



## **DESENVOLVIMENTO DE UM FERTILIZANTE ORGANOMINERAL COM BIOMASSA DE FRALDAS FORA DE ESPECIFICAÇÃO**

CAROLINA R. GONÇALVES<sup>1\*</sup>, KÁSSIA G. SANTOS<sup>2</sup>, MARCOS A.S. BARROZO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia Química  
\*e-mail: [carolina.ribeiro@ufu.br](mailto:carolina.ribeiro@ufu.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Faculdade de Engenharia Química

**RESUMO** – As previsões de crescimento da população mundial feitas pela Organização das Nações Unidas para as próximas décadas levam imediatamente a necessidade de alternativas para o aumento da produção de alimentos. Este aumento só é possível com o uso de fertilizantes. Porém, como as reservas de rocha fosfática no mundo são finitas faz-se necessária a busca por fontes alternativas, como os fertilizantes organominerais. O Brasil possui destaque no setor Agrícola e, devido à grande geração de resíduos orgânicos, possui um alto potencial de produção de fertilizantes orgânicos e organominerais. Diante disto, este trabalho teve como objetivo produzir um fertilizante organomineral peletizado via processo de extrusão a base de TSP, biomassa advinda de fraldas fora de especificação e dois ligantes distintos: fécula de mandioca e melaço de cana-de-açúcar. Para isto foram realizados dois planejamentos experimentais com o intuito de encontrar a melhor composição e estudar o efeito das variáveis: % ligante e razão mássica entre Super Fosfato Triplo (TSP) e biomassa nas características físicas dos *pellets* (dureza) e na liberação de nutrientes em água. Os resultados mostraram que foi produzido um fertilizante organomineral peletizado que atende aos critérios do MAPA e com dureza adequada.

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

### **INTRODUÇÃO**

Segundo a Organização das Nações Unidas (2019) no ano de 2019 a população mundial atingiu 7,7 bilhões de pessoas (FAO, 2018). Além disso, de acordo com a projeção da variante média com 95% de certeza, esta população estará entre 8,5 a 8,6 bilhões de pessoas em 2030, entre 9,4 a 10,1 bilhões de pessoas em 2050 e entre 9,4 a 12,5 bilhões de pessoas em 2100.

As reservas de rochas fosfáticas existentes no mundo são finitas e estão distribuídas de forma muito heterogênea no planeta terra, sendo a maior delas pertencente ao Marrocos e Sahara Ocidental

(Calabi-Floody *et al.*, 2018). Diante disto, faz-se necessária a busca incessante por novas fontes de fósforo que possuam maiores eficiências, com menores impactos ao meio ambiente e com capacidade para, juntamente com as fontes existentes atualmente, serem utilizadas para produção de alimentos para a crescente população mundial.

Os solos brasileiros apresentam baixa fertilidade, a qual encontra-se associada a deficiência de fósforo, que é o nutriente limitante para o desenvolvimento das plantas em ambientes subtropicais e tropicais (Oliveira *et al.*, 2021). De todo o fósforo adicionado no solo via fertilizantes, é estimado que apenas 15 a 25% é absorvido

pelas plantas, fato este que ocorre devido as inúmeras reações químicas que influenciam esta absorção (Correa, 2004 *apud* Klein, 2012, p. 1715). O fertilizante organomineral apresenta maior aproveitamento de nutrientes NPK em relação ao fertilizante mineral convencional, além dos benefícios gerados no solo pela incorporação de matéria-orgânica ao fertilizante.

A alta geração de resíduos orgânicos no Brasil, o coloca em posição de destaque com alto potencial de produção de fertilizantes orgânicos e organominerais (Sá *et al.*, 2017; Corrêa *et al.*, 2018 *apud* Abisolo, 2021, p. 62), dos quais se destacam: resíduos provenientes da produção de aves de corte, de suínos, de bovinos de corte e a produção de resíduos do setor sucroalcooleiro, os quais representam cerca de 5,3 milhões de toneladas/ano e 38% da demanda nacional de fertilizantes NPK no ano de 2015 (BNDES, 2017).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo produzir um fertilizante organomineral peletizado utilizando-se: diferentes ligantes (fécula de mandioca e melação de cana-de-açúcar), superfosfato triplo (TSP) e biomassa, advinda de fraldas fora de especificação, por meio do sistema de extrusão. Para isto foram realizados dois planejamentos compostos centrais (PCC). No primeiro deles utilizou-se a fécula de mandioca (FM) como ligante, enquanto que no segundo foi utilizado o melação de cana-de-açúcar (MCA) como ligante.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Biomassa

A biomassa utilizada como matéria-prima neste trabalho foi o núcleo fraldas fora de especificação, doada pela empresa CCM Indústria e Comércio, localizada em Uberaba – MG. Este material foi utilizado, para compor a parte orgânica do fertilizante, nos dois planejamentos experimentais. Para isto as bordas das fraldas foram recortadas, toda a superfície externa foi descartada para se ter acesso ao núcleo, composto por fibra de celulose e SAP (polímero superabsorvente que,

neste caso, trata-se do poliacrilato de sódio). O núcleo das fraldas, foi então desfibrilado utilizando-se um moinho de facas tipo Willye, modelo Star FT 50 do fornecedor Fortinox.

### Super Fosfato Triplo (TSP)

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

### Fécula de mandioca (FM)

A fécula de mandioca utilizada foi do fornecedor Amafil e foi adquirida em um supermercado da cidade de Uberaba. Este material foi utilizado como ligante nos *pellets* pertencentes ao primeiro planejamento experimental deste trabalho. Para a produção dos *pellets* a fécula de mandioca passou por peneiramento em malha com abertura de 50 mesh, sendo utilizado apenas o peneirado.

