetros foram investigados, no entanto, somente o pH foi discriminando para comparações entre as culturas de feijão, pois tanto a luminosidade (lúmens) e umidade foram iguais para todas as amostras. A figura 22 mostra o medidor de pH do solo.

Figura 22 – Medidor de pH do solo

Fonte: Próprio autor

O medidor possui tamanho de 28,2 x 4,8 x 3,6 cm, sendo o comprimento da sonda de 20 cm. Possui alta sensibilidade e boa reprodutividade, sendo experimentalmente adequado para esta aplicação. É de fácil uso bastando inserir no solo, trocando o parâmetro que se pretende medir e realizar a leitura. Sem necessidade de bateria, é simples e conveniente de usar. Após cada leitura, para evitar danificar ou contaminação do eletrodo, o mesmo foi limpo com álcool e papel toalha após cada medição.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pelotização funcionou como pode ser visto nas imagens a seguir, tanto para o pó de ACP quanto para o pó de FCT, conforme figuras 23 e 24.

Figura 23 – Pelotas: a) pelotas do fertilizante $ACP_{MOD1}$ b) pelotas do fertilizante $ACP_{MOD2}$

Fonte: Próprio autor

Figura 24 – Pelotas do fertilizante $FCT_{MOD1}$

Fonte: Próprio autor

A comparação do aspecto dos fertilizantes modificados como o $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ comercial mostra uma significativa diferença entre as pelotas (esferas) sendo que o $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ possui seus componentes segregados. O fertilizante $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ comercial e o produto final do fertilizante modificado pode ser observado na figura 25.

Figura 25 – a) Fertilizante modificado pelotizado; b) Fertilizante $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$

Fonte: Próprio autor

Após a etapa de pelotização e separação granulométrica (esferas com diâmetro de 0,8 a 3,4 mm), as pelotas foram ensaiadas para levantamento de propriedades mecânica (compressão) e dissolução/degradação (água e ácido cítrico). Através dos ensaios de resistência mecânica a compressão, dissolução em água e degradação em ácido cítrico pode-se concluir que a resistência mecânica a compressão foi de (2,0±0,5) $kgf/cm^2$, a dissolução em água foi menor que 2 minutos e a degradação em ácido cítrico foi de 96%, respectivamente. Conclui-seque as pelotas apresentam aspecto esferóides com elevada resistência mecânica e degradação das pelotas com provável liberação de nutrientes relativamente rápida.

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO FCT ADSORVIDO COM $CO_2$, ACP ADSORVIDO COM $CO_2$, FERTILIZANTE $FCT_{MOD1}$, FERTILIZANTE $ACP_{MOD1}$ e FERTILIZANTE $ACP_{MOD2}$

No presente trabalho, os pós de ACP e FCT adsorvidos com $CO_2$ utilizados nesta pesquisa foram fornecidos pelo CEFET-MG, proveniente de estudos de Gonçalves(2016). Ambos foram recebidos com granulometria entre 38 μm e 53 μm, peneirados manualmente utilizando-se peneiras com classificação na série Tyler de 270 e 400 mesh para se obter um pó fino. Segundo Gonçalves (2016), a reatividade do ACP ao $CO_2$ ocorre em virtude da presença de sítios ativos e microestrutura amorfa (não têm ordenação espacial a longa distância em termos atômicos) acarretando um maior volume específico, e consequentemente uma área superficial maior que do FCT.

### 5.1.1 Resultados da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados de FRX das amostras dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD1}$ apresentam como elementos majoritários cálcio, fósforo, ureia e potássio e traços de cloro, estrôncio, bromo,cobre, zinco, zircônio e alumínio. Não foram quantificados o oxigênio e o hidrogênio pela limitação da técnica de FRX. A porcentagem encontrada de ureia, potássio, ACP e demais elementos pode ser observada na tabela 4.

Tabela 4 – Porcentagem de ureia, potássio, ACP e demais elementos químicos nos fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

| **Fertilizante** / **Elemento Químico** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** |
|---|---|---|
| **Ureia ($CH_4N_2O$)** | 10% | 20% |
| **Potássio(K)** | 5,21% | 5,02% |
| **Cloro (Cl)** | 4,79% | 4,98% |
| **Estrôncio (Sr)** | 0,06% | 0,06% |
| **Ferro (Fe)** | 0,05% | 0,08% |
| **Bromo (Br)** | 0,01% | 0,01% |
| **Cobre (Cu)** | 0,01% | 0,01% |
| **Zinco (Zn)** | 0,01% | 0,01% |
| **Zircônio (Zr)** | 0,00% | 0,00% |
| **Alumínio (Al)** | - | 5,73% |
| **Silício (Si)** | - | 1,42% |
| **ACP ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)** | 79,86% | 62,70% |

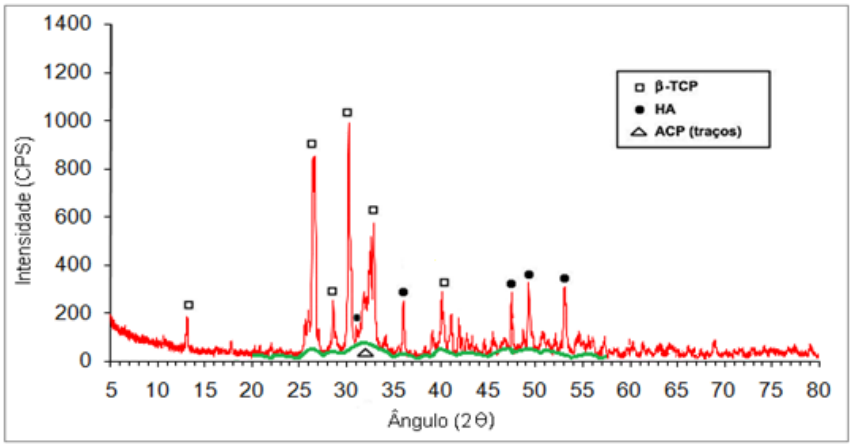
Fonte: Próprio autor

Como mencionado anteriormente, a composição química dos fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ foi confirmada. Observou-se o aparecimento de elementos químicos indesejáveis (Al e Si) possivelmente liberado do prato pelotizador, exceto os presentes nas matérias-primas (reagentes).O Nitrogênio nas amostras $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ foi de cerca de 4,7 e 9,4%, respectivamente pela proporção em massa de ureia nas formulações.

### 5.1.2 Resultados da difração de raios X (DRX)

O difratograma mostrado na figura 26 refere-se ao FCT após o ensaio de adsorção de $CO_2$. Pela figura percebe-se a presença de diversos picos das fases cristalinas β-TCP e HA e uma fase amorfa, observada pela formação do domo entre os ângulos 20º e 55º. Segundo Gonçalves (2016), trata-se de um fosfato de cálcio composto por três fases.

Figura 26 – DRX do FCT adsorvido com $CO_2$




Fonte: Próprio autor

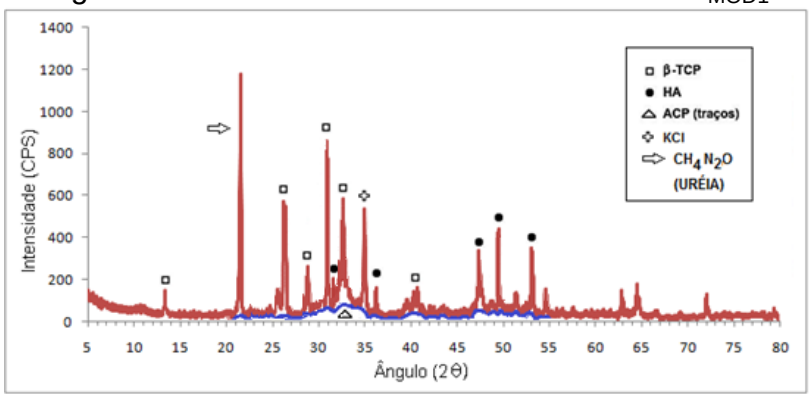
A identificação das fases cristalinas da figura 26 foi realizada comparando os difratogramas relatados por Gonçalves (2016).

Observa-se na figura 27, que os picos característicos dos ângulos de difração (2θ) coincidem com os picos relatados por Gonçalves (2016), caracterizando que a amostra é constituída predominantemente por fosfato de cálcio trifásico (FCT).

Em relação ao difratograma do fertilizante modificado $FCT_{MOD1}$ (figura27), observa-se que a ureia apresenta difração em aproximadamente 22° de 2θ conforme relatado por Barros et al. (2016) e o cloreto de potássio apresenta difração em aproximadamente 35° de 2θ conforme relatado por Prías-Barragán et al. (2015).

Observa-se também que ofosfato de cálcio trifásico (FCT), tanto o adsorvido com $CO_2$ (figura 26) quanto o $FCT_{MOD1}$ (figura 27) tem uma notável cristalinidade.

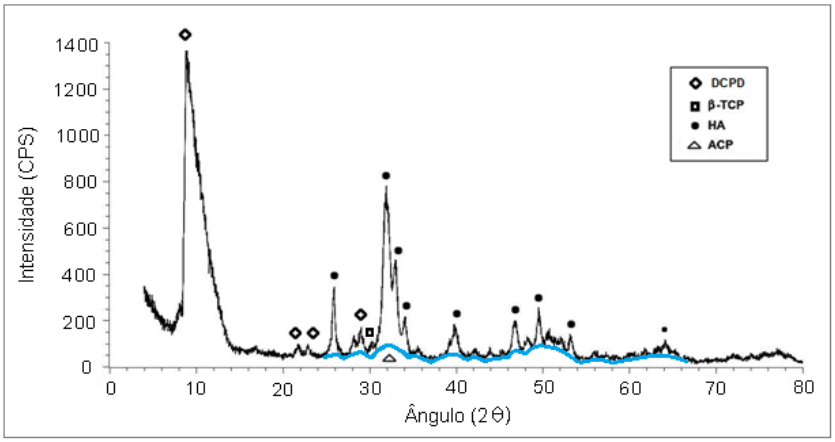
Figura 27– DRX do fertilizante modificado $FCT_{MOD1}$




Fonte: Próprio autor

Pelo difratograma do ACP adsorvido com $CO_2$, como mostra a figura 28, percebe-se a formação de um pico de alta intensidade em 10º de 2θ, com a base mais espaçada, indicando que no processo de adsorção, a interação do adsorvente com o fluido gasoso contendo a mistura de $CO_2$, $N_2$, $O_2$ e vapor d'água, este último em baixíssima proporção, promoveu a formação do mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado com elevado nível de cristalinidade (GONÇALVES, 2016).

