



## **DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE ORGANOMINERAL FOSFATADO PELETIZADO A BASE DE BORRA DE CAFÉ PARA FINS DE LIBERAÇÃO LENTA**

NATHÁLIA S. BARBOSA<sup>1</sup>, JOÃO G. L. GRANDE<sup>2</sup>; MÁRIO SÉRGIO DA LUZ<sup>1</sup>,  
NÁDIA G. SOUSA<sup>2</sup>, KÁSSIA G. DOS SANTOS<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em  
Química- UFTM

<sup>2</sup> Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química- UFTM  
\*e-mail: kassia.santos@uftm.edu.br

**RESUMO** - O uso de fertilizantes organominerais, a base de biomassas, torna-se uma alternativa sustentável para a nutrição dos solos brasileiros e aumento da produtividade agrícola. Logo, o objetivo deste trabalho foi produzir fertilizantes organominerais peletizados de liberação lenta, a partir de borra de café (BC) impregnada com pasta de superfosfato triplo (TSP). Foi avaliada a influência da porcentagem de ligante (melaço de cana de açúcar), razão mássica entre TSP e BC e temperatura de secagem, sobre a resistência dos pellets e na cinética de liberação dos nutrientes em água. O fertilizante com melhor desempenho foi submetido a tratamento térmico em mufla, variando temperaturas e tempos de exposição. O fertilizante com 10% de melaço e 2,5g fertilizante/g BC, seco a 100°C apresentou a melhor resistência à queda e cerca de 13,8h para liberação de 90% de fósforo. Esta formulação, após o tratamento térmico a 400°C por 30min, apresentou melhor desempenho, com tempo de meia vida 3 vezes maior que do TSP em pó e 30 vezes maior que o da amostra sem o tratamento térmico, podendo ser classificado como fertilizante de liberação lenta.

### **INTRODUÇÃO**

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, apresentando uma produção de 2.898 milhões de toneladas para o ano de 2019 (IBGE, 2019). No entanto, a grande maioria dos solos brasileiros não possui reservas de nutrientes suficientes para sustentar tal demanda agrícola (Bernardi e Machado, 2005). Segundo Frazão *et al.* (2014), a baixa disponibilidade de nutrientes, principalmente do fósforo (P) e de matérias orgânicas nos solos brasileiros é uma das maiores restrições ao crescimento e produtividade das culturas.

À vista disso, fontes de matérias orgânicas, por exemplo, a biomassa e os resíduos industriais e municipais, vêm sendo utilizadas na formulação de fertilizantes. Um exemplo desses subprodutos é a borra de café

utilizada em diferentes culturas influenciando no crescimento das folhas, na composição foliar (Gomes *et al.*, 2013 e Cruz *et al.*, 2014), nos aspectos físicos do solo e no desenvolvimento da planta (Turek *et al.*, 2019). O melaço de cana de açúcar também pode ser utilizado como fonte de vários nutrientes, podendo aumentar fotossíntese, os teores endógenos de carboidratos em mudas (Silva *et al.*, 2000) e a nutrição da planta (Livramento, 2003).

Dessa forma, novos produtos vêm sendo desenvolvidos, buscando aumentar a eficiência dos fertilizantes, como os fertilizantes de baixa solubilidade, os fertilizantes de liberação controlada ou lenta, ou os fertilizantes estabilizados com inibidores capazes de minimizar as perdas de nutrientes para o ambiente. Esses fertilizantes, classificados como fertilizantes de eficiência aumentada,

conseguem atrasar ou estender a sua disponibilidade para a planta por um período maior que o fertilizante convencional (Hall, 2005).

A principal justificativa para o interesse nos fertilizantes de eficiência aumentada é devido à necessidade de diminuir o impacto ambiental causado pela perda dos nutrientes ao solo. Além disso, seu uso pode aumentar a produtividade da plantação possibilitando a redução do parcelamento das adubações no solo. Dessa forma, minimiza, em partes, os custos de produção, como gastos com maquinários, combustível e mão de obra (Trenkel, 2010).

Portanto, a utilização de subprodutos como parte da formulação de fertilizantes de eficiência aumentada é ambiental e economicamente viável e tem se tornando assunto para diversos estudos. Basak e Gajbhiye (2018) formularam um composto proveniente de esterco bovino (EB) e rocha fosfática (RP). Utilizando uma mistura de lignina e NPK, Pang *et al.* (2018) realizaram o preparo de um fertilizante e avaliaram a taxa de liberação de compostos em meio aquoso e em solo. A utilização de biomassa proveniente de resíduos agrícolas foi proposta por Li *et al.* (2020) com o intuito de produzir fertilizantes organominerais (FOM) de liberação lenta a partir da biomassa misturada com o fertilizante superfostato triplo (TSP). Mattioli (2020) produziu pellets de fertilizantes organominerais a base de bagaço de cana de açúcar, tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo produzir um fertilizante organomineral (OMF) pelletizado de liberação lenta a partir da borra de café e do superfostato triplo (TSP) por extrusão. A fim de determinar a composição adequada do fertilizante, foi implementado um planejamento fatorial  $2^3$ , para avaliar o efeito da porcentagem de melaço (usado como aditivo), a razão mássica entre fertilizante e biomassa e a temperatura de secagem sobre as características do pellet, como: resistência à queda e liberação de nutrientes em meio aquoso. Após determinar a melhor composição, esta foi submetida a tratamento térmico em mufla, para melhoria de sua estrutura e do seu desempenho de liberação de fósforo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O melaço de cana-de-açúcar (MCA) líquido foi utilizado como material ligante. Foi obtido através doação feita pela Usina Nardini, situada no município de Vista Alegre do Alto – SP. O fertilizante utilizado foi o superfostato triplo (TSP) granulado, proveniente da empresa Paranaíba Fertilizantes, situada em Uberlândia – MG. Esse foi moído a úmido em um liquidificador, de forma a compor uma pasta líquida homogênea com concentração de 0,472g fertilizante/g polpa. A biomassa utilizada para que foi a borra de café (BC), seca em estufa a uma temperatura cerca de 60 °C por 72 h, para evitar a degradação da matéria orgânica.

### Caracterização da biomassa

Foram realizadas as seguintes análises de caracterização da BC:

Análise elementar: foi realizada no equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, do laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foram obtidos os teores de C, N, H, S, sendo o teor de oxigênio determinado pela diferença.

Análise imediata: foi realizada em triplicata, de acordo com as normas ASTM, a fim de obter o teor de umidade (b.u.) (ASTM E871), extrativos (ASTM D1105), voláteis (ASTM E872-82), carbono fixo e cinzas (ASTM E1755-01) (Xavier, 2016).