### Melaço de cana-de-açúcar (MCA)

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

### Produção dos *pellets* de fertilizantes

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

Para produção dos *pellets* do PCC 01, o TSP e a FMA foram inseridos dentro de um béquer de vidro de 250 ml e misturados manualmente durante um minuto, utilizando-se uma espátula de metal.

Para a produção dos *pellets* do PCC 02 foi realizado este mesmo processo, porém a FM foi substituída pelo MCA. Em seguida, foi adicionada água destilada ao TSP + FM (PCC 01) ou ao TSP + MCA (PCC 2) e essa mistura foi homogeneizada por três minutos, também

manualmente por meio da espátula citada anteriormente. Por fim a biomassa (núcleo das fraldas fora de especificação) foi inserida nesta mistura e, com a espátula, homogeneizou-se as matérias-primas misturando-as e pressionando-as contra o vidro do béquer durante quatro minutos para, dessa forma, obter uma massa úmida homogênea para a extrusão.

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

Os *pellets* dos experimentos do PCC 01 permaneceram secando em temperatura ambiente por 20 minutos dentro de uma placa de petri e, posteriormente, cada amostra foi inserida em um pote individual com tampa rosqueada e identificada com data e o número do experimento. Já para os experimentos do PCC 02, após secagem em temperatura ambiente por 20 minutos, os *pellets* foram acondicionados em potes individuais e identificados conforme foi feito para o PCC 01. No dia posterior à produção os *pellets* foram submetidos a uma secagem branda em estufa com circulação de ar por 24 h a 60 °C, com o intuito de igualar às condições de umidade dos fertilizantes. Em seguida os *pellets* foram fotografados e inseridos de volta em seus respectivos potes.

### Planejamento experimental p/ produção dos *pellets*

Com o intuito de definir a melhor formulação do fertilizante organomineral foi realizado um primeiro planejamento composto central (PCC 01) com duas réplicas no ponto central, conforme Tabela 1. Além das duas réplicas no ponto central, foram realizadas mais três réplicas para garantir que flutuações fossem identificadas devido ao comportamento do material. Neste planejamento foram verificados os efeitos de dois fatores relacionados à

qualidade dos *pellets*: a porcentagem em massa de FM e a razão mássica entre TSP e biomassa (R). Foram produzidas 30 g de fertilizante, em base seca, para cada experimento.

Em função dos resultados obtidos por meio do PCC 01, os quais serão discutidos na sessão reservada para os mesmos, optou-se por fazer um segundo planejamento composto central com duas réplicas no ponto central, conforme Tabela 2. Além disso, a FM foi substituída pelo MCA na composição dos *pellets*.

Tabela 1: PCC 01 com diferentes condições dos fatores: % fécula de mandioca (FM [%] =  $X_1$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa (R [g/g] =  $X_2$ ).

Experimento	FM [%] ( $X_1$ )	R [g/g] ( $X_2$ )
1	2 (-1)	10 (-1)
2	2 (-1)	30 (+1)
3	10 (+1)	10 (-1)
4	10 (+1)	30 (+1)
5	0 (-1,49)	20 (0)
6	12 (+1,49)	20 (0)
7	6 (0)	5 (-1,49)
8	6 (0)	35 (+1,49)
9	6 (0)	20 (0)
10	6 (0)	20 (0)
11	6 (0)	20 (0)
12	6 (0)	20 (0)
13	6 (0)	20 (0)

Tabela 2: PCC 02 com diferentes condições dos fatores: % melação da cana-de-açúcar (MCA [%] =  $X_3$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa (R [g/g] =  $X_4$ ).

Experimento	MCA [%] ( $X_3$ )	R [g/g] ( $X_4$ )
1	2 (-1)	10 (-1)
2	2 (-1)	30 (+1)
3	10 (+1)	10 (-1)
4	10 (+1)	30 (+1)
5	0,36 (-1,41)	20 (0)
6	11,64 (+1,41)	20 (0)
7	6 (0)	5,90 (-1,41)
8	6 (0)	34,1 (+1,41)
9	6 (0)	20 (0)
10	6 (0)	20 (0)

### Ensaio de resistência à compressão diametral/dureza

Os ensaios de resistência à compressão diametral têm como objetivo mensurar a resistência física dos *pellets* quando submetidos a deformação ou fratura sob pressão. Para isto utilizou-se um durômetro, modelo: HDC-50CP do fornecedor DuroControl, e foram medidos dez *pellets* de cada experimento, adaptação de IFDC S-115 (IFDC, 1986). A compressão dos *pellets* era realizada até ser observada a primeira fratura/rachadura da estrutura dos mesmos. Então, o valor indicado no visor do durômetro, em  $\text{kgf/cm}^2$ , era anotado.

### Ensaio de liberação de nutrientes em água

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

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

ajuda de um bastão de vidro, para garantir que todos os nutrientes fossem liberados.

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

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

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

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

Em que  $C_\infty$  é a condutividade total ao final da liberação.

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

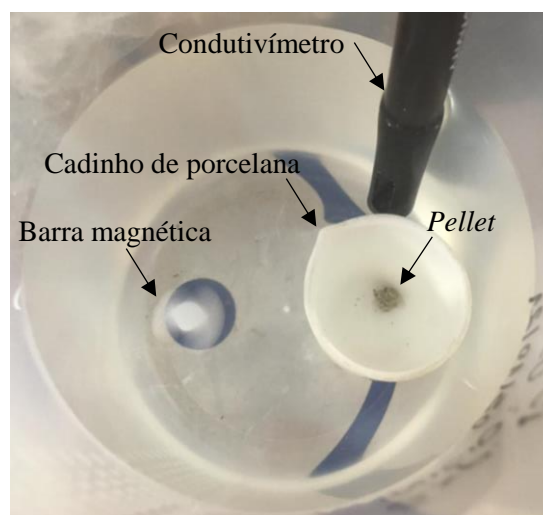


Figura 1: Vista superior do ensaio de liberação de nutrientes em água.

