

**HILDA DA SILVA CUNHA**

**NANOMATERIAIS DE CARBONO NA ESTABILIZAÇÃO DE MISTURAS DE  
FERTILIZANTES MINERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Edson Marcio Mattiello

Coorientador: Raphael Bragança Alves Fernandes

**VIÇOSA – MINAS GERAIS  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Cunha, Hilda da Silva, 1994-  
C972n Nanomateriais de carbono na estabilização de misturas de  
2022 fertilizantes minerais / Hilda da Silva Cunha. – Viçosa, MG,  
2022.  
1 dissertação eletrônica (28 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Edson Marcio Mattiello.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Solos, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.141>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Adubos e fertilizantes. 2. Materiais nanoestruturados.  
3. Higrometria. I. Mattiello, Edson Marcio, 1978-.  
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.  
Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.  
III. Título.

CDD 22. ed. 631.8


**HILDA DA SILVA CUNHA**

**NANOMATERIAIS DE CARBONO NA ESTABILIZAÇÃO DE MISTURAS DE  
FERTILIZANTES MINERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 26 de outubro de 2022.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 HILDA DA SILVA CUNHA  
Data: 24/03/2023 16:35:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Hilda da Silva Cunha  
Autora

Documento assinado digitalmente  
 EDSON MARCIO MATTIELLO  
Data: 24/03/2023 14:15:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Edson Marcio Mattiello  
Orientador

## **BIOGRAFIA**

HILDA DA SILVA CUNHA, filha de Gedeão Imbiriba da Cunha e Lúcia Helena da Silva Cunha, nasceu no dia 15 de outubro de 1994, em Prainha, Pará.

Em 2008, concluiu o primeiro grau na Escola Terezinha de Jesus Rodrigues, em Santarém, Pará.

Em 2011, concluiu o segundo grau no Colégio Álvaro Adolfo da Silveira, em Santarém, Pará.

Em 2016, diplomou-se em Engenharia Agrônômica pela Universidade Luterana do Brasil (CEULS/ULBRA), em Santarém, Pará.

Em novembro de 2020, ingressou no Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, em nível de mestrado, na área de Fertilidade de Solos, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em outubro de 2022.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grata a Deus, pelas bênçãos infinitas, pela oportunidade de iniciar uma das etapas mais importantes da minha vida.

Ao meu avô Israel Betcel (*in memoriam*), por todo cuidado, amor, incentivo e apoio, que por muitas vezes acreditou mais em mim do que eu mesma.

Aos meus pais, Gedeão e Lúcia, minhas irmãs, Anegreyce, Leliane, Géssica e Cássia, por todo apoio, carinho e amor.

Ao Emerik Samuel, pelo carinho, apoio e ajuda durante a implantação do projeto na casa de vegetação.

Ao Cristian Vega, Jessica Nunes, Diego Arcos, Bernardo Amorim, Daniela Costa, Rodrigo Lima e Luana Justen, pela amizade e auxílio nos trabalhos realizados. Ao grupo de estudos GeFert pelas contribuições.

Aos amigos do Departamento de Solos pela força e todo apoio.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos e Nutrição de plantas, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Ao Professor Edson Marcio Mattiello pela orientação, apoio e todo aprendizado.

Ao Professor Raphael Bragança pela coorientação.

Ao Juscimar da Silva por todo suporte, atenção e colaboração na realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Wedisson Oliveira Santos, Juscimar da Silva e Fabiane Carvalho Ballotin, por aceitarem prontamente o convite e por contribuírem com sugestões e críticas construtivas.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

## RESUMO

CUNHA, Hilda da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2022. **Nanomateriais de carbono na estabilização de misturas de fertilizantes minerais.** Orientador: Edson Márcio Mattiello. Coorientador: Raphael Bragança Alves Fernandes.