Figura 28 – DRX do ACP adsorvido com $CO_2$

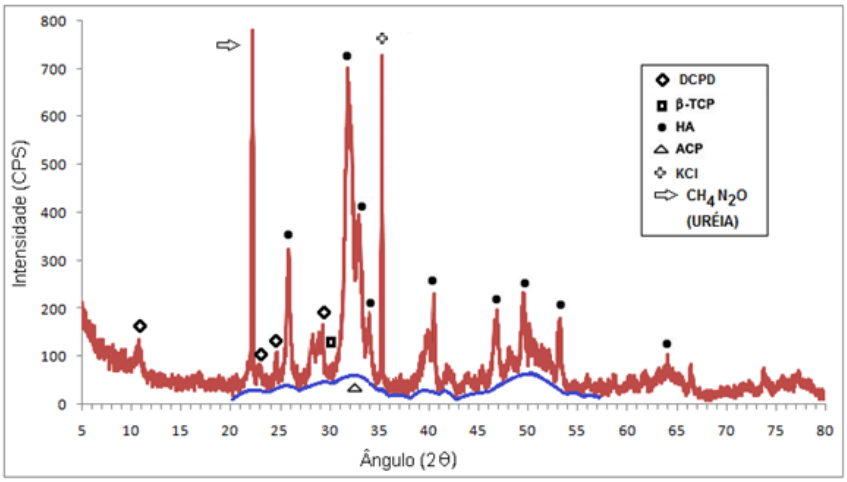



Fonte: Próprio autor

Nota-se também (figura 28) a presença majoritária de picos característicos da HA, a presença de um pequeno pico de β-TCP próximo a 30º de 2θ e a formação do fosfato dicálcico di-hidratado (DCDP), também conhecido como brushita (GONÇALVES, 2016).

Detalhes dos picos de difração para o fertilizante $ACP_{MOD1}$ e para o fertilizante $ACP_{MOD2}$ podem ser visualizados nas figuras 29 e 30, respectivamente.

Figura 29 – DRX do fertilizante modificado $ACP_{MOD1}$



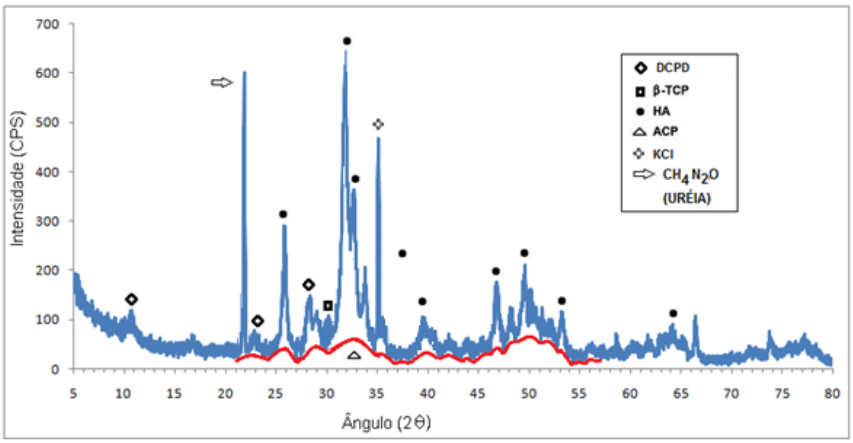

Fonte: Próprio autor

A identificação das fases cristalinas dasfiguras 29 e 30 foi realizada comparando os difratogramas relatados por Gonçalves (2016), Barros et al. (2016) e Prías-Barragán et al. (2015).

Pelo difratograma do $ACP_{MOD1}$, mostrado na figura 29, percebe-se a formação de picos mesma intensidade, com a base tendo praticamente o mesmo espaçamento, indicando os mesmos níveis de cristalinidade em relação ao difratograma do ACP adsorvido com $CO_2$ (figura 28). Nota-se a presença majoritária de picos característicos da HA e a presença de um pequeno pico de β-TCP próximo a 30º de 2θ. Constata-se também que os picos característicos da HA permaneceram inalterados. A presença do ACP no background confirma que se trata de um material amorfo conforme relatado por Gonçalves (2016).

Verifica-se o aparecimento dos picos de ureia e cloreto de potássio. Observa-se que a ureia apresenta difração em aproximadamente 22° de 2θ conforme relatado por Barros et al. (2016) e o cloreto de potássio apresenta difração em aproximadamente 35° de 2θ conforme relatado por Prías-Barragán et al. (2015).

Figura 30 – DRX do fertilizante modificado $ACP_{MOD2}$




Fonte: Próprio autor

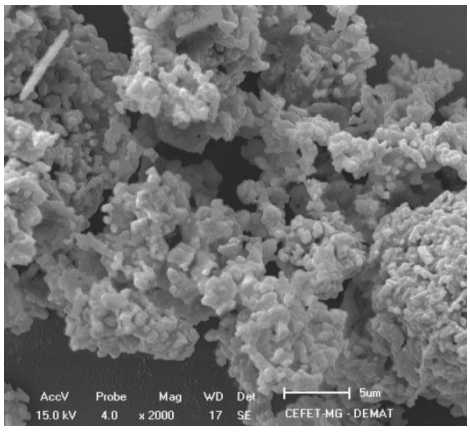
Pelo difratograma do $ACP_{MOD2}$ (figura 30), percebe-se a formação de picos de menor intensidade, com a base menos espaçada, indicando menores níveis de cristalinidade. Nota-se também a presença majoritária de picos característicos da HA e a presença de um pequeno pico de β-TCP próximo a 30º de 2θ. Nota-se também que os picos característicos da HA permaneceram inalterados. A presença do ACP no background confirma que se trata de um material amorfo conforme relatado por Gonçalves (2016).

Observa-se que a ureia apresenta difração em aproximadamente 22° de 2θ conforme relatado por Barros et al. (2016) e o cloreto de potássio apresenta difração em aproximadamente 35° de 2θ conforme relatado por Prías-Barragán et al. (2015).

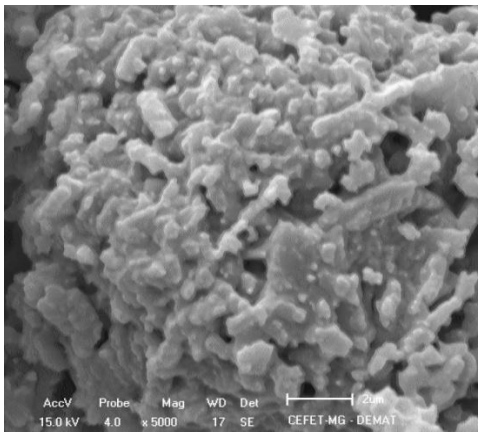
### 5.1.3 Resultados da análise do MEV

As análises morfológicas e topográficas da superfície das amostras de FCT adsorvido com $CO_2$, ACP adsorvido com $CO_2$, dos fertilizantes modificados $ACP_{MOD1}$, $ACP_{MOD2}$ e $FCT_{MOD1}$ foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários. A figura 31 mostra a imagem do ACP e FCT estudados.

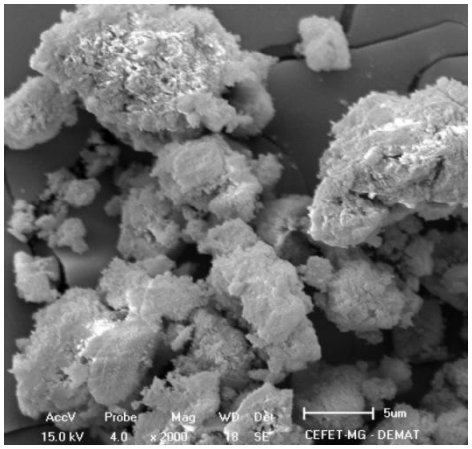
Figura 31– Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes das superfícies dos pós: a) ACP adsorvido com $CO_2$; b) ACP adsorvido com $CO_2$; c) FCT adsorvido com $CO_2$; d) FCT adsorvido com $CO_2$.