### Ensaio de liberação de nutrientes em água

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

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

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

Em que:

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

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

$C_\infty$  = concentração de fertilizante liberada em um tempo  $t$  e em equilíbrio;

$M_\infty$  = massa de fertilizante liberada em um tempo  $t$  e em equilíbrio;

$A$  = parâmetro de escala;

$t$  = tempo;

$b$  = parâmetro que caracteriza a curva de liberação;

$k$  = constante característica do sistema;

$n$  = expoente de difusão característico do mecanismo de liberação.

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

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

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Planejamento Composto Central 01

#### Ensaio de compressão diametral

A influência dos fatores estudados neste planejamento: % fécula de mandioca ( $FM[\%]=X_1$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa ( $R[g/g] = X_2$ ) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Figura 2.

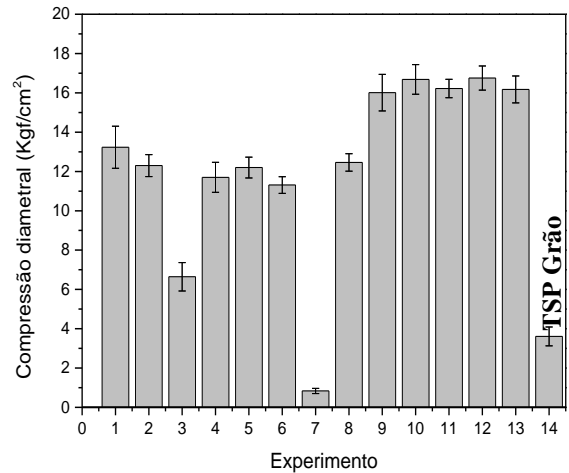


Figura 2: Resistência a compressão diametral dos experimentos do PCC 01 (Tabela 1).

Observa-se que foram obtidos elevados valores de resistência a compressão diametral e que todos os resultados, exceto o experimento sete, foram superiores ao TSP grão (3,608 Kgf/cm²). O experimento sete era o que apresentava a menor razão mássica entre TSP e biomassa em sua composição, ou seja, a maior quantidade de biomassa. Tal condição gerou um *pellet* frágil e não coeso, o qual se desmanchava com mínima manipulação manual. A proporção entre as matérias-primas neste experimento não permitiu a geração de uma massa úmida coesa e uniforme para a extrusão. Além disso, os resultados das réplicas (experimentos 9 a 13) foram bem semelhantes entre si, o que mostra a boa reprodutibilidade dos ensaios.

A análise dos efeitos dos fatores % fécula de mandioca ( $FM[\%]=X_1$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa ( $R[g/g] = X_2$ ) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Tabela 3 e na Figura 3 é mostrada a superfície de resposta. As codificações dos fatores avaliados neste estudo são expressas pelas equações: (5) e (6).

$$X_1 = (FM - 6\%) / 4\% \quad (5)$$

$$X_2 = (R - 20) / 10 \quad (6)$$

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

Tabela 3: Análise dos efeitos dos fatores sobre a resistência a compressão diametral.

Resposta	Fator	Efeito	Erro padrão	p-level
Compressão diametral ( $R^2 = 0,831$ )	Intersecção	16,415	0,964	0,000
	$X_2$	5,076	1,484	0,008
	$X_1^2$	-3,718	1,506	0,036
	$X_2^2$	-8,274	1,506	0,000

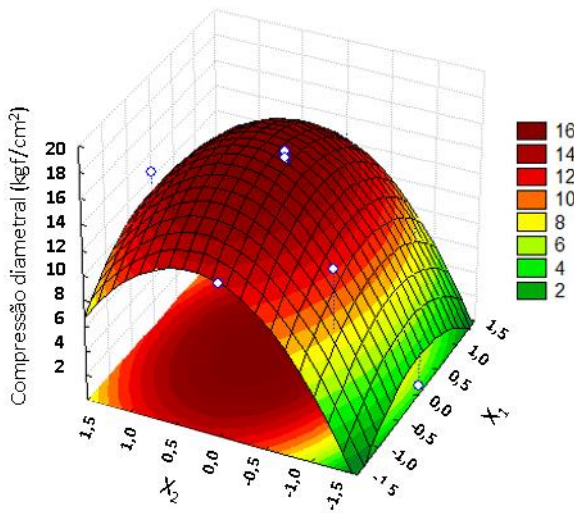


Figura 3: Superfície de resposta para a influência dos fatores  $X_1$  e  $X_2$  na resistência a compressão diametral.

O aumento da razão entre TSP e biomassa ( $X_2$ ), ou seja, maior quantidade de TSP em relação à biomassa, contribui para um aumento da resistência a compressão diametral, visto pela maior rigidez e integridade do TSP em relação a biomassa. Entretanto, devido ao comportamento não linear existe um limite para este aumento. Apesar da biomassa ter fragilizado o *pellet* do experimento sete, a qual é a base de fibra de celulose, acredita-se que esta biomassa até uma certa quantidade têm a capacidade de dar resistência ao *pellet* quando associada ao TSP. Dessa forma, ao aumentar muito a razão entre TSP e biomassa, têm-se a redução da biomassa e então perde-se o efeito de resistência da mesma no *pellet*. Já o comportamento não linear do efeito da porcentagem de fécula de mandioca ( $X_1^2$ ) pode

ser explicado em função da fécula de mandioca ter facilidade para absorver e reter umidade (FIB, 2015), fragilizando dessa forma o *pellet*. Villanova *et al.* (2014) realizaram um estudo de obtenção de fibras de celulose a partir da casca de cevada e sua aplicação em filmes biodegradáveis a base de amido. Os autores observaram que a adição de 10 e 20% de fibras aos filmes de amido geraram maior resistência à tração e menor alongação dos mesmos quando comparado aos filmes sem a adição de fibra de celulose.