Termogravimetria dinâmica: foi realizado empregando um equipamento TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo). Colocou-se cerca de 4 mg de BC em cadinhos de alumina 70 µL, exposta a uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (50 mL/min), na taxa de aquecimento de 10 K/min. Os dados de perda de massa (TG) e da derivada da perda de massa (DTG) foram registrados por meio de uma microbalança, empregando o *software* STARE 10.0.

Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR): foram realizadas para identificar os grupos funcionais presentes na BC. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento Platinum-atm Alpha (Bruker). O pó foi analisado com o auxílio do ATR. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### Formulação do fertilizante

Para definir a melhor formulação do fertilizante organomineral, empregou-se um planejamento fatorial  $2^3$ , com 3 réplicas no ponto central. Foi analisado o efeito de três fatores sobre as respostas de qualidade dos pellets: a porcentagem de melação (M), a razão mássica de fertilizante e BC (R) e a temperatura de secagem dos pellets (T). Foram preparadas misturas com massa total de 30 g para cada condição do planejamento.

As Equações 1 a 3 apresentam, respectivamente, a codificação dos fatores avaliados neste estudo. Dentre as respostas avaliadas estão o número de quedas para que haja 5% de perda do material, tempos de liberação de 50% e 90% do fosfato em água. Os resultados experimentais obtidos foram analisados estatisticamente utilizando o teste de hipóteses na distribuição t-Student, com 5% de significância.

$$X_1 = \frac{M - 5\%}{5\%} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{R - 2,0}{0,5} \quad (2)$$

$$X_3 = \frac{T - 80^\circ C}{20^\circ C} \quad (3)$$

### Procedimento de peletização

A extrusão manual foi realizada empregando um recipiente cilíndrico, com uma altura de 1,5 cm e diâmetro de 0,6 cm. A compressão foi realizada manualmente com um bastão de vidro, obtendo-se pellets com altura média de  $1,2 \pm 0,124$  cm. Posteriormente, os pellets foram pesados e submetidos à secagem na temperatura determinada pelo planejamento.

### Caracterização dos pellets

Teste de queda: foi realizado através da queda livre de 5 pellets de cada amostra, a partir de alturas iniciais de 100 e 150 cm, até que a amostra perdesse mais de 5% da sua massa inicial.

Teste de liberação de fosfato em água: Um pellet com massa conhecida foi colocado em um béquer de 50 mL, que é então imerso em um recipiente contendo 5L de água destilada, sob agitação externa. Mediu-se a liberação dos nutrientes ao longo do tempo através da condutividade, empregando-se um

condutímetro Vernier. Os dados foram coletados online pelo *software* Logger Lite a cada segundo, por 3 h. Após esse tempo, a condutividade foi monitorada até que atingisse o valor constante. A partir desses dados, calculou-se a condutividade padrão (C), com a subtração entre a condutividade registrada ( $C_n$ ) e a condutividade inicial da água destilada ( $C_0$ ) conforme a Equação 4.

$$C = C_n - C_0 \quad (4)$$

Admitiu-se que a razão de liberação de fósforo no tempo i (X) é proporcional à liberação dos nutrientes totais, estimada pela Equação 5.

$$X = \frac{C_i}{C_\infty} \quad (5)$$

A partir desses dados de liberação, foram obtidas as respostas tempo de liberação de 15, 50, 75 e 90%, usadas para avaliar e classificar os fertilizantes e obter a cinética de liberação de nutrientes.

### Estudo da cinética de liberação de fósforo

A fim de conhecer os fenômenos que ocorrem durante a liberação do fertilizante em água, foram ajustados os modelos cinéticos de Weibull e de Korsmeyer-Peppas (Modelo KP), representados pelas Equações 6 e 7, respectivamente (Jamnongkan e Kaewpirom, 2010).

$$X = \frac{C_i}{C_\infty} = \frac{M_i}{M_\infty} = 1 - e^{(-A.t^b)} \quad (6)$$

$$X = \frac{C_i}{C_\infty} = \frac{M_i}{M_\infty} = K.t^n \quad (7)$$

### Tratamento térmico (TT)

A formulação que apresentou menor taxa de liberação foi selecionada para realização do TT. Os testes foram realizados nas temperaturas de TT de 300 e 400 °C, para tempos de TT de 10, 20, 30 e 90 minutos, totalizando 8 condições de teste, realizados em triplicata. Cerca de 3 pellets foram colocados em cadinhos de cerâmica com tampa e inseridos na mufla nas condições de temperatura e tempo de exposição pré-definidos. As amostras foram pesadas antes e após cada TT, a fim de avaliar a perda de massa durante o TT, devido à

decomposição térmica da biomassa presente na amostra.

Os pellets com TT também foram submetidos a teste de queda, bem como ao teste de liberação dos nutrientes em meio aquoso, seguindo a metodologia descrita anteriormente. No entanto, como a liberação dos nutrientes foi mais lenta, o tempo de monitoramento da condutividade foi de 816 h (34 dias). Além disso, foi avaliada a cinética de liberação dos nutrientes destes pellets, de acordo com o método descrito anteriormente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da biomassa

A Tabela 1 apresenta resultados das Análises Elementar e Imediata, bem como os principais picos obtidos na análise de FT-IR.

Tabela 1: Resultados da caracterização da biomassa.

Análise Elementar		Análise Imediata	
%C	40,00	Umidade	9,76
%H	7,02	Voláteis	77,06
%N	2,86	Cinza	3,00
%S	1,43	Carbono fixo	10,18
%O	36,69		
H/C	0,14		
O/C	0,74		
C/N	17,13		

FT-IR para BC	
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3650 – 3200	O – H
3000 – 2800	- CH <sub>2</sub> / - CH <sub>3</sub>
1700 - 1800	C = O
1700 – 1500	Deformação C - C/ C = C
1100 – 900	C – O

Observa-se que a BC é composta por grandes quantidades de C e O. A razão atômica H/C=0,14 é considerada alta e indica um alto grau potencial de carbonização e alta aromaticidade da matriz orgânica da biomassa (Chun *et al.*, 2004; Xavier, 2016). A relação atômica O/C de 0,74 mostra uma proporção maior de carbono que oxigênio, sendo que quanto menor esta razão, maior a hidrofobicidade e a estabilidade do material (Rao; Sharma, 1998). A razão C/N=17,13 indica que a biomassa pura apresenta potencial de utilização como condicionador de solo e

pode auxiliar as plantas na absorção dos nutrientes (Sanjai *et al.*, 2015). Com relação aos resultados da Análise Imediata, o conteúdo de material volátil (77,06%) e carbono fixo (10,18%) encontrados evidencia o grande potencial devolatilização da biomassa. O teor de cinzas foi de 3%.