Os nanomateriais apresentam características, que, quando associadas a outros produtos podem gerar tecnologias inovadoras e de alto valor agregado. O uso de nanomateriais em fertilizantes pode trazer ganhos significativos, uma vez que, estes têm potencial para melhorar a disponibilidade e a eficiência do uso de nutrientes. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de nanomateriais de carbono (NC) em formulação de fertilizantes minerais, visando a melhoria de suas propriedades físicas e físico-químicas, bem como a sua eficiência agronômica. Para avaliar os efeitos de diferentes nanomateriais, adicionados na matriz dos fertilizantes NPK, foi produzida a formulação granulada 11-28-23, com fosfato de diamônio (DAP) e Cloreto de potássio (KCl). Nesta fórmula foram também adicionados NC (Nano\_C1, Nano\_C2, Nano\_C3) e biocarvão, nas proporções de 0,1; 0,5 e 1% (m/m). As caracterizações físicas (dureza) e físico-químicas (higroscopicidade e liberação de P) dos grânulos dos fertilizantes foram avaliadas em laboratório. Um experimento foi conduzido em casa de vegetação, em vasos, para avaliar a eficiência agronômica e absorção de nutrientes em cultivo sucessivo milho-braquiária. Os vasos continham amostras de 4 dm<sup>3</sup> de dois solos, de textura média ou argilosa, que foram incubados com CaCO<sub>3</sub>:MgCO<sub>3</sub>, na proporção m/m 3:1 e mantidos úmidos (80% CC) por 30 dias antes do plantio. Os tratamentos foram arranjos em esquema fatorial 2 x (5+1), sendo dois solos (textura média e argilosa); cinco formulações NPK, quatro tratamentos com aditivos (NPK 11-28-23\_BC; NPK 11-28-23\_Nano\_C1; NPK 11-28-23\_Nano\_C2; NPK 11-28-23\_Nano\_C3) e um tratamento NPK 11-28-23 sem aditivo (DAP + KCl), material com 0,5% C (m/m) e o tratamento controle sem adição de fertilizantes. A dose de 17,5 g/m de P foi aplicada de forma localizada, a 5 cm de profundidade na parte central do vaso. Os tratamentos foram distribuídos em blocos casualizados, com 4 repetições. Os solos foram acondicionados nos vasos e feita a semeadura do milho com 2 cm de profundidade. A umidade do solo foi mantida entre 80-90 % da capacidade de campo, por meio de adição diária de água. Adubação complementar com S, B, Zn, Cu, Mn, Fe e Mo foi realizada 10 dias após o plantio, por meio de solução nutritiva. Após 42 dias da semeadura foi feita a coleta da parte aérea do milho e após 7 dias realizado o plantio direto da braquiária, sem o revolvimento do solo. Dois cortes da parte aérea da braquiária foram feitos aos 30 e 60 dias após o plantio. Tanto a parte aérea do milho quanto da braquiária foram levadas à estufa de circulação forçada de ar a ± 65 °C por 72 h até estabilidade da massa.

Em seguida, foi realizada a pesagem da massa de matéria seca da parte aérea, moagem dos materiais e, após mineralização nitro perclórica do material vegetal, determinou-se os teores de P. O conteúdo de P foi obtido pelo produto entre matéria seca e teor do nutriente. A adição de 0,5 ou 1 % (m/m) do Nano\_C2 na matriz mineral DAP + KCl foi eficiente para melhoria das propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, a sua estabilização, aumentando o tempo de armazenamento e uso. Quanto a avaliação agrônômica, as diferentes fontes de nanocomposto não influenciaram na absorção de P, em ambos os solos, para os cultivos de milho e braquiária. Formulações NPK estáveis a base de DAP e KCl com a adição do Nano\_C2 pode ser um fator determinante para a produção de fertilizantes mais concentrados, com redução de custos e prolongamento do tempo de armazenagem e uso.

Palavras-chave: Formulações NPK. Incompatibilidade de misturas. Estabilidade de mistura. Higroscopicidade.

## ABSTRACT

CUNHA, Hilda da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2022. **Carbon nanomaterials in the stabilization of mineral fertilizer mixtures.** Adviser: Edson Márcio Mattiello. Co-adviser: Raphael Bragança Alves Fernandes.