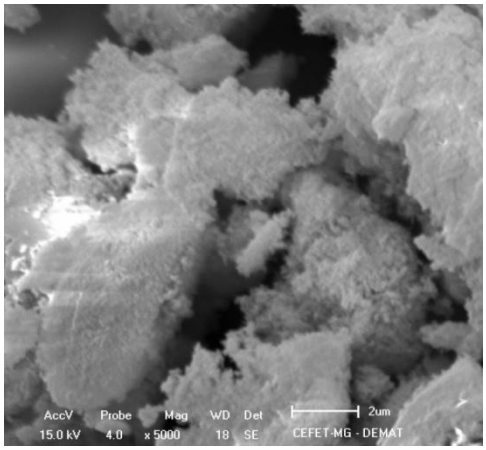

a)




b)




c)




d)

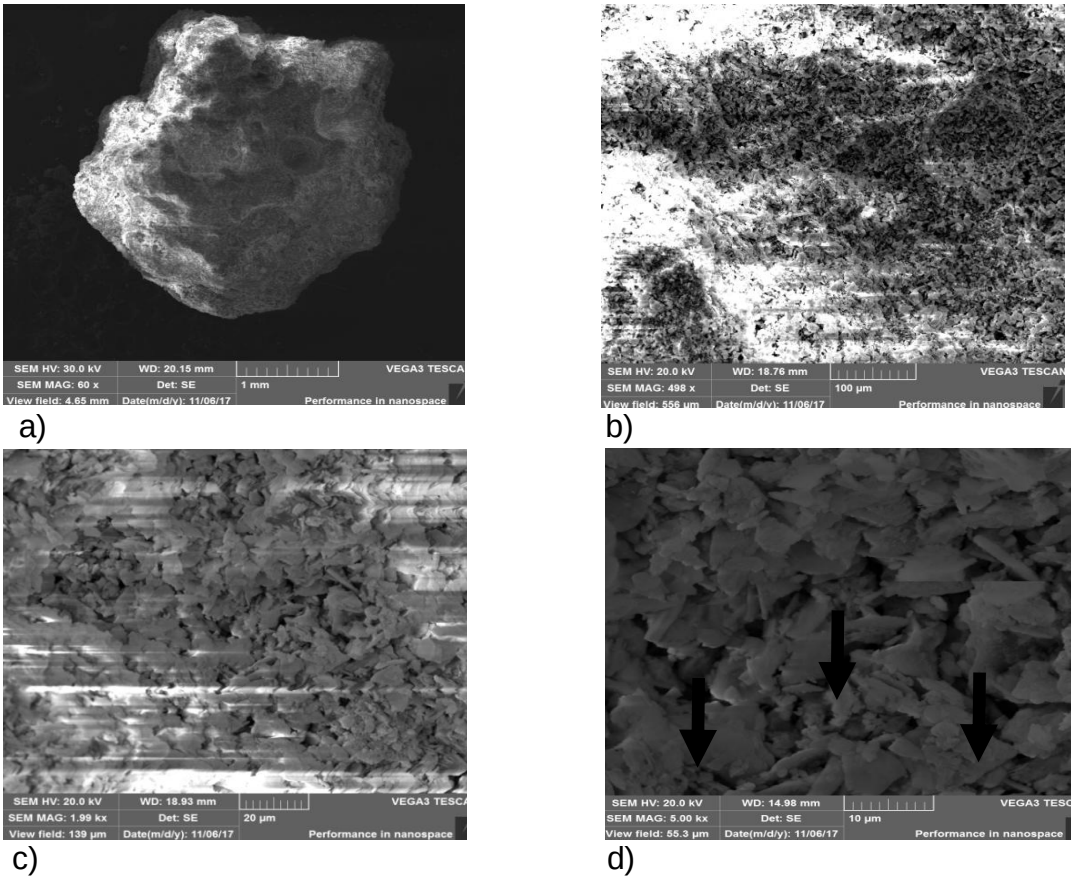
Fonte: Próprio autor

Por meio da fotomicrografia de MEV da figura 31 (a e b) pode-se constatar que o ACP adsorvido com $CO_2$ é composto por pequenas partículas, formando aglomerados sem forma definida, cuja superfície se assemelha a uma esponja. Observou-se a formação de pequenos aglomerados semelhantes a fibras sobrepostas com partículas menores aderidas à superfície, com a formação de buracos devido ao efeito estérico das moléculas.

Percebe-se na fotomicrografia de MEV da figura 31 (c e d) que o fosfato de cálcio trifásico (FCT) adsorvido com $CO_2$ é também constituído por partículas, fragmentos de partículas e placas pequenas (coloidais) formando aglomerados com certa coesão entre estas, com tamanhos variados e sem formas definidas. Foram observados alguns aglomerados irregulares formando estruturas ou *clusters,*que podem influenciar na medida da área superficial.

A figura 32 mostra aspectos morfológicos e topográficos da superfície das partículas do fertilizante $ACP_{MOD1}$.

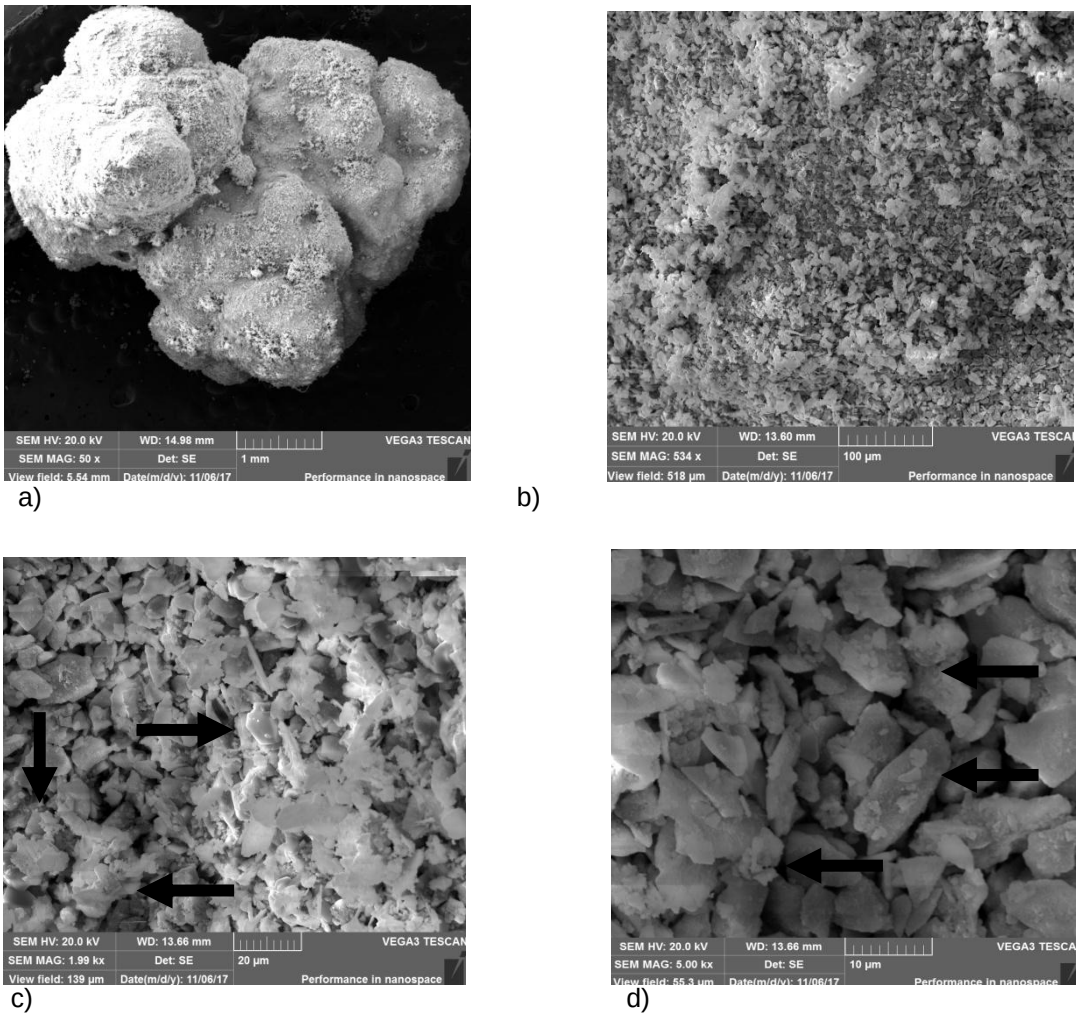
Figura 32 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $ACP_{MOD1}$.




Fonte: Próprio autor

A figura 33 mostra aspectos morfológicos e topográficos da superfície das partículas do fertilizante $ACP_{MOD2}$.

Figura 33 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $ACP_{MOD2}$.