Para um melhor entendimento da estrutura orgânica presente na BC, foi realizada a análise no espectrofotômetro na região do infravermelho de acordo com a Figura 1a e a Tabela 1. Pode-se observar uma banda muito ampla entre 3650 e 3200 cm<sup>-1</sup> caracterizando a ligação O–H, presente na celulose, hemicelulose e lignina, provavelmente derivada de álcoois e fenóis ou da umidade do material; na região de 3000 a 2800 cm<sup>-1</sup> são mostrados os grupos –CH<sub>2</sub> e –CH<sub>3</sub> que são mais comuns porque podem se referir a todos os compostos orgânicos nos quais os radicais hidrocarbonetos estão presentes, como por exemplo na estrutura da celulose e da hemicelulose.

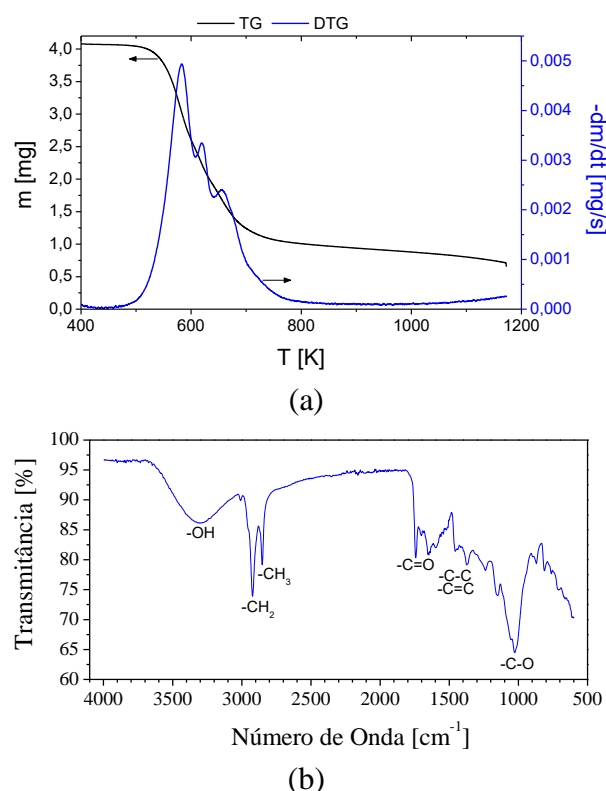


Figura 1: Caracterização da biomassa: (a) Análise termogravimétrica da BC a 10 K/min; (b) Espectroscopia de FT-IR da BC.

A Figura 1b mostra a curva de perda de massa (TG) e de sua derivada (DTG) durante o teste de termogravimetria da BC, realizada a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Durante

a degradação térmica da BC, cerca de 90% da devolatilização aconteceu entre 460K e 800K. A taxa máxima de decomposição (0,00494 mg/s) ocorreu a 582,8K e está relacionada à perda de massa dos extrativos e parte da hemicelulose. Os demais picos representam a perda de massa devido à hemicelulose e celulose. Já a lignina se degrada ao longo de toda esta faixa de forma sobreposta aos demais picos (Santos, 2011).

### Caracterização do FOM

A Figura 2 apresenta os pellets produzidos em cada condição do planejamento experimental, totalizando 11 conjuntos de amostras de fertilizantes organominerais peletizados (F1 a F11).

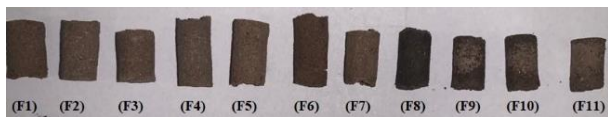


Figura 2: Produção dos pellets sendo da esquerda para direita amostras F1 a F11.

A perda de umidade dos pellets durante a secagem variou entre 14,6 e 29,3 %, sendo que os pellets mais úmidos corresponderam àqueles formulados usando 2,5 g fertilizante/ g BC. Os pellets foram então avaliados, quanto à resistência à queda e à liberação em meio aquoso.

Efeito da formulação do FOM na resistência a queda: O teste de queda em

diferentes alturas é comumente empregado para avaliar a resistência do pellet ao transporte e armazenamento, a fim de evitar formulações de pellets frágeis. A Tabela 2 apresentam o número de quedas a partir das alturas de 100 cm ( $N_{Q[100cm]}$ ) e 150 cm ( $N_{Q[150cm]}$ ).

Como todas as amostras foram secas em estufa, um tipo de tratamento térmico, apenas as amostras F7 e F8 foram consideradas dentro das especificações padrões de resistência ao impacto ( $N_Q > 10$ ), de acordo com o critério de Carvalho e Brink (2010). A alta resistência das amostras F7 e F8 pode estar relacionada à maior porcentagem de aglomerante/aglutinante em sua composição, proporcionando uma maior força de ligação entre partículas de SCG (Barros, 2016).

A Tabela 3 mostra os efeitos dos fatores significativos sobre os resultados dos testes de queda. Notou-se que os fatores que mais influenciaram a resistência dos pellets foram a adição de melão ( $X_1$ ) e a razão mássica entre fertilizante/SCG ( $X_2$ ), independente da altura no teste. Observa-se que o aumento de  $X_1$  e  $X_2$  favoreceram a resistência do pellet. O termo de interação entre  $X_1$  e  $X_2$  também foi significativo e positivo, indicando que a resistência do pellet aumenta quando a amostra contém maior quantidade de melão e maior razão entre fertilizante e biomassa. A curvatura foi um parâmetro significativo, indicando que existe influência de termos quadráticos.

Tabela 2: Número médio de queda de cada amostra para as alturas de 1m e 1,5m.