### Ensaio de liberação de nutrientes em água e sua cinética

A razão de liberação de nutrientes em água dos experimentos do PCC 1 pode ser visualizada nas Figuras 4, 5 e 6. Observa-se que todos os experimentos apresentaram taxa de liberação constante a partir de cerca de 12 h de ensaio.

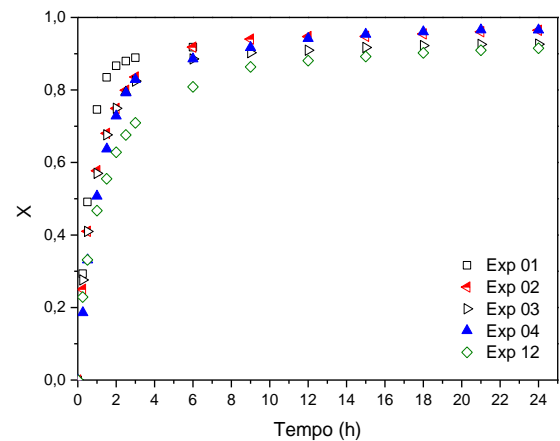


Figura 4: Ensaio de liberação em água para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 12 do PCC 01.

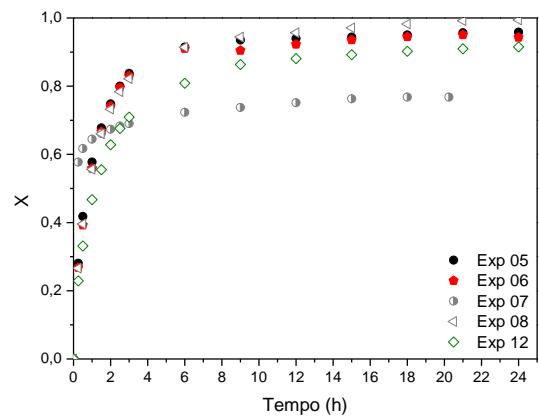


Figura 5: Ensaio de liberação em água para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 12 do PCC 01.

O experimento 7, o qual possuía a menor razão de TSP/biomassa ( $R=5\text{g/g}$ ) apresentou a mais rápida liberação de nutrientes em água até cerca de 3 h e, após este tempo, liberou nutrientes de forma mais lenta em relação aos demais experimentos. Acredita-se na hipótese de que parte do TSP e fécula existente no *pellet* deste experimento foram solubilizados rapidamente e, em seguida, sua liberação foi se tornando mais lenta, em vista de parte deste TSP estar adsorvido/entremeado na estrutura da fibra de celulose, a qual possui interação limitada com água, apesar de sua polaridade (IPT, 1988).

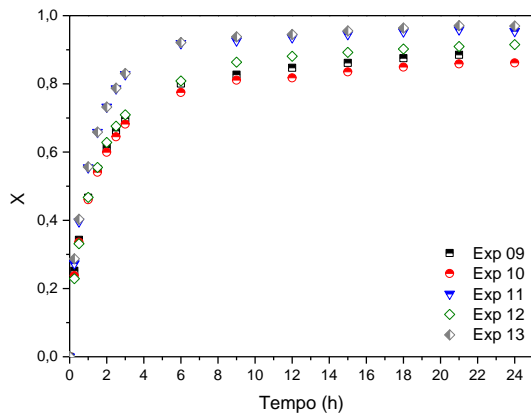


Figura 6: Ensaio de liberação em água para os experimentos 09, 10, 11, 12 e 13 do PCC 01.

Os experimentos 2, 3 e 4, assim como os testes 5, 6 e 8, apresentaram comportamentos muito semelhantes entre si, demonstrando que estas condições do planejamento experimental não proporcionaram grandes diferenças na liberação em água de nutrientes.

A diferença na liberação de nutrientes em água entre as réplicas pode ser explicada pelo aditivo ligante utilizado: a fécula de mandioca. Esta matéria-prima tem facilidade para absorver e reter umidade (FIB, 2015), o que pode fazer com que a própria fécula ou o TSP se solubilizem nesta umidade absorvida, gerando fraturas ao longo do *pellet*. Dependendo de como a fécula estiver distribuída no *pellet*, podem haver mais ou menos fraturas no mesmo, levando a uma liberação de nutrientes em água mais lenta ou mais rápida. Tal fato, pode indicar que este material não é o mais adequado para ser

utilizado como ligante na produção de *pellets* de fertilizante.

Na Tabela 4 é possível verificar os resultados dos ajustes dos modelos de Weibull e Korsmeyer-Peppas aos dados experimentais de liberação de nutrientes em água.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de cinética de Weibull e Korsmeyer-Peppas para os experimentos 1 a 13.

Exp.	Modelo Weibull		Modelo Korsmeyer-Peppas	
	Parâmetro	R <sup>2</sup>	Parâmetro	R <sup>2</sup>
1	A = 0,197 b = 0,234	0,824	K = 0,568 n = 0,043	0,694
2	A = 0,016 b = 0,494	0,964	K = 0,348 n = 0,089	0,806
3	A = 0,073 b = 0,321	0,909	K = 0,357 n = 0,083	0,794
4	A = 0,017 b = 0,474	0,950	K = 0,468 n = 0,060	0,757
5	A = 0,035 b = 0,407	0,933	K = 0,364 n = 0,084	0,790
6	A = 0,061 b = 0,341	0,907	K = 0,381 n = 0,078	0,775
7	A = 0,287 b = 0,149	0,911	K = 0,343 n = 0,074	0,889
8	A = 0,006 b = 0,611	0,751	K = 0,275 n = 0,114	0,912
9	A = 0,026 b = 0,403	0,980	K = 0,159 n = 0,156	0,913
10	A = 0,076 b = 0,284	0,946	K = 0,261 n = 0,103	0,882
11	A = 0,025 b = 0,440	0,957	K = 0,391 n = 0,077	0,818
12	A = 0,056 b = 0,329	0,960	K = 0,335 n = 0,085	0,867
13	A = 0,019 b = 0,477	0,955	K = 0,397 n = 0,076	0,777