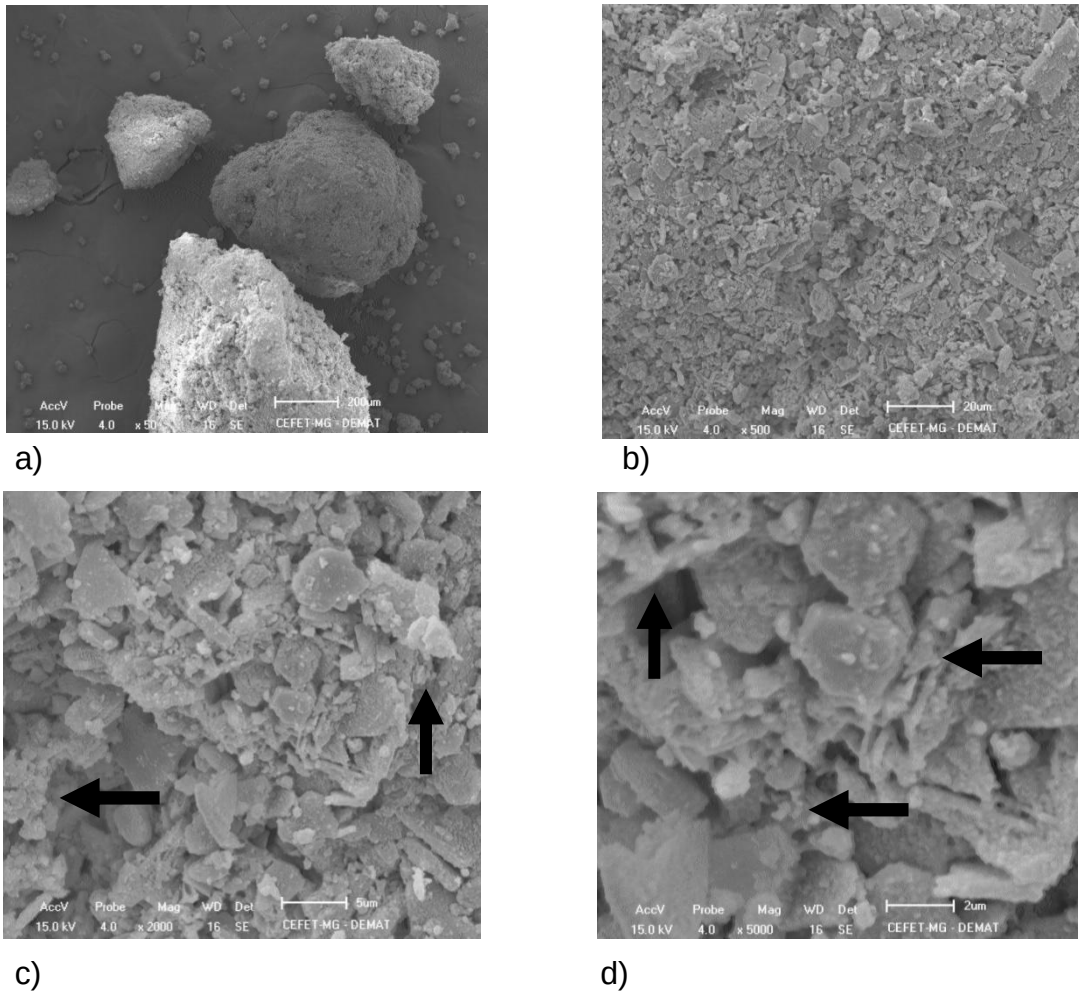



Fonte: Próprio autor

Por meio da fotomicrografia de MEV da figura 32 e 33 (a), (b), (c) e (d) pode-se constatar que os fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ são também compostos por pequenas partículas, formando aglomerados sem forma definida, cuja superfície se assemelha a uma esponja. Observou-se a formação de pequenos aglomerados semelhantes a fibras sobrepostas com partículas menores aderidas à superfície, com a formação de buracos devido ao efeito estérico das moléculas.Foram observadas também partículas de ureia e potássio aderidas às partículas dos fertilizantes (indicadas por setas).

A figura 34 mostra aspectos morfológicos e topográficos da superfície das partículas do fertilizante $FCT_{MOD1}$.

Figura 34 – Fotomicrografias de MEV mostrando detalhes da superfície do fertilizante $FCT_{MOD1}$.




a) b)

c) d)

Fonte: Próprio autor

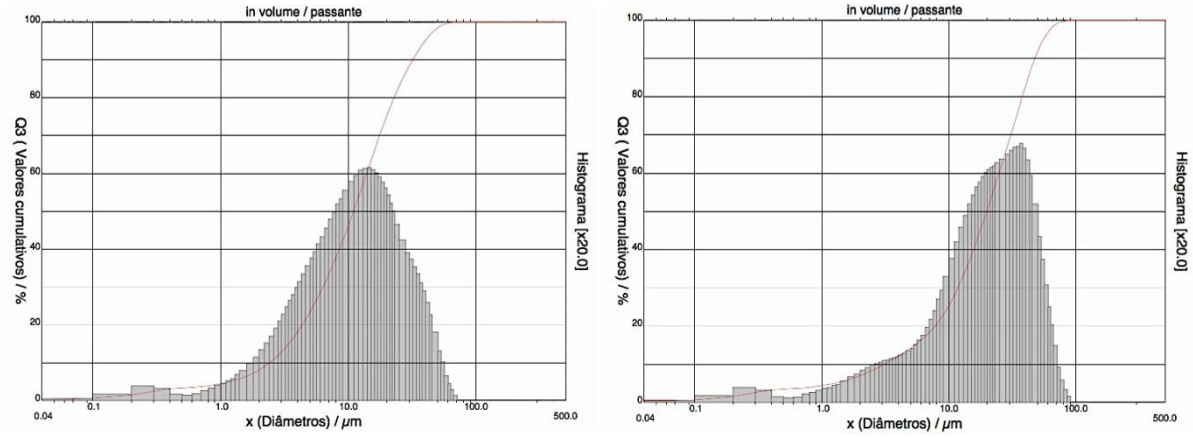
Percebe-se na fotomicrografia de MEV da figura 34 (a), (b), (c) e (d) que o fertilizante $FCT_{MOD1}$ é também constituído por partículas, fragmentos de partículas e placas pequenas (coloidais) formando aglomerados com certa coesão entre estas, com tamanhos variados e sem formas definidas. Foram observados alguns aglomerados irregulares formando estruturas ou *clusters,* que podem influenciar na medida da área superficial. Foram observadas também partículas de ureia e potássio aderidas às partículas dos fertilizantes (indicadas por setas).

### 5.1.4 Resultado da distribuição granulométrica

A faixa de distribuição de tamanhos das partículas de FCT e ACP adsorvidos com $CO_2$ obtidas no peneiramento entre 38µm e 53µm foi determinada por medições realizadas pela técnica de difração a laser.

As distribuições granulométricas obtidas por meio da técnica de difração a laser para o FCT e ACP adsorvidos com $CO_2$ são apresentadas na figura 35 (a e b, respectivamente). Verificou-se que o FCT adsorvido com $CO_2$ apresentou 90% do material abaixo de 31,94 µm e 50% abaixo de 10,96 µm, tal fato é justificado pela ocorrência de *clusters.* Verificou-se que o ACP adsorvido com $CO_2$ apresentou 90% do material abaixo de 47,43 µm e 50% abaixo de 19,81 µm. De acordo com Gonçalves (2016) tal fato inesperado pode ser justificado pela formação do DCDP no processo de adsorção do $CO_2$ pelo ACP durante a fluidização.

Figura 35 – Histogramas com a distribuição granulométrica do FCT e ACP adsorvidos com $CO_2$




a) FCT adsorvido com $CO_2$ b) ACP adsorvido com $CO_2$

Fonte: Próprio autor

O percentual passante encontrado das partículas do FCT e ACP adsorvidos com $CO_2$ obtidos por meio da técnica de difração a laser pode ser verificado na tabela 5.

Observa-se que o tamanho médio encontrado com o granulômetro por difração a laser ficou muito menor que o corte realizado com o peneiramento feito entre 38 a 53µm (tabela 5).

Tabela 5 – Distribuição granulométrica por Laser do FCT e do ACP, peneirados entre 38 μm e 53 μm utilizando o método de Fraunhofer.

| Percentual passante | Diâmetro do Fosfato de cálcio trifásico (FCT)adsorvido com $CO_2$ | Diâmetro do Fosfato de cálcio amorfo (ACP) adsorvido com $CO_2$ |
|---|---|---|
| 10% | 2,42 μm | 3,07μm |
| 50% | 10,96 μm | 19,81μm |
| 90% | 31,94 μm | 47,43μm |
| **Diâmetro médio:** | **14,35 μm** | **23,17 μm** |

Fonte: Próprio autor

A tabela 6 mostra os resultados da distribuição de tamanhos fornecidos pelo MEV e o tamanho médio do menor cristal nestes materiais medidos após a adsorção. O tamanho desses cristalitos foi calculado pelo software do equipamento XRD 7000 - Shimadzu aplicando a fórmula de Scherrer no difratograma gerado pelo DRX. A faixa de distribuição de tamanhos das partículas do FCT e do ACP entre 38μm e 53μm obtidos no peneiramento foi confirmada por medições realizadas pela observação no MEV, usando o método de Scherrer.

Tabela 6 – Distribuição granulométrica por MEV e cristalitos (método Scherrer) do FCT e ACP peneirados entre 38-53μm após a adsorção.

| Distribuição Granulométrica | FCT | ACP |
|---|---|---|
| **Granulometria média (μm)** | 20-50 | 10-45 |
| **Tamanho real da menor partícula (nm)** | 17±1 | 14±2 |

Fonte: Próprio autor

Gonçalves (2016) relata que foram observados, com o uso do MEV, possíveis aglomerados de partículas oriundas do peneiramento a seco e que os diâmetros obtidos no granulômetro foram medidos em partículas individualizadas, o que justifica maior diâmetro médio das partículas observadas no MEV.

### 5.1.5 Resultados da área superficial (método BET)

A densidade das partículas foi medida no picnômetro, encontrando-se o valor de 3,7 g/cm$^3$, o qual se aproxima da densidade teórica da HA (3,2 g/cm$^3$). A tabela 7 mostra os resultados da análise de picnometria de nitrogênio.

Tabela 7– Área superficial e volume de poros para o FCT, ACP, fertilizantes $FCT_{MOD1}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

| **Materiais** | **FCT** | **ACP** | **$FCT_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Área Superficial ($m^2/g$) – BET** | 39±2 | 66±2 | 13±1 | 49±1 | 42±1 |
| **Volume micro e mesoporos ($cm^3/g$) $x10^{-2}$ – BJH** | 10±1 | 13±1 | 5±1 | 20±1 | 22±1 |
| **Diâmetro médio de poros ø (nm) – BJH** | 14±1 | 17±1 | 4±1 | 3±1 | 4±1 |

Fonte: Próprio autor

A tabela 7 fornece os resultados da aplicação da técnica de adsorção de $N_2$, obtidos diretamente dos relatórios de análise ou então estimados a partir de dados dos mesmos. A área superficial foi calculada através da equação de BET (sendo apresentada uma média entre três análises realizadas). Os valores da tabela 6 foram experimentalmente levantados utilizando-se o método BJH (método Barret, Joyner e Halenda).

De acordo com a tabela 7, a área superficial mostra variações expressivas comparando o FCT saturado com $CO_2$ (39 $m^2/g$) com o $FCT_{MOD1}$ (13 $m^2/g$). A área superficial do ACP saturado com $CO_2$ (66 $m^2/g$) também mostra variações quando comparada com área superficial do $ACP_{MOD1}$ (49 $m^2/g$) e $ACP_{MOD2}$ (42 $m^2/g$). Já volume de poros e os diâmetros médio de poros das partículas e das pelotas (medidos pelo método BJH) mostram para o FCT uma redução significativa do volume e diâmetros de poros, de 10 para 5 ($cm^3/g$) $x10^{-2}$ e de 14 para cerca de 4 nm, respectivamente. Para os ACPs, ao contrário, houve um aumento significativo do volume de poros de 13 para 22 ($cm^3/g$) $x10^{-2}$ e para os diâmetros médio de poros das partículas para as pelotas de 17 para cerca de 4 nm.