Amostra	Fator			Responses					
	M [%] ( $X_1$ )	R [g/g] ( $X_2$ )	$T_s$ [°C] ( $X_3$ )	Teste de resistência		Teste de liberação			
				$N_{Q[100 cm]}$	$N_{Q[150 cm]}$	$t_{15\%}$ [h]	$t_{50\%}$ [h]	$t_{75\%}$ [h]	$t_{90\%}$ [h]
F1	0,0 (-1)	1,5 (-1)	60,0 (-1)	2,0	2,0	0,037	0,081	0,139	0,367
F2	0,0 (-1)	1,5 (-1)	100,0 (+1)	1,8	1,4	0,076	0,152	0,260	0,637
F3	0,0 (-1)	2,5 (+1)	60,0 (-1)	8,2	9,0	0,060	0,183	0,399	0,986
F4	0,0 (-1)	2,5 (+1)	100,0 (+1)	13,8	6,6	0,100	1,042	2,307	3,057
F5	10,0 (+1)	1,5 (-1)	60,0 (-1)	1,0	1,2	0,091	0,312	0,647	1,545
F6	10,0 (+1)	1,5 (-1)	100,0 (+1)	1,4	1,2	0,036	0,111	0,258	1,133
F7	10,0 (+1)	2,5 (+1)	60,0 (-1)	90,6	37,0	0,271	1,009	1,895	7,780
F8	10,0 (+1)	2,5 (+1)	100,0 (+1)	91,8	32,0	0,294	1,639	5,920	13,800
F9	5,0 (0)	2,0 (0)	80,0 (0)	7,0	4,0	0,127	0,381	0,730	3,078
F10	5,0 (0)	2,0 (0)	80,0 (0)	7,0	4,0	0,090	0,505	1,053	2,156
F11	5,0 (0)	2,0 (0)	80,0 (0)	7,0	4,0	0,114	0,341	0,661	3,057
$F_{POW}$	-	-	-	-	-	0,021	0,090	0,800	2,969

Tabela 3: Análise dos efeitos dos fatores sobre o número de quedas a 100 e 150cm e o tempo de meia vida ( $t_{50\%}$  [h]) e o tempo em que liberou 90% de P ( $t_{90\%}$  [h]).

Resposta	Fator	Efeito	Desvio	p-level
<b>Teste de queda</b>				
$N_{Q[100cm]}$	Média	26,325	1,004	0,000
	Curvatura	-38,650	3,237	0,000
	$X_1$	39,750	2,008	0,000
	$X_2$	49,550	2,008	0,000
	$X_1 X_2$	40,450	2,008	0,000
$N_{Q[150cm]}$	Média	11,300	0,512	0,000
	Curvatura	-13,400	1,650	0,000
	$X_1$	13,100	1,023	0,000
	$X_2$	19,700	1,023	0,000
	$X_1 X_2$	13,600	1,023	0,000
<b>Teste de liberação</b>				
$t_{50\%}$ [h]	Média	0,523	0,043	0,000
	$X_1$	0,403	0,100	0,010
	$X_2$	0,804	0,100	0,001
	$X_3$	0,340	0,100	0,019
	$X_1 X_2$	0,308	0,100	0,027
	$X_2 X_3$	0,405	0,100	0,010
$t_{90\%}$ [h]	Média	3,418	0,340	0,000
	$X_1$	4,803	0,796	0,002
	$X_2$	5,485	0,796	0,001
	$X_3$	1,987	0,796	0,055
	$X_1 X_2$	3,966	0,796	0,004
	$X_2 X_3$	2,058	0,796	0,049

A Figura 3 apresenta a superfície de resposta para  $N_{Q[100cm]}$ , na qual observa-se que a formulação F8 foi a que apresentou pellets com maior resistência à queda (10% de MCA, R=2,5 g fertilizante/g BC e T=100°C). Os níveis de temperatura avaliados não influenciaram significativamente a resistência do pellet à queda.

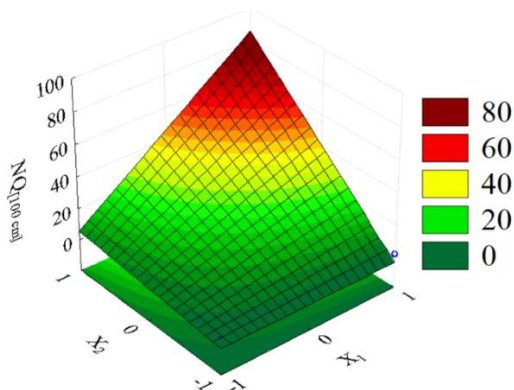


Figure 3: Superfície de resposta do efeito de  $X_1$  e  $X_2$  em relação ao número de quedas para altura de 100cm.

De acordo com Oliveira (2003), o ligante provê a força coesiva necessária para a aderência das partículas a serem aglomeradas. Esta força também depende da capacidade de absorção do aglutinante pelas partículas, aumentando assim a resistência mecânica do pellet. Assim, podemos considerar que o melaço foi um bom ligante para aglomeração da biomassa e que a pasta de fertilizante também atuou como aglomerante entre as partículas, conferindo integridade mecânica ao pellet.

**Efeito da formulação do FOM na cinética de liberação de nutrientes em água:** A Figura 4 mostra as curvas de liberação das 11 formulações do FOM peletizado. A partir destes dados, foram obtidos os tempos de liberação de 15, 50, 75 e 90%, disponíveis na Tabela 2. Baseado nos critérios definidos por Lutosa Filho *et al.* (2017), é possível afirmar que a amostra F1 e F2 tiveram uma liberação semelhante ao TSP puro em pó (FPOW), já que em 1 hora tiveram uma liberação de aproximadamente 95% de todos os nutrientes. Isso se ocorreu devido à ausência do ligante, o que deixou as amostras quebradiças, com pouca compactação.

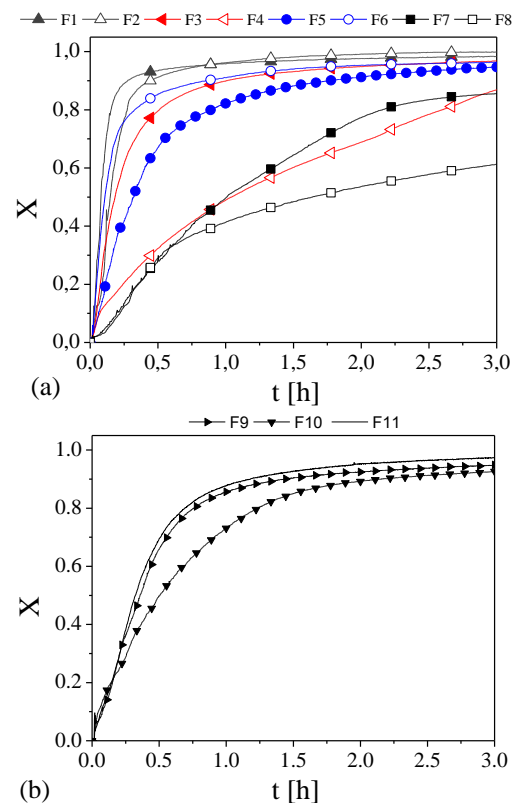


Figure 4: Curvas da fração de liberação de P ao longo do tempo das amostras: (a) F1 a F8; (b) F9 a F11.