Observa-se que o modelo de Weibull se ajustou melhor aos dados experimentais, visto pelo maior valor do coeficiente de correlação. Analisando-se o parâmetro “b” do modelo de Weibull, nota-se que, para todos os experimentos, ele foi menor que 1, indicando que a curva de liberação é parabólica. Pela análise do parâmetro “n” do modelo de Korsmeyer-Peppas nota-se que, como todos os valores foram menores que 0,45, o mecanismo de transferência de massa que ocorreu pode ser considerado uma difusão quase Fickiana.

## Planejamento Composto Central 02

### Ensaio de compressão diametral

A influência dos fatores estudados neste planejamento: % melação de cana-de-açúcar (MCA[%]= $X_3$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa ( $R[g/g] = X_4$ ) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Figura 7.

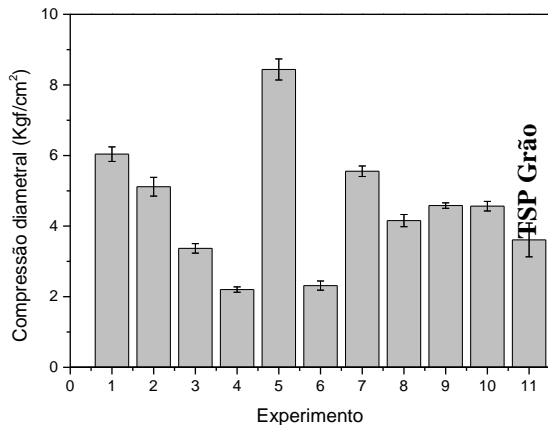


Figura 7: Resistência a compressão diametral dos experimentos do PCC 02 (Tabela 2).

Observa-se que, em geral, foram obtidos valores de resistência a compressão diametral, menores em relação aos experimentos do PCC 01, cujos ensaios continham a fécula de mandioca como ligante. Entretanto, a maioria dos resultados, exceto para os experimentos 3, 4 e 6, foram superiores ao do TSP grão (3,608 Kgf/cm²). Os experimentos 3, 4 e 6, os quais possuíam as maiores quantidades de melação no *pellet* foram os que apresentaram as menores resistências a compressão diametral: 3,370, 2,202 e 2,315 Kgf/cm², respectivamente. Já o experimento 5, o qual apresentava a menor quantidade de melação de cana foi o que obteve a maior resistência a compressão diametral (8,437 Kgf/cm²). Além disso, observa-se que foram obtidos valores praticamente iguais de resistência a compressão diametral para as réplicas (experimentos 9 e 10).

A análise dos efeitos dos fatores % melação de cana-de-açúcar (MCA[%]= $X_3$ ) e razão mássica entre TSP e biomassa ( $R[g/g] = X_4$ ) na resistência a compressão diametral dos *pellets* pode ser visualizada pela Tabela 5 e na Figura 8 é mostrada a superfície de resposta. As codificações dos fatores avaliados neste estudo são expressas pelas equações: (7) e (8).

$$X_3 = (MCA - 6\%) / 4\% \quad (7)$$

$$X_4 = (R - 20) / 10 \quad (8)$$

Nota-se que os fatores estatisticamente significantes, considerando-se  $p < 0,10$ , foram os termos lineares das variáveis  $X_3$  e  $X_4$ .

Tabela 5: Análise dos efeitos dos fatores sobre a resistência a compressão diametral.

Resposta	Fator	Efeito	Erro padrão	p-level
Compressão diametral ( $R^2 = 0,895$ )	Intersecção	4,609	0,213	0,000
	$X_3$	-3,564	0,477	0,000
	$X_4$	-0,933	0,477	0,092

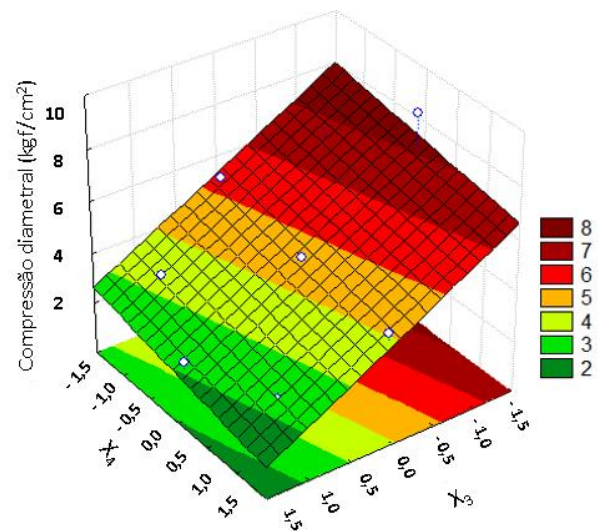


Figura 8: Superfície de resposta para a influência dos fatores  $X_3$  e  $X_4$  na resistência a compressão diametral.

O aumento da porcentagem de MCA( $X_3$ ) apresenta um grande efeito de redução da resistência a compressão diametral dos *pellets* devido à sua consistência física frágil. Um efeito menor que o do MCA na redução da resistência a compressão diametral dos *pellets* é observado quando se eleva a razão entre TSP e biomassa ( $X_4$ ), ao contrário do que ocorreu nos ensaios do PCC 01, cujo efeito desta variável era de aumento da resposta. Assim como descrito no PCC 01, acredita-se que a biomassa utilizada no *pellet* até uma certa quantidade tem a capacidade de dar resistência ao mesmo quando associada ao TSP. Dessa forma, o aumento da razão entre TSP e biomassa, gera redução da biomassa e então perde-se o efeito de resistência da mesma no *pellet*. Este comportamento também foi



verificado no estudo de Villanova *et al.* (2014), citado anteriormente.