### 5.1.6 Resultados de pH do solo

A medição do pH do solo foi feita durante os últimos 30 dias, conforme apresentado na figura 36 e tabela 8. A medição do pH do solo inicialmente indicou um valor de 4,5 antes da adubação com o NPK e/ou com os fertilizantes modificados. A figura 36 mostra as medições do pH do solo para os fertilizantes $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

Tabela 8 – Medição do pH do solo

c

| **Fertilizante** | **$NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** |
|---|---|---|---|
| **pH** | 4,5 | 5,0 | 5,5 |

Fonte: Próprio autor

Figura 36 – Medições do pH do solo para os fertilizantes: a) $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$, b) $ACP_{MOD1}$ e c) $ACP_{MOD2}$

a) b) c)

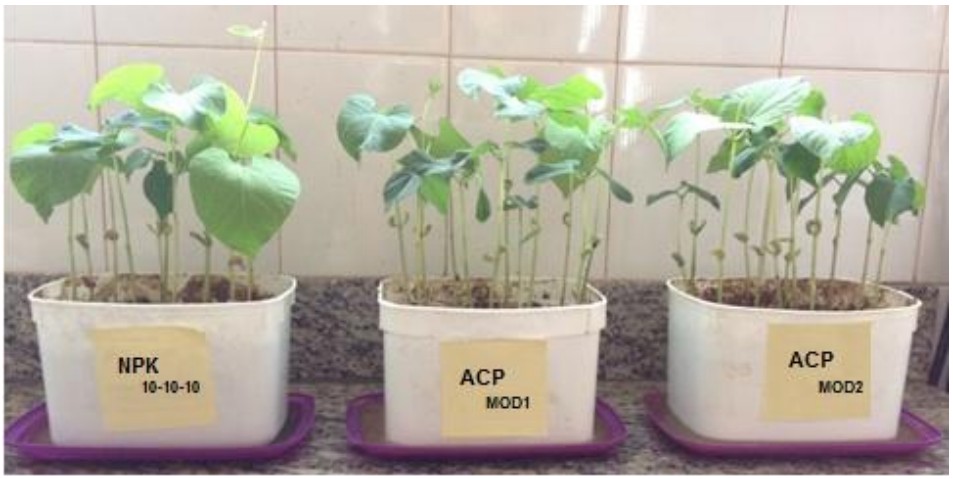
Fonte: Próprio autor

Os resultados da tabela 8 confirmam que foi observada uma correção do pH do solo com os ACPs. Os valores de pH entre 5 e 5,5 obtidos com os fertilzantes modificados são aparentemente compatíveis com solos férteis e aptos para plantios. A literatura confirma que os níveis pH do solo adequados para uso na agricultura devem estar entre 5,5 e 5,8. A correção do pH pode variar em função da adição substâncias consordiados ao NPK ou mesmo associadas à ele para facilitar o plantio. No caso, o ACP mostrou possuir uma razoável capacidade de alterar o pH, sem o uso de cálcario ou outro corretor de pH equivalente.

### 5.1.7 Resultados da análise estatística

Desde os primeiros dias após a adubação observou-se visualmente um crescimento expressivo das culturas com os fertilizantes modificados. As figuras 37 e 38 mostram os feijoeiros no tempo $t_0$ e tempo $t_3$, respectivamente.

Figura 37– Feijoeiros adubados com $NKP_{10\text{-}10\text{-}10}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ no tempo $t_0$ (início das medições).




Fonte: Próprio autor

Figura 38 – Feijoeiros adubados com $NKP_{10\text{-}10\text{-}10}$, $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ no tempo $t_3$ (fim das medições).

Fonte: Próprio autor

Verificou-se a eficácia dos três fertilizantes através da comparação das médias de crescimento (folha e caule) dos feijoeiros que foram adubados com $NPK_{10\text{-}10\text{-}10}$ com a média de crescimento (folha e caule) dos feijoeiros que foram adubados com $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$.

A tabela 9 e 10 mostram as medições de crescimento realizadas em quatro tempos (4 em 4 dias) a partir do dia 17 de setembro de 2017 ($t_0$), com e sem outliers (valores aberrantes ou valores atípicos), respectivamente.

Tabela 9 – Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado.

| Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado, em três momentos | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Crescimento das Folhas (mm)** | | | **Crescimento dos Caules (mm)** | | |
| | **04 dias** | | | **04 dias** | | |
| | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | 7,33 | 10,33 | 7,00 | 40,00 | 31,67 | 24,33 |
| **Desvio Padrão** | 3,68 | 6,05 | 4,82 | 21,66 | 16,02 | 12,85 |
| **Valor mínimo** | 2 | 4 | 0 | 21 | 11 | 5 |
| **Valor máximo** | 13 | 22 | 14 | 82 | 68 | 46 |
| | **08 dias** | | | **08 dias** | | |
| | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | 11,83 | 13,25 | 9,00 | 54,42 | 46,75 | 33,67 |
| **Desvio Padrão** | 5,89 | 6,05 | 4,99 | 25,94 | 21,90 | 12,01 |
| **Valor mínimo** | 4 | 6 | 2 | 28 | 20 | 12 |
| **Valor máximo** | 25 | 24 | 15 | 107 | 100 | 51 |
| | **12 dias** | | | **12 dias** | | |
| | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | 15,25 | 16,17 | 10,92 | 70,17 | 59,08 | 41,58 |
| **Desvio Padrão** | 8,52 | 6,44 | 5,48 | 32,32 | 24,28 | 9,77 |
| **Valor mínimo** | 7 | 9 | 2 | 33 | 35 | 25 |
| **Valor máximo** | 38 | 27 | 17 | 133 | 124 | 57 |

Fonte: Próprio autor

De acordo com a tabela 9, para as folhas, o fertilizante $ACP_{MOD2}$ produziu maior média de crescimento (10,33mm ±6,05; 13,25mm ±6,05; 16,17mm ±6,44 respectivamente em 4, 8 e 12 dias). O menor crescimento médio ocorreu com a utilização do NPK (7mm ± 4,82; 9,33mm ±5,19; 11,75mm ±7,03 respectivamente em 4, 8 e 12 dias).

O fertilizante $ACP_{MOD1}$ apresentou maior média de crescimento para os caules (tabela 9) (40mm ±21,66; 54,42mm ±25,94; 70,17mm ±32,32 respectivamente em 4, 8 e 12 dias). O menor crescimento médio ocorreu com a utilização do NPK (24,33mm ± 12,85; 33,67mm ±12,01; 41,58mm ±9,77 respectivamente em 4, 8 e 12 dias).

Nos três momentos de medição, a variabilidade (desvio padrão) de cada grupo não foi constante tanto para o crescimento das folhas quanto dos caules, sendo, ainda mais discrepantes entre as medições dos caules (tabela 9).

Tabela 10 – Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado sem os outliers.

| Crescimento das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado, em três momentos | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Crescimento das Folhas (mm)** | | | **Crescimento dos Caules (mm)** | | |
| | | **04 dias** | | | **04 dias** | | |
| | | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | | 7,18 | 10,45 | 6,34 | 36,18 | 30,18 | 25,18 |
| **Desvio Padrão** | | 3,82 | 6,33 | 4,88 | 17,99 | 15,91 | 13,12 |
| **Intervalo de confiança de 95% para a média** | **Limite mais baixo** | 4,62 | 6,20 | 3,36 | 24,09 | 19,49 | 16,37 |
| | **Limite mais alto** | 9,75 | 41,71 | 9,91 | 48,27 | 40,87 | 33,99 |
| **Valor mínimo** | | 2 | 4 | 0 | 21 | 11 | 5 |
| **Valor máximo** | | 13 | 22 | 14 | 77 | 68 | 46 |
| | | **08 dias** | | | **08 dias** | | |
| | | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | | 10,64 | 13,18 | 8,64 | 49,64 | 41,91 | 34,46 |
| **Desvio Padrão** | | 4,39 | 6,34 | 5,07 | 20,93 | 14,77 | 12,27 |
| **Intervalo de confiança de 95% para a média** | **Limite mais baixo** | 7,69 | 8,92 | 5,23 | 35,57 | 31,99 | 26,21 |
| | **Limite mais alto** | 13,58 | 17,44 | 12,04 | 63,70 | 51,83 | 42,70 |
| **Valor mínimo** | | 4 | 6 | 2 | 28 | 20 | 12 |
| **Valor máximo** | | 25 | 24 | 15 | 92 | 74 | 51 |
| | | **12 dias** | | | **12 dias** | | |
| | | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** | **$ACP_{MOD1}$** | **$ACP_{MOD2}$** | **NPK** |
| **Média** | | 13,18 | 16,09 | 10,63 | 65,00 | 53,18 | 42,09 |
| **Desvio Padrão** | | 4,83 | 6,74 | 5,66 | 28,23 | 13,74 | 10,07 |
| **Intervalo de confiança de 95% para a média** | **Limite mais baixo** | 9,93 | 11,56 | 6,83 | 46,03 | 43,95 | 35,32 |
| | **Limite mais alto** | 16,44 | 20,62 | 14,44 | 83,97 | 62,41 | 48,86 |
| **Valor mínimo** | | 7 | 9 | 2 | 33 | 35 | 25 |
| **Valor máximo** | | 21 | 27 | 17 | 133 | 78 | 57 |

Fonte: Próprio autor

De acordo com a tabela 10, para as folhas, o fertilizante $ACP_{MOD2}$ produziu maior média de crescimento (10,45mm ±6,33; 13,18mm ±6,34; 16,09mm ±6,74 respectivamente em 4, 8 e 12 dias). O menor crescimento médio ocorreu com a utilização do NPK (6,34mm ± 4,88; 8,64mm ±5,07; 10,63mm ±5,66 respectivamente em 4, 8 e 12 dias).