De acordo com a Tabela 2, é possível observar que todas as amostras liberaram os nutrientes de forma mais lenta que a amostra FPOW, mostrando que o aumento da partícula devido à peletização proporcionou a liberação mais lenta dos nutrientes. Já as amostras F4, F7 e F8 apresentaram uma liberação mais lenta que as demais amostras peletizadas. A amostra F8 apresentou o maior tempo de meia vida comparada com as restantes ( $t_{50\%} = 1,639\text{h}$ ). Comparando-se com a amostra FPOW, o aumento no tempo de meia vida foi de 18 vezes.

A Tabela 3 mostra a análise estatística dos efeitos dos fatores sobre as respostas de tempo de liberação  $t_{50\%}[\text{h}]$  e  $t_{90\%}[\text{h}]$ , enquanto a Figura 5 mostra suas superfícies de resposta, respectivamente. Todos os fatores influenciaram diretamente as respostas  $t_{50\%}$  e o  $t_{90\%}$ . Altos níveis de M (% de melaço), R (razão mássica de fertilizantes e borra de café) e  $T_s$  (Temperatura de secagem dos pellets) favoreceram o aumento do  $t_{50\%}$ , indicando que a estrutura se tornou mais rígida e aglomerada.

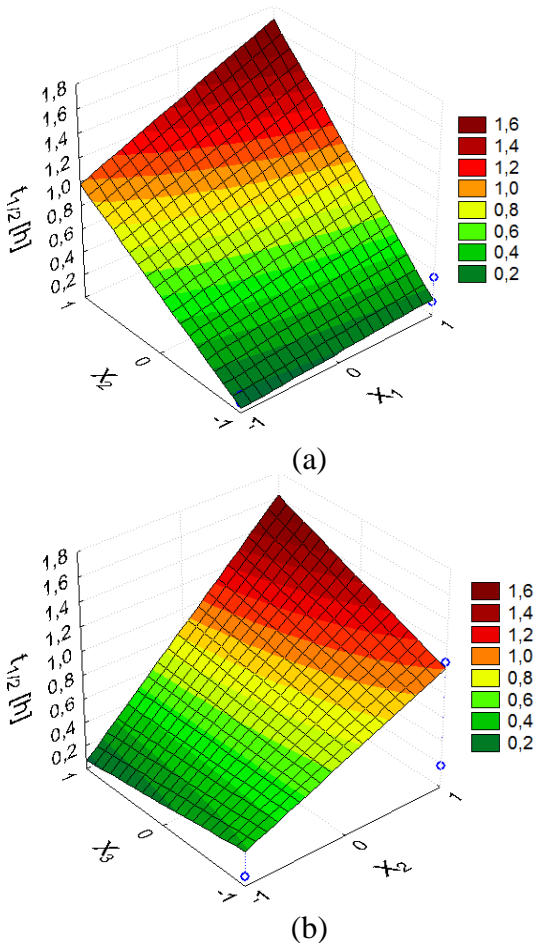


Figura 5: Superfícies de resposta do efeito dos fatores sobre o tempo de meia vida  $t_{1/2}[\text{h}]$ :

(a)  $X_1$  e  $X_2$  e (b)  $X_2$  e  $X_3$ .

Possivelmente, foram gerados poros internos de menor diâmetro na condição da amostra F8 (10% de MCA,  $R=2,5$  g fertilizante/g BC e  $T=100^\circ\text{C}$ ), o que aumenta a resistência à transferência de massa e dificulta a difusão de P do interior da partícula para sua superfície. A variável mais significativa foi a razão entre fertilizante e BC ( $X_2$ ), indicando que altas quantidades de fertilizante podem proporcionar melhor aglomeração da biomassa, podendo não só ligar partículas, mas também impregnar os poros da BC, aumentando o efeito difusivo da liberação de P.

Uma vez que os termos das interações entre  $X_1X_2$  e  $X_1X_3$  foram significativos, a combinação de altos níveis dessas variáveis promove maior aglomeração das partículas. Assim, pode-se dizer o que o efeito do ligante é potencializado quando associado à altos valores de R e altas temperaturas de secagem.

A formulação F8 foi tanto a de liberação mais lenta quanto a mais resistente mecanicamente, confirmando que a maior coesão entre as partículas criou uma barreira à transferência de massa interna, conduzindo à menor taxa de liberação de P.

A partir das curvas de liberação de nutrientes, foram ajustados os parâmetros dos modelos cinéticos de liberação de Weibull e de Korsmeyer-Peppas, conforme a Tabela 4. O Modelo de Weibull representou melhor a cinética de liberação de P em água.

Com relação à cinética do fertilizante em pó (FPOW), obteve-se  $b=0,379$ , sinalizando que o mecanismo predominante é a difusão Fickiana. Uma vez que não há uma matriz segurando o pó, ele se dissolve e o P se difunde do Becker pequeno até o ceio do fluido. Porém o alto valor do tempo de escala ( $A=1,517$ ) mostra que essa difusão ocorre rapidamente.

A partir dos valores de b estimados para as réplicas no ponto central, F9 a F11, é possível afirmar que a forma de extrusão aplicada produziu pellets homogêneos, já que essas amostras apresentaram o mesmo mecanismo de transporte combinado ( $0,75 < b < 1$ ), resultado dos fenômenos de inchamento/relaxamento da matriz sólida.

A amostra F7 apresentou  $b=1,059$ , indicando uma possível influência da relaxação da matriz sólida na taxa de liberação.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de cinética de Weibull e Korsmeyer-Peppas para as amostras F1 a F11 e para o fertilizante puro em pó (FPO).