Nanomaterials present characteristics that when associated with other products can generate innovative technologies with high added value. The use of nanomaterials in fertilizers can bring significant gains since they have the potential to improve the availability and efficiency of nutrient use. The objective of this work was to evaluate the use of carbon nanomaterials in mineral fertilizer mixtures, aiming to improve their physical and physicochemical properties, as well as their agronomic efficiency. To evaluate the effects of different nanomaterials added to the matrix of NPK fertilizers, the granulated formulation 11-28-23 was produced, with diammonium phosphate (DAP) and potassium chloride (KCl). Carbon nanomaterial (Nano\_C1, Nano\_C2, Nano\_C3) and biochar were also added to this formulation, in the proportions of 0.1; 0.5, and 1% (mass mass<sup>-1</sup>). The physical (hardness) and physicochemical (hygroscopicity and nutrient release) characterizations of the fertilizer granules were evaluated in the laboratory. A pot experiment was conducted in a greenhouse to evaluate agronomic efficiency and nutrient uptake in corn-brachiaria successive cropping. The pots contained 4 dm<sup>3</sup> samples of two soils, medium texture and clayey, that were incubated 30 days before planting with CaCO<sub>3</sub>:MgCO<sub>3</sub>, in a 3:1 ratio. The treatments were arranged in a 2 x (5+1) factorial scheme, being two soils (medium texture and clayey); five NPK formulations, four treatments with additives (NPK 11-28-23\_BC; NPK 11-28-23\_Nano\_C1; NPK 11-28-23\_Nano\_C2; NPK 11-28-23\_Nano\_C3) and one NPK 11-28-23 treatment without additive (DAP + KCl), material with 0.5% C (mass mass<sup>-1</sup>) and the control treatment without fertilizer addition. The dose of 17.5 g/m of P was applied in a localized manner, 5 cm deep in the central part of the pot. The treatments were distributed in randomized blocks, with 4 repetitions. The soils were placed in the pots and the corn was sown at a depth of 2 cm. Soil moisture was maintained at 80-90 % of field capacity by daily water addition. Supplemental fertilization with S, B, Zn, Cu, Mn, Fe, and Mo was performed 10 days after planting, through the nutritive solution, in all experimental plots. After 42 days, the corn was harvested and after 7 days the brachiaria was planted directly, without disturbing the soil. Two cuts in the aerial part of the brachiaria were made 30 and 60 days after planting. Both the aerial parts of corn and brachiaria were taken to a forced air circulation oven at 65°C for 72 hours. Then the dry matter mass of the aerial part was weighed, the materials were milled and, after acid solubilization, the P contents were determined. The results showed

that the addition of 0.5 or 1 % (m/m) of Nano\_C2 in the mineral matrix DAP + KCl was efficient for the improvement of physical-chemical properties and, consequently, its stabilization, increasing the time of storage and use. As for the agronomic evaluation, the different sources of nanomaterials did not influence the P uptake, in both soils, for corn and brachiaria crops. Stable NPK formulations based on DAP and KCl with the addition of Nano\_C2 may be a determining factor for the production of more concentrated fertilizers, with reduced costs and prolonged time of storage and use.

Keywords: NPK formulations. Mixture incompatibility. Mixture stability. Hygroscopicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1-</b> Placa compactadora usada na produção de misturas granuladas NPK 11-28-23 considerando mistura do material mineral com diferentes proporções de biocarvão de eucalipto ou nanomaterial de carbono.....	14
<b>Figura 2-</b> Ilustração da aplicação dos fertilizantes nos vasos.....	16
<b>Figura 3</b> - Fertilizantes NPK 11-28-23 produzidos sem e com a adição de biocarvão e nanocomposto de carbono, nas proporções de 0,1, 0,5 e 1,0% m/m.....	17
<b>Figura 4</b> - Valores diários de umidade e temperatura em função do tempo, do ambiente onde o experimento foi conduzido. ....	18
<b>Figura 5</b> - Grânulos com neoformação de cristais após 90 d em bancada. ....	18
<b>Figura 6</b> - Umidade de fertilizantes com proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão em função do tempo de armazenamento. ....	19
<b>Figura 7</b> – Liberação cumulativa de P dos fertilizantes com proporções de nanocomposto de carbono e biocarvão em função do tempo. ....	22

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Proporção de matérias-primas das formulações NPK 11-28-23 considerando o uso de aditivos a base de nanomateriais.....	13
<b>Tabela 2</b> - Características físicas e químicas dos solos utilizados no experimento.....	15
<b>Tabela 3</b> - Equações de regressão que relacionam a umidade (y) de fertilizantes com diferentes proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão em função do tempo de armazenamento (x). .....	20
<b>Tabela 4</b> - Dureza dos fertilizantes com diferentes proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão .....	21
<b>Tabela 5</b> - Equação de regressão dos resultados da liberação de P dos fertilizantes com proporções de nanocomposto de carbono e biocarvão em função do tempo. ....	22
<b>Tabela 6</b> – Resultados de mMS_PA, teor e conteúdo do material vegetal do milho e braquiária. ....	24

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	13
2.1.	<b>Nanomateriais de Carbono e Biocarvão .....</b>	13
2.2.	<b>Produção dos Fertilizantes com Nanomateriais de Carbono.....</b>	13
2.3.	<b>Estabilidade dos grânulos (higroscopicidade e dureza) .....</b>	14
2.4.	<b>Liberação de P.....</b>	14
2.5.	<b>Avaliação agronômica .....</b>	14
2.6.	<b>Análise estatística .....</b>	16
3	RESULTADOS .....	17
3.1.	<b>Produção dos fertilizantes com Nanomateriais de Carbono.....</b>	17
3.2.	<b>Higroscopicidade e Dureza dos grânulos.....</b>	17
3.3.	<b>Liberação de P dos grânulos .....</b>	21
3.4.	<b>Avaliação agronômica .....</b>	23
4	DISCUSSÃO.....	25
5	CONCLUSÃO .....	27
	REFERÊNCIAS .....	28