O fertilizante $ACP_{MOD1}$ apresentou maior média de crescimento para os caules (tabela 10) (25,18mm ±13,12; 34,46mm ±12,27; 42,09mm ±10,07 respectivamente

em 4, 8 e 12 dias). O menor crescimento médio ocorreu com a utilização do NPK (24,33mm ± 12,85; 33,67mm ±12,01; 41,58mm ±9,77 respectivamente em 4, 8 e 12 dias).

Nos três momentos de medição, a variabilidade (desvio padrão) de cada grupo não foi constante tanto para o crescimento das folhas quanto dos caules, sendo, ainda mais discrepantes entre as medições dos caules (tabela 10).

A tabela 11 mostra a comparação entre o crescimento total das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado.

Tabela 11 – Comparação entre o crescimento total das leguminosas

| Comparação entre o crescimento total das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$ACP_{MOD1}$ X $ACP_{MOD2}$** | | **$ACP_{MOD1}$ X NPK** | | **$ACP_{MOD2}$ X NPK** | |
| | **Folha** | **Caule** | **Folha** | **Caule** | **Folha** | **Caule** |
| **Significância estatística** | Não | Não | Não | **Sim** | Não | **Sim** |
| **Valor p[a]** | 0,582 | 0,386 | 0,202 | **0,005[b]** | 0,103 | **0,022[b]** |

[a] Teste de Mann-Whitney; [b] Estatisticamente significante (p<0,05)
Fonte: Próprio autor

No que diz respeito ao crescimento das folhas (tabela 11), não foram verificadas diferenças estatísticas significativas entre os fertilizantes (p>0,05).

Em relação ao crescimento dos caules (tabela 11), foram detectadas diferenças estatísticas significativas entre os fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e NPK e entre $ACP_{MOD2}$ e NPK (p<0,05). O mesmo não aconteceu entre os fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ (p>0,05).

A tabela 12 mostra a comparação entre o crescimento total das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado sem os outliers.

No que diz respeito ao crescimento das folhas (tabela 12), não foram verificadas diferenças estatísticas significativas entre os fertilizantes (p>0,05).

Tabela 12 – Comparação entre o crescimento total das leguminosas sem os outliers.

| Comparação entre o crescimento total das leguminosas segundo o tipo de fertilizante utilizado | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$ACP_{MOD1}$ X $ACP_{MOD2}$** | | **$ACP_{MOD1}$ X NPK** | | **$ACP_{MOD2}$ X NPK** | |
| | **Folha** | **Caule** | **Folha** | **Caule** | **Folha** | **Caule** |
| **Significância estatística** | Não | Não | Não | **Sim** | Não | **Sim** |
| **Valor p[a]** | 0,373 | 0,375 | 0,276 | **0,011[b]** | 0,120 | **0,049[b]** |

[a] Teste de Mann-Whitney; [b] Estatisticamente significante (p<0,05)
Fonte: Próprio autor

Em relação ao crescimento dos caules (tabela 12), foram detectadas diferenças estatísticas significativas entre os fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e NPK e entre $ACP_{MOD2}$ e NPK ($p<0,05$). O mesmo não aconteceu entre os fertilizantes $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ ($p>0,05$).

Pode-se concluir que o crescimento médio das folhas foi semelhante nos três grupos em ambas as situações (com e sem outliers), ou seja, o tipo de fertilizante utilizado não influenciou no crescimento das folhas. O crescimento médio dos caules foi superior quando se utilizou os fertilizantes modificados e inferior com o uso do NPK.

# 6 CONCLUSÕES

O objetivo principal desta pesquisa foi desenvolver fertilizantes modificados na forma de pelotas com capacidade de liberar macronutrientes no solo através do uso de ACP e FCT adsorvidos com de $CO_2$. Ele foi alcançado.

A utilização da tecnologia CDIO tornou possível o desenvolvimento de um prato pelotizador em escala laboratorial capaz de produzir estudos em bancada de pelotização e piloto de plantio de fertilizantes modificados obtidos a partir de misturas de 10 e 20% (m/m) ureia e 10% (m/m) cloreto de potássio aos materiais particulado saturados com $CO_2$ (ACP e FCT) que permitiu obter fertilizantes aglomerados (monocompactados) com todos os nutrientes numa única pelota.

A análise de FRX indicou que a composição das amostras de $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$ foi de cerca de 4,7 e 9,4% N e 5% K, respectivamente pela proporção em massa de ureia e cloreto de potássio adicionados na mistura.

Após a pelotização e separação granulométrica obteve-se pelotas esferóides com diâmetro de 0,8 a 3,4 mm. As pelotas apresentaram nos ensaios de resistência mecânica a compressão valores de (2,0±0,5) kgf/cm$^2$. Quanto à dissolução em água foi observado tempos inferiores a 2 minutos.Já a degradação em ácido cítrico foi da ordem de 96% da massa total degradada. Conclui-se assim, que as pelotas apresentam aspecto esferóides com elevada resistência mecânica e degradação das pelotas com provável liberação de nutrientes relativamente rápida.

A caracterização física e química do Fosfato de Cálcio Trifásico (FCT) e o Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP) adsorvidos com $CO_2$antes e após o processo de pelotização mostrou através da análise química elementar (FRX) que os elementos majoritários são compatíveis com as misturas em massa utilizadas na pelotização. O tamanho das partículas (granulometria a laser) do ACP e do FCT após adsorção de $CO_2$ possui diâmetro médio de 23,17 µm e 14,35 µm, respectivamente. A área superficial (método BET) mostrou variações expressivas comparando com FCT saturado com $CO_2$de 39 para 13 m$^2$/g para o $FCT_{MOD1.}$O ACP saturado com $CO_2$ foi de 66 para 49 e 42 m$^2$/g para o $ACP_{MOD1}$ e $ACP_{MOD2}$,respectivamente. Já volume de poros e os diâmetros médio de poros das partículas e das pelotas (medidos pelo método BJH) mostram para o FCT uma redução significativa do volume e diâmetros de poros, 10

para 5 ($cm^3/g$) $x10^{-2}$e de 14 para cerca de 4 nm, respectivamente. Para os ACPs, ao contrário, houve um aumento significativo do volume de poros de 13 para 22 ($cm^3/g$) $x10^{-2}$e para os diâmetros médio de poros das partículas para as pelotas de 13 para cerca de 4 nm.

Através do DRX foram identificadas fases cristalinas e amorfas compatíveis com as misturas na pelotização. A morfologia e composição dos fertilizantes modificados (MEV/EDS) são comparáveis com as proporções em massa dos materiais utilizados.

Ao realizar o cultivo de feijão que possui um ciclo rápido mostrou que os fertilizantes modificados em comparação com o NPK comercial apresentaram resultados aparentemente satisfatórios de liberação dos constituintes no solo sendo provavelmente transferidos para as raízes das plantas, bem como observou-se um correção do pH do solo passando de 4,5 até 5,5, ideal para cultivos de plantio ou seja plantação é um tipo de sistema agrícola baseado em uma monocultura de exportação mediante a utilização de grandes áreas, ou mesmo na recuperação de regiões com áreas degradadas de baixa produtividade agrícola.

As análises estatísticas dos fertilizantes modificados confirmam as diferenças observadas com o plantio de leguminosa e utilização das pelotas.

# 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros sugere-se investigar o tempo de liberação dos nutrientes e o efeito do FCT adsorvido com $CO_2$ em plantio direto com adubação por sulco ou lançamento e com um número expressivo de leguminosas.

Investigar propriedades térmicas das pelotas produzidas através de material particulado a base de fosfato de cálcio em termos da estabilização em temperatura acima de 35$^{o}$C (40ºC e 120ºC), e como este parâmetro poderiam influenciar no processo de pelotização.

Investigar a existência de alguma influência na formação das camadas de adsorção na superfície do sólido devido à presença de outros macronutrientes.

Desenvolvimento de micro-pelotas, do tipo *pellets* a base de fosfato de cálcio com $CO_2$ adsorvido, com alta porosidade e área superficial, para incorporação de outros micronutrientes de uso na adubação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ALMQVIST, N.; THONSON, N. H.; SMITH. B. L. Methods for fabricating and characterizing new generation of biomimetic materials. **Materials Science & Engineering.** v.7; p.34-43, 1999.

AMJAD, Z. **Calcium phosphates in biological and industrial systems.** [SL]:Kluwer Academic Publishers, 1998, 507p.

ANJOS, D. N. et al. Avaliação do feijoeiro comum em função dos bioestimulantes, NPK e micronutrientes em Vitória da Conquista – BA. **Revista Agrarian**, Dourados,v.10, n.35, p.1- 9, 2017.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite.**Tokio: JAAS, 1991, 230p.

APARECIDA A. H. et al.Estudo da influência dos íons $K^{+}$,$Mg^{2+}$, $SO_4^{2-}$ e $CO_3^{2-}$ na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). **Revista Química Nova***.* V.30, n.4, p.892-896, 2007.

BARBOSA, F. R.; GONZAGA, A.C.O. **Informações técnicas para o cultivo do feijoeiro-comum na Região Central-Brasileira: 2012-2014**. Santo Antônio de Goiás:Embrapa Arroz e Feijão, 2012. 247p.

BARROS, A. A. et al. Caracterização química e morfológica de mistura de ureia com vermiculita encapsulada em derivado celulósico. **Scientia Plena**, v.12, n.8, 087201, 2016.

BEN-NISSAN, B. (Ed.). **Advances in calcium phosphate biomaterials**. Sidney: Springer Press, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **O aquecimento global e a agricultura de baixa emissão de carbono.** Brasília: MAPA / EMBRAPA / FEBRAPDP, 2011, 75p.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas anuais de emissão de gases de efeito estufa no Brasil.**2.ed, 2014, 168p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Clima**. S.d. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/ciencia-da-mudanca-do-clima/mitigacao-da-mudanca-do-clima>. Acesso em: 23 julho de 2017.