Weibull $X = \frac{M_i}{M_\infty} = 1 - \exp(-A \cdot t^b)$					Korsmeyer-Peppas $X = \frac{M_i}{M_\infty} = K \cdot t^n$			
Sample	Parameters	Deviation	R <sup>2</sup>		Parameters	Deviation	R <sup>2</sup>	
<b>F1</b>	A	9,691	0,478	0,965	K	0,919	0,003	0,777
	b	1,057	0,024		n	0,112	0,004	
<b>F2</b>	A	7,042	0,018	0,988	K	0,895	0,004	0,829
	b	1,235	0,018		n	0,172	0,006	
<b>F3</b>	A	2,302	0,018	0,984	K	0,829	0,003	0,901
	b	0,700	0,008		n	0,209	0,005	
<b>F4</b>	A	0,680	0,002	0,997	K	0,476	0,001	0,999
	b	0,850	0,004		n	0,548	0,001	
<b>F5</b>	A	1,634	0,004	0,989	K	0,749	0,002	0,938
	b	0,734	0,003		n	0,288	0,003	
<b>F6</b>	A	3,789	0,046	0,974	K	1,018	0,003	0,960
	b	0,479	0,007		n	0,146	0,003	
<b>F7</b>	A	0,682	0,001	0,999	K	0,478	0,002	0,988
	b	1,059	0,003		n	0,619	0,005	
<b>F8</b>	A	0,494	0,002	0,987	K	0,383	0,002	0,978
	b	0,645	0,006		n	0,476	0,005	
<b>F9</b>	A	1,763	0,007	0,985	K	0,752	0,002	0,917
	b	0,878	0,005		n	0,302	0,003	
<b>F10</b>	A	1,261	0,002	0,997	K	0,672	0,002	0,965
	b	0,850	0,003		n	0,380	0,004	
<b>F11</b>	A	2,056	0,011	0,991	K	0,776	0,003	0,917
	b	0,967	0,006		n	0,295	0,005	
<b>FPOW</b>	A	1,517	0,001	0,987	K	0,766	0,001	0,910
	b	0,379	0,001		n	0,120	0,001	
<b>Amostra F8 com tratamento térmico</b>								
<b>F300-10</b>	A	0,519	0,002	0,933	K	0,452	0,001	0,879
	b	0,279	0,001		n	0,141	0,001	
<b>F300-30</b>	A	0,015	0,000	0,942	K	0,050	0,001	0,885
	b	0,961	0,004		n	0,565	0,003	
<b>F300-90</b>	A	0,079	0,001	0,918	K	0,084	0,000	0,936
	b	0,448	0,002		n	0,374	0,001	
<b>F400-10</b>	A	0,007	0,000	0,989	K	0,010	0,000	0,996
	b	0,775	0,001		n	0,678	0,000	
<b>F400-30</b>	A	0,013	0,000	0,971	K	0,015	0,000	0,990
	b	0,667	0,002		n	0,592	0,002	
<b>F400-90</b>	A	0,005	0,000	0,995	K	0,010	0,000	0,977
	b	0,902	0,001		n	0,707	0,001	

No entanto, o baixo tempo de escala ( $A=0,682$ ) mostra que a degradação da partícula demorou a ocorrer, o que fez com que a liberação fosse retardada. Provavelmente, a temperatura de secagem fez com que a amostra F7 fosse mais frágil que a amostra F8, de mesma composição, porém seca a 100 °C; uma vez que  $T_s$  foi um fator significativo que aumentou o tempo de liberação de P, como mostra a Tabela 3. Assim, a amostra F8 foi a que apresentou a cinética de liberação mais

lenta, confirmada pelo menor tempo de escala ( $A=0,494$ ). Segundo Piccola (2018), quanto menor o tempo de escala, menor a taxa de liberação de nutrientes. A liberação foi caracterizada pela difusão Fickiana apenas ( $b=0,645$ ), sendo a amostra rígida o suficiente para não apresentar significativa degradação da matriz sólida. Assim, a formulação F8 foi selecionada para ser submetida ao tratamento térmico em mufla à alta temperatura.



## Tratamento térmico (TT)

Teste de queda para amostras com TT: A Tabela 5 apresenta os resultados de número de quedas das amostras com o TT em comparação com a amostra F8, sem o TT.

Tabela 5: Amostras submetidas ao TT: Número médio de quedas para alturas de 100 cm e 150 cm e Tempos de liberação [h] de 15, 50, 75 e 90 % de P em meio aquoso.

Amostra	Fator		Teste de queda	
	T <sub>TT</sub> (°C)	t <sub>TT</sub> [min]	N <sub>Q[100 cm]</sub>	N <sub>Q[150 cm]</sub>
F8-300-10	300	10	33,3 ± 9,4	32,7 ± 9,7
F8-300-30	300	30	44,3 ± 6,8	17,7 ± 9,2
F8-300-90	300	90	18,3 ± 11,7	<b>8,0 ± 4,3</b>
F8-400-10	400	10	31,7 ± 4,6	21,7 ± 8,7
F8-400-30	400	30	28,3 ± 8,8	29,7 ± 14,4
F8-400-90	400	90	<b>9,0 ± 6,5</b>	30,7 ± 7,9
F8	-	-	91,8±10,65	32,0±10,65
Amostra	Teste de liberação			
	t <sub>15%</sub>	t <sub>50%</sub>	t <sub>75%</sub>	t <sub>90%</sub>
F8-300-10	0,07	4,0	37,3	223,2
F8-300-30	5,60	50,9	238,2	366,4
F8-300-90	0,04	87,75	289,2	505,6
F8-400-10	<b>53,2</b>	367,7	603,5	744,0
F8-400-30	<b>49,53</b>	391,0	<b>689,4</b>	793,3
F8-400-90	<b>45,28</b>	196,3	607,8	734,7
F8	0,294	1,639	5,920	13,8

Nota-se que todas as amostras tratadas termicamente foram mais frágeis mecanicamente que a amostra F8. De acordo com o critério estabelecido por Carvalho e Brink (2010), apenas as amostras F8-300-90 e F8-400-90 obtiveram número de quedas <10, o que indica que o tempo de 90 min gerou pellets com estrutura mecânica muito frágil, não sendo indicados ao transporte e manuseio. As demais amostras ainda são consideradas aptas para transporte e manuseio.

Cinética de liberação de nutrientes em água do FOM após TT: A Figura 6 apresenta as curvas de liberação de nutrientes das amostras tratadas termicamente, enquanto a Tabela 6 apresenta os valores de tempo [h] que correspondem à liberação de 15, 50, 75 e 90% de nutrientes. Apenas a amostra F8-400-30 foi considerada dentro dos critérios estabelecidos por Trenkel (2010) ( $t_{15\%} > 24$  h e  $t_{75\%} > 28$  dias),

podendo então ser caracterizada como um fertilizante de liberação lenta.

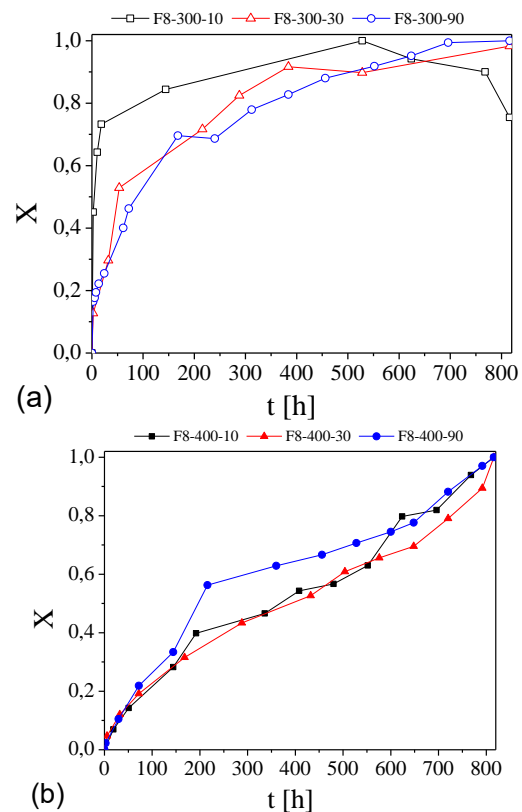


Figura 6: Curvas de fração de liberação em função do tempo para amostras com TT a: (a) 300°C e (b) 400 °C.