### Ensaio de liberação de nutrientes em água e sua cinética

Nas Figuras 9, 10 e 11 podem ser visualizadas as razões de liberação de nutrientes em água dos experimentos do PCC 2. Observa-se que todos os experimentos apresentaram comportamento de liberação de nutrientes em água muito semelhantes entre si, atingindo taxa constante a partir de cerca de 5 h de ensaio, cerca de 7 h mais rápido em relação aos experimentos do PCC 01.

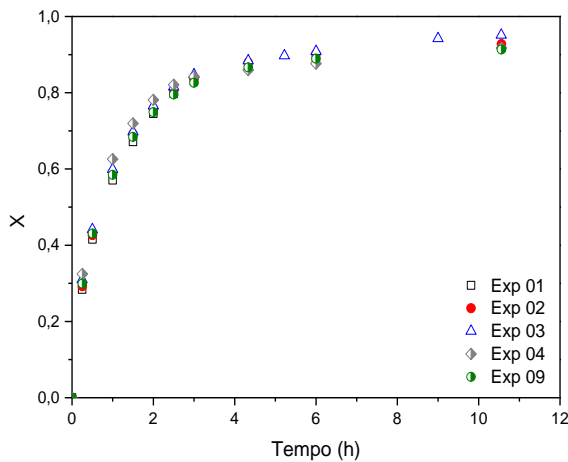


Figura 9: Ensaio de liberação em água para os experimentos 1, 2, 3, 4 e 9 do PCC 02.

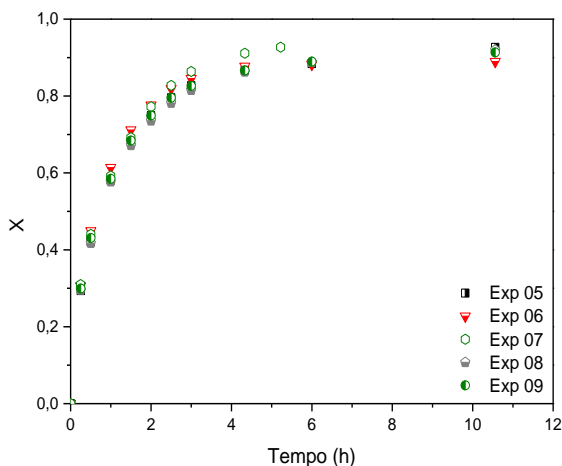


Figura 10: Ensaio de liberação em água para os experimentos 5, 6, 7, 8 e 9 do PCC 02.

Os resultados dos ensaios de liberação de nutrientes em água demonstram que as condições estudadas dos fatores  $X_3$  e  $X_4$  neste planejamento experimental não proporcionaram grandes diferenças em relação a esta resposta entre os experimentos.

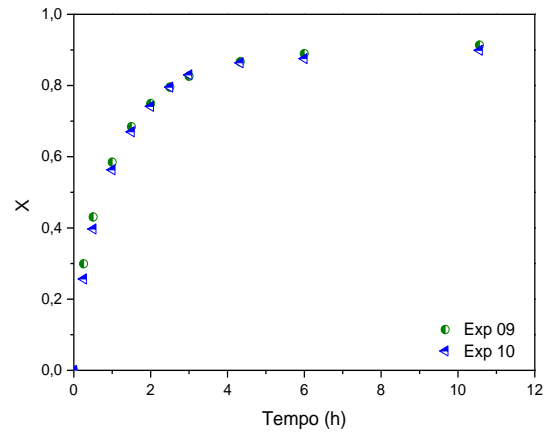


Figura 11: Ensaio de liberação em água para os experimentos 9 e 10 (réplicas) do PCC 02.

Os resultados dos ajustes dos modelos de Weibull e Kornsmeyer-Peppas aos dados experimentais de liberação de nutrientes em água podem ser visualizados pela Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros dos modelos de cinética de Weibull e Korsmeyer-Peppas para os experimentos 1 a 10.

Exp.	Modelo Weibull		Modelo Korsmeyer-Peppas	
	Parâmetro	R <sup>2</sup>	Parâmetro	R <sup>2</sup>
1	A = 0,010 b = 0,549	0,983	K = 0,120 n = 0,200	0,914
2	A = 0,016 b = 0,491	0,974	K = 0,187 n = 0,152	0,885
3	A = 0,014 b = 0,512	0,988	K = 0,271 n = 0,115	0,875
4	A = 0,032 b = 0,419	0,972	K = 0,218 n = 0,135	0,895
5	A = 0,022 b = 0,457	0,977	K = 0,222 n = 0,133	0,888
6	A = 0,020 b = 0,470	0,964	K = 0,147 n = 0,178	0,896
7	A = 0,004 b = 0,680	0,999	K = 0,078 n = 0,253	0,932
8	A = 0,026 b = 0,433	0,967	K = 0,226 n = 0,130	0,876
9	A = 0,014 b = 0,504	0,983	K = 0,145 n = 0,178	0,911
10	A = 0,012 b = 0,522	0,971	K = 0,128 n = 0,190	0,893

Assim como no PCC 01 nota-se que o modelo de Weibull se ajustou melhor aos dados experimentais, visto pelo maior valor do coeficiente de correlação.

Além disso, analisando-se o parâmetro “b” de Weibull, o qual foi menor que 1 para todos os experimentos, nota-se que a curva de

liberação é parabólica, conforme visto pelas Figuras 9, 10 e 11. Por meio da análise do parâmetro “n” do modelo de Korsmeyer-Peppas observa-se que, como todos os valores deste parâmetro foram menores que 0,45, logo o mecanismo de transferência de massa pode ser considerado uma difusão quase Fickiana, assim como ocorreu para os experimentos do PCC 01.