BRASIL. **Lei 6.894**, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. Disponível em:<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/1980-1988/L6894.htm>. Acesso em: 15 jan. 2017.

_____ . **Decreto 8.384**, de 29 de dezembro de 2014. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura.*Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 29 dez. 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Decreto/D8384.htm>. Acesso em: 16 jul.2017.

_____ . Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária**. Instrução Normativa 46**, de 22 de novembro de 2016. *Diário Oficial*, Brasília, DF, 07 de dezembro de 2016. Seção 1, p.4.

BREDEMEIER, Christian; MUNDSTOCK, Claudio M. **Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas**. Santa Maria: Ciência Rural, v.30, n.2, p. 365-372, 2000.

BUSTAMANTE, M. M. C.; ROVERE E. L. L. **Contribuição do grupo de trabalho 3 do painel brasileiro de mudanças climáticas ao primeiro relatório nacional sobre mudanças climáticas.** Rio de Janeiro: COPPE, 2014. 433p.

CONCEIVE, DESIGN, IMPLEMENT AND OPERATE - **CDIO Initiative**. S.d. Disponível em: <http://www.cdio.org/>. Acesso em: 8 setembro de 2017.

COELHO, A. et al. Desenvolvimento de um experimento sobre o efeito estufa: Uma proposta para o ensino. **Revista Virtual de Química**. v.6, n.1, p.142-151, 2014.

COSTA, A. C. M. F. et al. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos***.* v.4, p.29-38, 2009.

CRUZ, A. C. et al.Fertilizantes organominerais de resíduos do agronegócio: avaliação do potencial econômico brasileiro.**BNDES Setorial**, v.45, p.137-187, mar. 2017.

DOROZHKIN, S. V. Biphasic, triphasic and multiphasic orthophosphates. **Acta Biomaterialia**. v.8, p.963-977, 2012.

ELLIOT, J. C. **Structure and chemisty of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 1994, 401p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanço energético nacional 2015 – ano base 2014.** Rio de Janeiro, 2015a. 292p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanço energético nacional 2015 – ano base 2014: relatório síntese.** Rio de Janeiro, 2015b. 62p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 – 2013. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2015. Disponível em:<http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2015-Main-Text.pdf>. Acesso: 15 Mar. 2016.

FERREIRA A. L. et al. **Análise da evolução das emissões de GEE no Brasil (1990-2012)** [recurso eletrônico]:setor de energia / Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA).São Paulo: Observatório do Clima, 2014. 51p.

FIUZA, R. A. J.; CARRIÇO, C. S.; TELES, C. A.Prospecção tecnológica sobre fertilizantes de eficiência aprimorada. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v.6, n.4, p.480-489, dez. 2013.

FUKAMACHI, Cristiane R. B. **Fertilizantes de liberação de nitrogênio por nitração de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do grupo do caulim.**2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

FUKAMACHI, Cristiane R.B.; WYPYCH, Fernando; MANGRICH, Antonio S. Use of Fe3+ ion probe to study the stability of urea intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloidand Interface Science,** v.1, p.1-6, 2007.

GARDOLINSKI, José E.; WYPYCH, Fernando; CANTÃO, Maurício P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v.24, n.6, 761-767, 2001.

GLÓRIA, M. M. **Impacto do aumento da concentração de $CO_2$ do ar sobre a brusone do arroz**. 2009, 59p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, SP.

GONÇALVES, E. A. **Desenvolvimento de fosfato de cálcio trifásico para adsorcão de $CO_2$ em leito fluidizado por meio da técnica *Pressure Swing Adsorption* (PSA).** 2016, 119f**.** Dissertação (Mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais,Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **RevistaScielo,** Rio de Janeiro, v.58, n.348, p.448-452, dez. 2012.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 4th , 2007, Assessment – Working Group I, II and III – Report for Policy Makers. Cambridge. **Proceedings Cambridge University Press**, United Kingdom, 2007. 1000p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **$CO_2$ emissions from fuel combustions**: highlights. Paris, França, 2016. 166p. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustion_Highlights_2016.pdf>. Acesso em: 16 Mar. 2017

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **World energy outlook special report**. Paris, França, 2015. 200p. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>. Acesso em: 27 Jun. 2015.

IPCC. **Climate change 2014:** mitigation of climate change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (Eds.)].Geneva Switzerland: IPCC, 151 p. Disponível em:<https://www.ipcc.ch/pdf/assessmentreport/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_full.pdf>Acesso em: 5 May 2016.

K. F. ISHERWOOD. **Mineral fertilizer use and the environment.** Paris: International Fertilizer Industry Association Revised Edition, 2000. 63p.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. de V.; MELAMED R.; NETO, J. F. **Fertilizantes:** agroindústria e sustentabilidade.Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. 655p.

LIMA, H.H.C.; FUKAMACHI, C.R.B. Imobilização da caulinita intercalada com uréia em álcool polivinílico. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 17, 2012, Pato Branco. **Anais...** Pato Branco: UTFPR, 2012.

LOPES, A. S. **Manual internacional de fertilidade do solo**. Tradução e adaptação de Alfredo Scheid Lopes. 2 ed., rev. e ampl. Piracicaba: Potafos, 1998.

LÓPEZ, R. M. et al. Propiedades fisicoquímicas de laclinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de *Pleurotusostreatus.* **Terra Latino americana,** México, v.28, n.3, p.247-254, mar. 2010.

LUZ, Adão Benvindo; LINS, Fernando Antônio Freitas. **Rochas e minerais industriais.**Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 867p.

MENEZES, E. G. R.; ANDREOLI, M.; CHIBA, R.; SEO, E. S. M. Processo de pelotização do óxido de zircônio.. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERAMICA, 57.; CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CERÂMICA, 5., 19-22 de maio, 2013, Natal, RN. **Anais...** 2013.

MEYER, K. **Pelletizing of iron ores.** Springer-Verlag, Berlin,Heidelberg,1980, 302p.

MORETTIN, L. G. **Estatística básica: probabilidade e inferência**, volume único, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

OSTHUES, R. M. **Desenvolvimento e caracterização de microesferas de fosfato de cálcio bifásico.** 2012, 169f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

PEREIRA, M. A. C.; BARRETO, M. A. M.; PAZETI, M. **Application of Project-Based Learning in the first year of an Industrial Engineering Program: lessons learned and challenges.** Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2017, *Production, 27 (spe)*, e20162238. DOI <http://dx.doi.org/10.1590/0103-6513.223816>

PETRIKOSKI, A.P.; BORGES, R.; MARQUES, P. T.; FUKAMACHI, C. R. B. Estudos preliminares do desenvolvimento de um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio recoberto a partir de fonte biodegradável de polímero. **Revista Synergismus Scyentifica**, Pato Branco, v.6, n.1, 2011.

PRÍAS-BARRAGÁN, J. J. et al. Fabricación y caracterización de carbónactivadoy de nanoplaquetas decarbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. **Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas e Naturales,** v.39, n.153, p.444-449, 2015

REVKIN, A. C. When coal flows between countries, who 'owns' the $CO_2$? **New York Times,** New York, 13 May 2009.Disponívelem: <http://dotearth.blogs.nytimes.com/2010/02/09/when-coal-flows-between-countries-who-owns-the-co2/?_r=0>. Acesso em: 06 abr. 2015.

ROSSA, Ü. B. et al. Fertilizante de liberação lenta no desenvolvimento de mudas de eucalyptusgrandis. **Revista Floresta,** Curitiba, v.45, n.1, p.85 - 96, jan./mar. 2015.

SOUZA, F. S. **Estudo de adsorção de $CO_2$ utilizando fosfatos de cálcio.** 2014, 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET/MG, Minas Gerais.

TOSCANI, R. G. S.; CAMPOS, J. E. G. Uso de pó de basalto e rocha fosfatada como remineralizadores em solos intensamente intemperizados. **Revista Geociências**, São Paulo, UNESP, Geociências, v.36, n.2, p.259–274, 2017.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. 7.ed, Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.

URÉIA, produtos e serviços, fertilizantes: uréia e amônia. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/agropecuarios/ureia/>. Acesso em: 06 abr. 2015.

## APÊNDICE A - DADOS ESTATÍSTICOS

A tabela 13(a), (b), (c), (d), (e) e (f) nos mostra o banco de Dados – Tamanho / crescimento das folhas e caules em 04, 08 e 12 dias.