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de nanomateriais tem aumentado em diferentes segmentos industriais, e, no caso dos fertilizantes, podem trazer ganhos significativos, principalmente para o Brasil onde o agronegócio é setor chave de geração de renda e empregos. O país é um dos maiores produtores agrícolas mundiais e o mercado de fertilizantes é crescente, com grande demanda por inovação, incluindo o desenvolvimento de novos produtos.

Dentre os insumos utilizados na agricultura brasileira, os fertilizantes ocupam lugar de destaque, dada sua importância para a nutrição das plantas. Entretanto, do ponto de vista estratégico e de planejamento com vistas ao futuro, é preocupante a grande dependência de matérias primas de fertilizantes provenientes de outros países. Tecnologias promissoras para aumento de eficiência nutricional têm sido avaliadas no Brasil dentro do conceito dos fertilizantes de eficiência melhorada (Borsari, 2013). O uso dos novos fertilizantes, ou fertilizantes especiais, já tem demonstrado seu potencial na melhoria de suas características físicas e físico-químicas e no aumento da produção de culturas (Lemos, 2017). Disto resulta a necessidade de investimentos em ciência e tecnologia no Brasil de forma a se buscar novas fontes de matérias-primas, desenvolver mecanismos e processos para a melhor exploração e aproveitamento de jazidas já existentes e investir em tecnologias que permitam melhorar a eficiência dos fertilizantes.

Os nanomateriais de carbono (NC) começaram a ser utilizados no revestimento de fertilizantes convencionais mais recentemente, tendo se destacado como materiais promissores para melhorar a disponibilidade e a eficiência do uso de nutrientes (SALEEM et al., 2021). A nanotecnologia tornou-se necessária para reduzir as perdas de nutrientes e aumentar o rendimento da cultura (ABDEL-AZIZ et al., 2021).

O uso de NC em fertilizantes tem a capacidade de melhorar suas características físicas e físico-químicas. As nanopartículas (1-100 nm), com grande superfície específica, são capazes de modificar a matriz mineral dos fertilizantes, sem diluir demasiadamente. Outra vantagem dos nanomateriais, de acordo com Dimkpa & Bindraban, (2018) e Elemike et al. (2019), é a flexibilidade de estruturação que os átomos possuem, nas superfícies dos nanomateriais, para obter propriedades características diferentes. O uso de NC tem o potencial de estabilizar a matriz mineral e, talvez, reduzir perdas de nutrientes. A utilização de NC pode ser de grande interesse na indústria de fertilizantes, propiciando formulações mais estáveis, com maior tempo de armazenamento e uso.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de nanomateriais de carbono (NC) em mistura de fertilizantes minerais, visando a melhoria de suas propriedades físicas e físico-químicas, bem como a sua eficiência agrônômica.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Nanomateriais de Carbono e Biocarvão

Os nanomateriais de carbono, nano\_C1 e nano\_C2, são produtos comerciais, com densidade aparente de 190 kg/m<sup>3</sup> e 352 kg/m<sup>3</sup>, com tamanho médio de partícula de 13 e 24 nm, respectivamente.

As nanopartículas de carbono (nano\_C3) foram produzidas a partir de molécula de baixo peso molecular, utilizando-se o método hidrotermal, com densidade 1200 kg/m<sup>3</sup> e tamanho de partícula < 3 nm. Já o biocarvão, produto oriundo da pirólise (350 °C) de madeira de eucalipto, tamanho médio de partícula de 4 mm.