Devido as elevadas resistências a compressão diametral dos *pellets* do PCC 01, as quais encontram-se bem acima das especificações de dureza que se busca na indústria de fertilizantes minerais ( $\geq 2 \text{ Kgf/cm}^2$ ), optou-se por escolher um experimento do PCC 02 para verificar se o critério do MAPA de classificação de um organomineral foi atendido. Como todos os experimentos do PCC 02 apresentaram comportamento de liberação de nutrientes bem similares, foi selecionado o *pellet* do experimento 03 (%MCA =10 e R=10g/g) para realização de análises mais aprofundadas.

A Tabela 7 mostra um comparativo entre as análises químicas do TSP grão e do *pellet* do experimento 03 do PCC 02.

Tabela 7: Caracterização química do TSP e do *pellet* do experimento 03 do PCC 02.

Análise	TSP grão	<i>Pellet</i> Exp 03 PCC 02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total (%)	45,97	36,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA+H <sub>2</sub> O (%)	44,60	<b>35,52</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O (%)	39,26	28,84
Umidade (%)	2,50	<b>5,20</b>
Água livre (%)	0,73	1,68
Acidez (%)	0,65	0,58
C.O.* (%)	-	<b>7,85</b>
CTC** (mmolc/kg)	-	<b>123,62</b>
As total (ppm)	2,62	1,03
Hg total (ppm)	0,02	0,01
Cd total (ppm)	0,45	0,35
Cr total (ppm)	1,62	3,11
Pb total (ppm)	16,32	9,62

\*C.O.= carbono orgânico total

\*\*CTC = capacidade de troca catiônica

Observa-se que houve redução dos teores de fósforo para o *pellet* do experimento

03, em comparação com o TSP grão, em função da diluição destes teores pela incorporação de outras matérias-primas além do TSP no fertilizante (MCA e biomassa).

Quanto a umidade e água livre, houve um aumento para o *pellet* do experimento 03, em relação ao TSP grão, em função da adição de água para confecção da massa úmida para a extrusão e da umidade das outras matérias-primas utilizadas para produção deste fertilizante. A acidez deste *pellet* foi menor que a do TSP grão, em função da adição de outras matérias-primas para a produção dos mesmos e então diluição deste teor.

Como o fertilizante produzido conseguiu atender aos critérios do MAPA de: mínimo 8% de carbono orgânico (~8%), máximo de 20% de umidade (5,2%) e mínimo de 80 mmolc/Kg de CTC (124 mmolc/Kg), pode-se dessa forma classificá-lo como sendo um organomineral. Além disso, o teor mínimo de 1% para fertilizantes contendo macronutrientes primários, neste caso o P, também é atendido.

Quanto aos teores de metais pesados observa-se que todos eles se encontram dentro dos limites máximos estabelecidos pelo MAPA: 2 ppm As, 4 ppm Cd, 20 ppm Pb, 40 ppm Cr e 0,05 ppm Hg por ponto percentual de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (MAPA, 2006). Além disso, nota-se que, exceto para o Cr, houve redução da concentração dos mesmos comparando-se o fertilizante produzido com o TSP, devido a diluição destes teores pela incorporação das outras matérias-primas que compõem o *pellet*. As maiores fontes de cromo têm origem em indústrias têxteis, refinarias de petróleo e galvanizações (SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z, 2006). A transferência deste elemento para o meio ambiente ocorre por meio de emissões pela água ou pelo ar. Parte da biomassa utilizada para produção dos fertilizantes deste trabalho é composta por poliacrilato de sódio, o qual é derivado do petróleo.

Na Figura 12 são mostradas imagens obtidas em MEV de um corte transversal de um *pellet* do experimento 03, com aumento de 40 x, mostrando a estrutura física do mesmo e a distribuição dos elementos: P, Ca, O, Mg, Fe, Mn, C, Na e F ao longo deste fertilizante.