Tabela 13 – Banco de dados

| **$ACP_{MOD1}$** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Tamanho da folha** | | | | **Crescimento da folha** | | |
| **ID** | **Fertilizante** | **to (inicio)** | **t1 (4 dias)** | **t2 (8 dias)** | **t3 (12 dias)** | **t1 = 4 dias** | **t2 = 8 dias** | **t1 = 12 dias** |
| **1** | **$ACP_{MOD1}$** | 33 | 41 | 43 | 44 | 8 | 10 | **11** |
| **2** | **$ACP_{MOD1}$** | 47 | 59 | 61 | 65 | 12 | 14 | **18** |
| **3** | **$ACP_{MOD1}$** | 75 | 79 | 81 | 82 | 4 | 6 | **7** |
| **4** | **$ACP_{MOD1}$** | 18 | 29 | 36 | 39 | 11 | 18 | **21** |
| **5** | **$ACP_{MOD1}$** | 49 | 62 | 63 | 64 | 13 | 14 | **15** |
| **6** | **$ACP_{MOD1}$** | 53 | 59 | 61 | 64 | 6 | 8 | **11** |
| **7** | **$ACP_{MOD1}$** | 33 | 42 | 58 | 71 | 9 | 25 | **38** |
| **8** | **$ACP_{MOD1}$** | 35 | 42 | 49 | 53 | 7 | 14 | **18** |
| **9** | **$ACP_{MOD1}$** | 37 | 39 | 41 | 44 | 2 | 4 | **7** |
| **10** | **$ACP_{MOD1}$** | 36 | 41 | 43 | 45 | 5 | 7 | **9** |
| **11** | **$ACP_{MOD1}$** | 55 | 64 | 69 | 72 | 9 | 14 | **17** |
| **12** | **$ACP_{MOD1}$** | 53 | 55 | 61 | 64 | 2 | 8 | **11** |

a)

| **$ACP_{MOD1}$** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Tamanho do caule** | | | | **Crescimento do caule** | | |
| **ID** | **Fertilizante** | **to (inicio)** | **t1 (4 dias)** | **t2 (8 dias)** | **t3 (12 dias)** | **t1 = 4 dias** | **t2 = 8 dias** | **t1 = 12 dias** |
| **1** | **$ACP_{MOD1}$** | 115 | 136 | 149 | 167 | 21 | 34 | **52** |
| **2** | **$ACP_{MOD1}$** | 161 | 183 | 189 | 194 | 22 | 28 | **33** |
| **3** | **$ACP_{MOD1}$** | 142 | 202 | 234 | 275 | 60 | 92 | **133** |
| **4** | **$ACP_{MOD1}$** | 91 | 173 | 198 | 218 | 82 | 107 | **127** |
| **5** | **$ACP_{MOD1}$** | 154 | 177 | 188 | 207 | 23 | 34 | **53** |
| **6** | **$ACP_{MOD1}$** | 175 | 217 | 243 | 268 | 42 | 68 | **93** |
| **7** | **$ACP_{MOD1}$** | 127 | 156 | 168 | 184 | 29 | 41 | **57** |
| **8** | **$ACP_{MOD1}$** | 117 | 148 | 155 | 164 | 31 | 38 | **47** |
| **9** | **$ACP_{MOD1}$** | 115 | 144 | 166 | 184 | 29 | 51 | **69** |
| **10** | **$ACP_{MOD1}$** | 113 | 135 | 146 | 154 | 22 | 33 | **41** |
| **11** | **$ACP_{MOD1}$** | 150 | 192 | 199 | 208 | 42 | 49 | **58** |
| **12** | **$ACP_{MOD1}$** | 128 | 205 | 206 | 207 | 77 | 78 | **79** |

b)

| $ACP_{MOD2}$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Tamanho da folha | | | | Crescimento da folha | | |
| ID | Fertilizante | to (inicio) | t1 (4 dias) | t2 (8 dias) | t3 (12 dias) | t1 = 4 dias | t2 = 8 dias | t1 = 12 dias |
| 1 | $ACP_{MOD2}$ | 40 | 47 | 49 | 50 | 7 | 9 | **10** |
| 2 | $ACP_{MOD2}$ | 45 | 52 | 53 | 54 | 7 | 8 | **9** |
| 3 | $ACP_{MOD2}$ | 38 | 49 | 52 | 55 | 11 | 14 | **17** |
| 4 | $ACP_{MOD2}$ | 62 | 67 | 71 | 74 | 5 | 9 | **12** |
| 5 | $ACP_{MOD2}$ | 38 | 42 | 44 | 47 | 4 | 6 | **9** |
| 6 | $ACP_{MOD2}$ | 29 | 49 | 52 | 55 | 20 | 23 | **26** |
| 7 | $ACP_{MOD2}$ | 32 | 41 | 46 | 49 | 9 | 14 | **17** |
| 8 | $ACP_{MOD2}$ | 40 | 49 | 53 | 57 | 9 | 13 | **17** |
| 9 | $ACP_{MOD2}$ | 43 | 51 | 53 | 56 | 8 | 10 | **13** |
| 10 | $ACP_{MOD2}$ | 65 | 70 | 74 | 78 | 5 | 9 | **13** |
| 11 | $ACP_{MOD2}$ | 32 | 54 | 56 | 59 | 22 | 24 | **27** |
| 12 | $ACP_{MOD2}$ | 49 | 66 | 69 | 73 | 17 | 20 | **24** |

c)

| $ACP_{MOD2}$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Tamanho do caule | | | | Crescimento do caule | | |
| ID | Fertilizante | to (inicio) | t1 (4 dias) | t2 (8 dias) | t3 (12 dias) | t1 = 4 dias | t2 = 8 dias | t1 = 12 dias |
| 1 | $ACP_{MOD2}$ | 109 | 124 | 141 | 150 | 15 | 32 | **41** |
| 2 | $ACP_{MOD2}$ | 118 | 129 | 138 | 154 | 11 | 20 | **36** |
| 3 | $ACP_{MOD2}$ | 105 | 128 | 153 | 177 | 23 | 48 | **72** |
| 4 | $ACP_{MOD2}$ | 141 | 189 | 241 | 265 | 48 | 100 | **124** |
| 5 | $ACP_{MOD2}$ | 139 | 156 | 162 | 174 | 17 | 23 | **35** |
| 6 | $ACP_{MOD2}$ | 135 | 162 | 174 | 189 | 27 | 39 | **54** |
| 7 | $ACP_{MOD2}$ | 137 | 164 | 176 | 187 | 27 | 39 | **50** |
| 8 | $ACP_{MOD2}$ | 147 | 192 | 201 | 209 | 45 | 54 | **62** |
| 9 | $ACP_{MOD2}$ | 133 | 164 | 177 | 181 | 31 | 44 | **48** |
| 10 | $ACP_{MOD2}$ | 145 | 213 | 219 | 223 | 68 | 74 | **78** |
| 11 | $ACP_{MOD2}$ | 101 | 137 | 146 | 159 | 36 | 45 | **58** |
| 12 | $ACP_{MOD2}$ | 168 | 200 | 211 | 219 | 32 | 43 | **51** |

d)

| NPK 10-10-10 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Tamanho da folha | | | | Crescimento da folha | | |
| ID | Fertilizante | to (inicio) | t1 (4 dias) | t2 (8 dias) | t3 (12 dias) | t1 = 4 dias | t2 = 8 dias | t3 = 12 dias |
| 1 | NPK 10-10-10 | 74 | 75 | 76 | 77 | 1 | 2 | 3 |
| 2 | NPK 10-10-10 | 44 | 57 | 59 | 61 | 13 | 15 | 17 |
| 3 | NPK 10-10-10 | 36 | 39 | 41 | 43 | 3 | 5 | 7 |
| 4 | NPK 10-10-10 | 56 | 62 | 64 | 65 | 6 | 8 | 9 |
| 5 | NPK 10-10-10 | 44 | 50 | 53 | 57 | 6 | 9 | 13 |
| 6 | NPK 10-10-10 | 44 | 48 | 54 | 61 | 4 | 10 | 17 |
| 7 | NPK 10-10-10 | 42 | 53 | 55 | 56 | 11 | 13 | 14 |
| 8 | NPK 10-10-10 | 45 | 57 | 59 | 61 | 12 | 14 | 16 |
| 9 | NPK 10-10-10 | 36 | 46 | 48 | 49 | 10 | 12 | 13 |
| 10 | NPK 10-10-10 | 64 | 68 | 67 | 69 | 4 | 3 | 5 |
| 11 | NPK 10-10-10 | 27 | 41 | 42 | 42 | 14 | 15 | 15 |
| 12 | NPK 10-10-10 | 49 | 49 | 51 | 51 | 0 | 2 | 2 |

e)

| NPK 10-10-10 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Tamanho do caule | | | | Crescimento do caule | | |
| ID | Fertilizante | to (inicio) | t1 (4 dias) | t2 (8 dias) | t3 (12 dias) | t1 = 4 dias | t2 = 8 dias | t1 = 12 dias |
| 1 | NPK 10-10-10 | 134 | 147 | 158 | 169 | 13 | 24 | 35 |
| 2 | NPK 10-10-10 | 146 | 164 | 178 | 183 | 18 | 32 | 37 |
| 3 | NPK 10-10-10 | 119 | 136 | 146 | 158 | 17 | 27 | 39 |
| 4 | NPK 10-10-10 | 155 | 170 | 180 | 191 | 15 | 25 | 36 |
| 5 | NPK 10-10-10 | 116 | 148 | 159 | 164 | 32 | 43 | 48 |
| 6 | NPK 10-10-10 | 138 | 184 | 189 | 195 | 46 | 51 | 57 |
| 7 | NPK 10-10-10 | 135 | 162 | 173 | 186 | 27 | 38 | 51 |
| 8 | NPK 10-10-10 | 162 | 167 | 174 | 187 | 5 | 12 | 25 |
| 9 | NPK 10-10-10 | 118 | 134 | 139 | 146 | 16 | 21 | 28 |
| 10 | NPK 10-10-10 | 121 | 162 | 168 | 171 | 41 | 47 | 50 |
| 11 | NPK 10-10-10 | 112 | 134 | 151 | 158 | 22 | 39 | 46 |
| 12 | NPK 10-10-10 | 120 | 160 | 165 | 167 | 40 | 45 | 47 |

f)

A tabela 14 nos mostra o teste de normalidade de Shapiro-Wilk.

Tabela 14 – Teste de normalidade de Shapiro-Wilk

| Momento | Fertilizante | Folhas | Caules |
|---|---|---|---|
| 04 dias | ACP MOD 1 | 0,751 | **0,014*** |
| | ACP MOD 2 | **0,037*** | 0,445 |
| | NPK | 0,383 | 0,433 |
| 08 dias | ACP MOD 1 | 0,302 | 0,058 |
| | ACP MOD 2 | 0,078 | 0,075 |
| | NPK | 0,152 | 0,815 |
| 12 dias | ACP MOD 1 | **0,014*** | 0,063 |
| | ACP MOD 2 | 0,100 | **0,017*** |
| | NPK | 0,125 | 0,780 |

* Não apresenta distribuição normal (p<0,05)
Fonte: Próprio autor