O aumento do tempo de meia vida ( $t_{50\%}$ ) da amostra F8-400-30 em relação ao FPOW foi cerca de 3 vezes. Já com relação a amostra F8, o aumento foi cerca de 30 vezes, o que mostra o grande potencial do tratamento térmico na alteração da matriz da partícula.

Os resultados da cinética de liberação de nutrientes em água a partir dos pellets tratados termicamente encontram-se na Tabela 4, na qual estão os parâmetros estimados dos modelos de Weibull e de Korsmeyer-Peppas. As amostras F300-10, F300-30 e F400-90 foram melhor representadas pelo modelo de Weibull; enquanto as amostras F300-90, F400-10 e F400-30 foram melhor representadas pelo modelo KP.

A cinética de liberação das amostras com TT empregando o modelo de Weibull, apresentou valores de tempo de escala A entre 0,005 a 0,519 e valores de  $b < 0,75$  ou  $0,75 < b < 1$ , indicando que a liberação se dá por difusão Fickiana, que pode estar associada ao

inchamento/relaxamento da matriz do pellet, ou liberação mediante erosão (Papadopoulou *et al.*, 2006).

Comparando-se as amostras pirolisadas com as amostras que não sofreram o tratamento térmico, nota-se que o parâmetro A sofreu uma redução, o que significa que quanto menor valor, menor a taxa de liberação do fósforo (Piccolla, 2018). A amostra F300-10 apresentou a liberação mais rápida, caracterizada pelo alto tempo de escala ( $A=0,519$ ) e  $b=0,279$ , que indica que a liberação se deu de forma rápida e por difusão.

É possível notar que as amostras com TT realizado a  $300^{\circ}\text{C}$  apresentaram maiores valores de A, o que segundo Piccolla (2018) significa que a taxa de liberação deve ser maior quando comparada com as amostras preparadas a  $400^{\circ}\text{C}$ . Já para a amostra F400-30, que teve a liberação mais lenta, estimou-se um baixo tempo de escala ( $A=0,013$ ) predominando a liberação difusiva ( $b=0,667$ ). Vale ressaltar que este pellet se quebrou no 29º dia de teste, o que provocou um aumento na taxa de liberação no final do experimento.

Alguns trabalhos da literatura avaliaram a eficiência de um biocavão aplicado em solo. Zhao *et al.* (2016) relataram que o biocarvão estabiliza os metais do solo, o que aumenta sua fertilidade. Os fertilizantes à base de biochar (BBF) impregnados com TSP foram capazes de remover uma taxa ainda maior dos metais, comparado ao biochar. Trazzi (2014) aplicou biocarvão a base de serragem impregnada por fertilizante NPK na produção de mudas de coníferas, observando aumentos de 18,9 cm na altura das plantas e de 77,9% no enraizamento, quando comparadas com as mudas sem o tratamento.

Fachini (2018) estudou a reposta de uma cultura de milho quando aplicado o biocarvão proveniente do lodo de esgoto, com e sem impregnação de NPK. Em ambos os casos, constatou-se um aumento do P disponível e do carbono orgânico no solo, bem como da capacidade de troca catiônica (CTC), o que promoveu o aumento da produtividade e da fertilidade. Outros autores reportaram um aumento na retenção de água no solo com uso de biomassas, biocarvão ou BBFs (An *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2016).

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, um FOM peletizado à base de BC e fosfato supertríplo foi formulado e avaliado quanto à resistência mecânica e padrões de liberação de nutrientes. A melhor formulação foi então submetida a uma pirólise em diferentes temperaturas e tempos, a fim de desenvolver um fertilizante de liberação lenta à base de biocarvão.

Em relação à formulação dos pellets, a adição de melaço e a relação TSP/BC foram responsáveis por aumentar a resistência mecânica dos pellets e retardar a liberação de nutrientes em água. Assim, a formulação ótima do pellet foi encontrada com 10% de melaço, utilizando 2,5 g TSP/g de BC, seco a  $100^{\circ}\text{C}$ .

O pellet com TT apresentou resistência à queda reduzida, mas dentro dos limites padrão aceitáveis, exceto para um tempo de TT de 90min. Apesar disso, o tratamento térmico alterou a matriz do pellet, alterando a cinética de liberação de nutrientes. Os pellets tratados a  $400^{\circ}\text{C}$  por 30min apresentaram a melhor resistência à transferência de massa, permanecendo uma estrutura inteira por mais de 29 dias em água. Esta amostra atendeu a todos os requisitos para ser considerada como OMF de liberação lenta ( $t_{15\%} > 24\text{h}$  e  $t_{75\%} > 28$  dias). A cinética de liberação de nutrientes foi melhor representada pelo modelo KP, controlado por um mecanismo de difusão Fickiano.

Diante dos resultados apresentados, os fertilizantes organominerais (FOM) obtidos podem ser uma alternativa para uma adubação eficaz, de baixo custo, sem comprometer o desenvolvimento da planta e o meio ambiente. A melhoria dos fertilizantes realizada com o TT mostrou resultados satisfatórios, sendo que a amostra selecionada cumpriu todos os requisitos para ser considerada de liberação lenta.