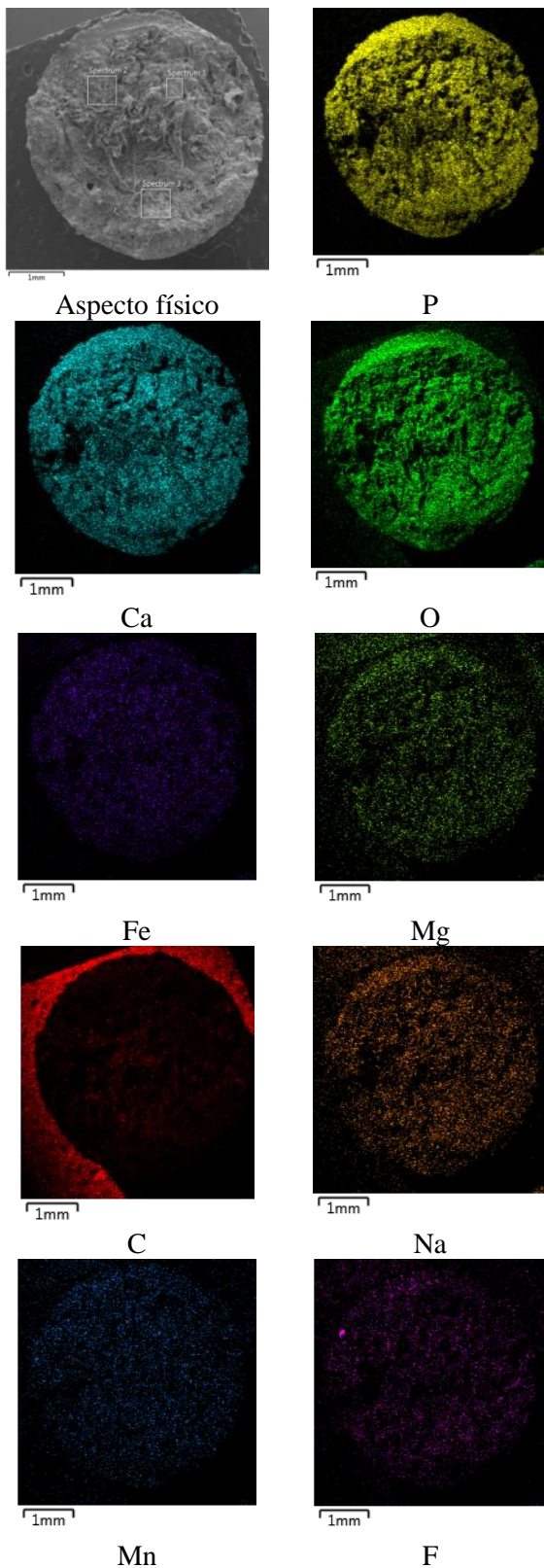


Figura 12: Corte transversal de um *pellet* do experimento 03 (PCC 02) quanto às suas estruturas físicas e distribuição de elementos químicos por meio de imagens em MEV, com aumento de 40 x.

Observa-se que o *pellet* de fertilizante organomineral produzido apresenta uma estrutura compactada e pouco porosa. Além disso, a distribuição de todos os elementos mostrados nas imagens é homogênea ao longo do *pellet*. A superfície utilizada na preparação das amostras para visualização no MEV é composta por carbono e, devido a isso, este elemento é identificado na borda externa ao *pellet*, em uma superfície que não faz parte de sua composição.

## CONCLUSÕES

Por meio do trabalho realizado foram observados valores de resistência a compressão diametral/dureza adequados ao valor de especificação deste parâmetro que se busca nas indústrias de fertilizantes minerais ( $\geq 2 \text{ Kgf/cm}^2$ ), com os dois ligantes testados (MCA e FM).

O MCA se mostrou um ligante mais adequado que a FM, entretanto os *pellets* produzidos com ele apresentaram cinética de liberação de nutrientes em água mais rápida em relação aqueles contendo FM.

O modelo de Weibull se ajustou melhor aos dados experimentais em relação ao modelo de Korsmeyer-Peppas. As curvas de liberação de nutrientes foram parabólicas e o mecanismo de liberação de nutrientes em água, para todos os experimentos realizados e independentemente do ligante utilizado, foi por difusão quase Fickiana.

Por fim, foi possível produzir um fertilizante organomineral seguindo os critérios do MAPA com composição de 10% MCA e 10 g/g da razão entre TSP e biomassa de fraldas fora de especificação (experimento 03 do PCC 02). Além disso, o fertilizante produzido apresentava aspecto físico pouco poroso e compactado, com distribuição de elementos químicos (P, Ca, O, Mg, Fe, Mn, C, Na e F) homogênea em um corte transversal do *pellet*.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- ABISOLO (Brasil). Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal. Anuário Brasileiro de Tecnologia em Nutrição Vegetal. 7. ed. Campinas: Abisolo, 2021. 94 p. Disponível em: <https://novo.abisolo.com.br/anuario/>. Acesso em: 23 abr. 2022.
- BNDES. Indústria Química. Fertilizantes Organominerais de Resíduos do Agronegócio: Avaliação do Potencial Econômico Brasileiro. [S.L.]: BNDES Setorial, 2017. nº45, p. 137-187.
- CALABI-FLOODY, Marcela *et al.* Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture. *Advances In Agronomy*. [S.L.], 2018. Issn 0065-2113, p. 119-157.
- FAO. (2018) The future of food and agriculture – Alternative pathways to 2050.
- FIB, REVISTA FIB FOOD INGREDIENTS BRASIL. Amidos. São Paulo: Editora FiHBA, n. 35, 2015. Disponível em: <https://revista-fi.com/artigos/artigos-editoriais/o-amido-na-industria-alimenticia>. Acesso em 09 dez 2021.
- Internacional Fertilizer Development Center (IFDC). Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer. v. 1. Muscle Shoals: E. D. Frederick and E. N. Roth, 1986. 27 p.
- KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. FÓSFORO: DE NUTRIENTE À POLUENTE! *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 1713-1721, set./dez. 2012. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/223611706430>
- MARQUES, Sónia do Carmo Couceiro. Liberação de ibuprofeno de hidrogéis de PVA contendo porfirinas. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011. Disponível em: <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/18115/1/Tese%20S%20c3%b3nia%20Marques.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2022.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. SDA N° 27: INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA N° 27. 27 ed. [S.L.]: Roncarati., 2006. 4 p.
- OLIVEIRA, Lara Caroline Alves de *et al.* As Frações de fósforo em função do uso de fertilizantes fosfatados em distintas classes de solo. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, Maringá, v. 14, n. 4, p. 1025-1035, 31 jul. 2021. Centro Universitario de Maringa. <http://dx.doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n4e8921>.
- PEREIRA, Elaine Inácio. Estudo do Processo de Liberação Lenta de Fertilizantes a partir de Nanocompósitos de Matriz Ureia. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- SIEPMANN, J.; PEPPAS, N.A.. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*. [S.L.], p. 139-157. dez. 2000. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11369079/>. Acesso em: 18 jun. 2022.
- SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z.. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e préconcentração no ponto nuvem. *Eclética Química*. São Paulo, p. 73-80. [S.M.] 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/eq/a/3wLpGsXS FsspbwKSk6D6Ymm/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 11 jul. 2022.
- VILLANOVA, Franciene Almeida *et al.* Obtenção de fibras de celulose a partir da casca de cevada e sua aplicação em filmes biodegradáveis a base de amido. In: XXIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 13., 2014, Pelotas. Artigo. Pelotas: Ufpel, 2014. p. 1-4.