## NOMENCLATURA

A - Tempo escala do modelo de Weibull	[-]
b - Expoente do modelo de Weibull	[-]
C - Condutividade padrão	$[\mu\text{S}/\text{cm}]$
$C_n$ - Condutividade registrada	$[\mu\text{S}/\text{cm}]$
$C_0$ - Condutividade inicial da água destilada	$[\mu\text{S}/\text{cm}]$

$C_i$ - Condutividade no tempo $i$	[ $\mu S/cm$ ]
$C_\infty$ - Condutividade total ao final da liberação	[ $\mu S/cm$ ]
$E_a$ - Energia de ativação	[kJ/kmol]
$K$ - Velocidade de liberação do modelo de Korsmeyer Peppas	[-]
$k_0$ - Fator pré-exponencial de Arrhenius	[-]
$M$ - Porcentagem de melação	[%]
$M_m$ - Massa ao longo do tempo de exposição à mufla	[g]
$M_0$ - Massa inicial do pellet	[g]
$M_s$ - Massa do pellet seco	[g]
$M_i$ - Massa de fertilizante liberada no tempo $i$	[g]
$M_\infty$ - Massa total de fertilizante no pellet	[g]
$n$ - Termo do modelo de Korsmeyer Peppas	[-]
$R$ - Razão mássica de fertilizante e borra de café	[g/g]
$T$ - Temperatura de secagem dos pellets	[°C]
$t$ - Tempo	[min]
$U_{bu}$ - Umidade em base úmida do pellet	[-]
$X$ - Razão de liberação no tempo $i$	[-]
$X_1$ - Fator M	[-]
$X_2$ - Fator R	[-]
$X_3$ - Fator T	[-]

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFTM, à Rede Mineira de Química e ao PPGM QMG, e também a CAPES, e à Fapemig.

## REFERÊNCIAS

BARROS, M. R. (2016) Caracterização e avaliação da utilização de aglomerantes orgânicos e inorgânicos na aglomeração de finos de calcário. Dissertação (Mestre em Gestão Organizacional na linha de pesquisa Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia.) - Universidade Federal de Goiás, [S. l.].

BASAK, B. B.; GAJBIYE, N. A. (2018) Phosphorus enriched organic fertilizer, an effective P source for improving yield and bioactive principle of Senna (*Cassia angustifolia* Vhal.). Industrial crops & products, [S. l.], p. 208-213.

BERNARDI, A. C. D. C.; MACHADO, P. L. O. A. (2005) Uso agrícola dos solos do Brasil e balanço de nutrientes: Introdução. 2005. cap. 1, p. 100-101.

CARVALHO, E. A., BRINCK V. (2010) Aglomeração- Parte 1: Briquetagem. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.

CHUN Y, SHENG GY, CHIOU CT, XING BS (2004) Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ Sci Technol* 38:4649–4655

CRUZ, R. *et al.* (2014) Improvement of vegetables elemental quality by espresso coffee residues. *Food Chemistry*, [S. l.], p. 294-299.

FACHINI, J. (2018) Efeitos residuais do biochar de lodo de esgoto nas propriedades químicas e biológicas do solo, na nutrição e produtividade do milho. Dissertação (Mestre em agronomia) - Universidade de Brasília, [S. l.].

FRAZÃO, J. J. *et al.* (2014) Agronomic efficiency of granulated organomineral fertilizers based on poultry litter and phosphates. 16 World Fertilizer Congress of CIEC, [S. l.], p. 259-261.

GOMES, T. *et al.* (2013) Effect of fresh and composted spent coffee grounds on lettuce growth, photosynthetic pigments and mineral composition. *Innovar y producir para el futuro*, [S. l.], p. 1-5.

HALL, W. (2005) Benefits of enhanced-efficiency fertilizers for the environment. In: IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. Frankfurt, Proceedings. Frankfurt: International Fertilizer Industry Association, p 1-9.1 CD-ROM.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Estatísticas da produção agrícola. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/download/estatistica.shtm> Acesso em: 03 jan. 2020

JAMNONGKAN, T. e KAEWPIROM, S. (2010). Controlled-Release Fertilizer Based on Chitosan Hydrogel: Phosphorus Release Kinetics. *Science Journal Ubon Ratchathani University*.

- LI, H. *et al.* (2020) Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. *Chemosphere*, [S. l.], p. 1-8, 27 nov. 2020.
- LIVRAMENTO, D. E. do; ALVES, J. D.; BARTHOLO, G. F.; GUIMARÃES, P. T. G.; MAGALHÃES, M. M.; PEREIRA, T. A. (2003) Efeito da pulverização de solução de sacarose na produtividade de cafeeiros (*Coffea arabica* L). In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DE BRASIL, 3, Viçosa, MG. Anais... Viçosa: UFV, p. 286
- LUTOSA FILHO, J. *et al.* (2017) Co-pyrolysis of poultry litter and phosphate and magnesium generates alternative slow-release fertilizer suitable for tropical soils. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, [S. l.], p. 4-7, 2.
- MATTIOLLI, L. (2020) Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de bagaço de cana de açúcar. 2020. Dissertação (Mestre em química) - Universidade Estadual Paulista, [S. l.].
- OLIVEIRA, E. R. (2003) Elaboração e caracterização de mini-pelotas utilizando resíduos siderúrgicos e pellet feed para posterior utilização na sinterização de minério de ferro. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.
- PANG, W. *et al.* (2018) Preparation of Microcapsules of Slow-Release NPK Compound Fertilizer and the Release Characteristics. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 29, n. 11, p. 2397-2404.
- PAPADOPOULOU, V.; KOSMIDIS, K.; VLACHOU, M.; MACHERAS, P. (2006) On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms. *Int. J. Pharm*, 309, 44–50.
- PICCOLLA, C. D. (2018) Use of bone char and biochar for recycling phosphorus into agricultural systems. 2018. Dissertação (Doutor em Nutrição de Plantas e Solo) - Universidade de São Paulo, [S. l.].
- RAO, T. R., SHARMA, A. (1998) Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*. 973.
- SANJAI J, *et al.* (2015) *Biochar Production: Chemical, Physical, and Surface Characterization of Biochar*, Taylor & Francis Group, New York, pp 68–96
- SANTOS, K. G. dos. (2011) Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo. 2011. 261 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- SILVA, J. C. *et al.* (2000) Efeito da aplicação de sacarose no teor e no metabolismo de carboidratos em mudas de café (*Coffea arabica* L.) com diferentes níveis de reserva de carbono, 26 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- TRAZZI, P. A. (2014) Uso do biocarvão na produção de mudas e no crescimento inicial de pinus taeda. Dissertação (Doutor em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, [S. l.].
- TRENKEL, M. E. (2010) Slow- and Controlled- Release and Stabilized Fertilizers: Na Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. International Fertilizer Industry Association (IFA). Paris.
- TUREK, M. E. *et al.* (2019) Spent coffee grounds as organic amendment modify hydraulic properties in a sandy loam Brazilian soil. *Agricultural Water Management*, [S. l.], p. 313-321.
- XAVIER, T. P. (2016) Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de Jorro Cônico. Tese Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, pp 15-160.
- ZHAO, L., CAO, X., ZHENG, W., SCOTT, J. W., SHARMA, B. K., & CHEN, X. (2016). Copyrolysis of Biomass with Phosphate Fertilizers To Improve Biochar Carbon Retention, Slow Nutrient Release, and Stabilize Heavy Metals in Soil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1630–1636. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01570