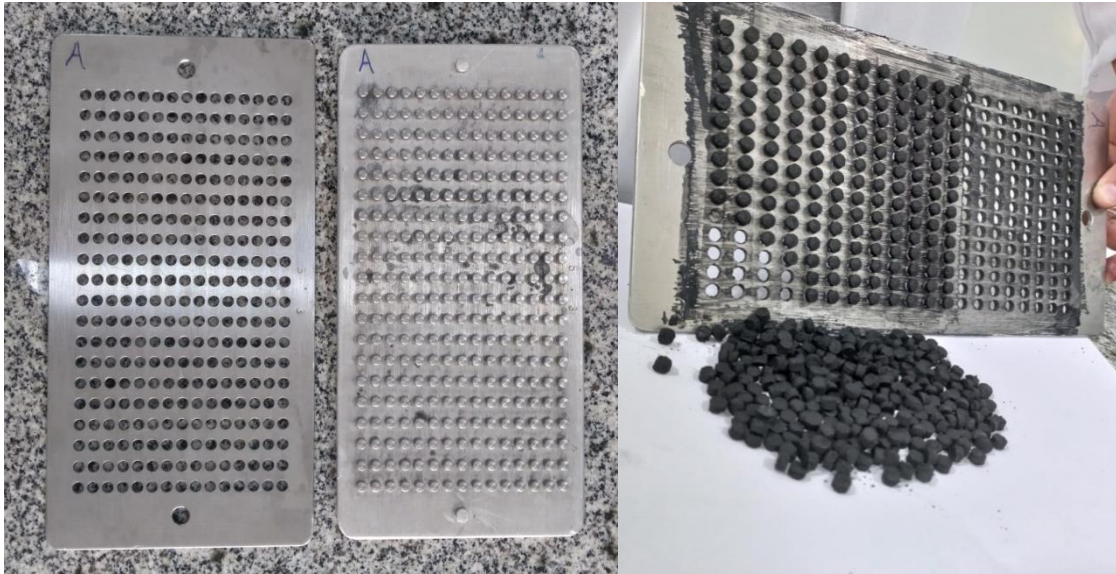
### 2.2. Produção dos Fertilizantes com Nanomateriais de Carbono

Misturas granuladas da formulação NPK 11-28-23 (Tabela 1) foram obtidas por meio de compactação em placa de aço inoxidável (Figura 1). Os grânulos apresentaram 5,0 mm de diâmetro e 3,0 mm de altura e foram secos em estufa a 65 °C, por 24 h, e armazenados em frascos plásticos.

**Tabela 1** - Proporção de matérias-primas das formulações NPK 11-28-23 considerando o uso de aditivos a base de nanomateriais

Fórmula	Proporção	DAP	KCl	Total
	-----%, m/m	-----	-----	-----
11-28-23 (0,0 % C)	0,0	60,0	40,0	100
11-28-23 (0,1 % C)	0,1	60,0	39,9	100
11-28-23 (0,5 % C)	0,5	60,0	39,5	100
11-28-23 (1,0 % C)	1,0	60,0	39,0	100

C=biocarvão de eucalipto ou NC (m/m); DAP= fosfato diamônico; KCl= Cloreto de Potássio



**Figura 1-** Placa compactadora usada na produção de misturas granuladas NPK 11-28-23 considerando mistura do material mineral com diferentes proporções de biocarvão de eucalipto ou nanomaterial de carbono.

### **2.3. Estabilidade dos grânulos (higroscopicidade e dureza)**

Os fertilizantes foram avaliados quanto à estabilidade física (dureza) e características físico-químicas (higroscopicidade, liberação de P). Para analisar a capacidade de absorção de água da atmosfera (higroscopicidade) dos fertilizantes, foram pesadas amostras (grânulos) com aproximadamente 5 g, os quais foram avaliados nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 dias, sendo o experimento foi conduzido em bancada com medição diária da umidade relativa do ar (UR) e temperatura ambiente.

Com a finalidade de determinar a pressão necessária para fragmentar cada grânulo, a análise da dureza ( $\text{kgf/cm}^2$ ) foi realizada com auxílio de um texturômetro (Texture Analyser TA.XT.plus Stable Micro Systems Ltd., Vienna Court, UK) e, para isso, foram utilizados 10 grânulos por tratamento.

### **2.4. Liberação de P**

A liberação de P dos grânulos (um grânulo) foi avaliada em frasco tipo béquer (capacidade de 50 mL) contendo 50 mL de água deionizada. Amostras de 0,2 mL do sobrenadante foram coletadas após 2, 6, 12 e 24 h da imersão do grânulo na solução, para determinação dos teores de P.

### **2.5. Avaliação agrônômica**

Para avaliar a eficiência agronômica dos fertilizantes contendo nanomateriais de carbono (NC) foi realizado ensaio com cultivo sucessivo de milho-braquiária, em casa de vegetação. A parcela experimental foi composta por um vaso tipo jardineira com dimensões de 35 cm de comprimento x 15 cm de largura x 12 cm de altura, preenchidas com 4 dm<sup>3</sup> de solo.

As amostras dos solos foram coletadas na camada 0-40 cm e apresentaram características químicas e físicas contrastantes, conforme descritas na Tabela 2.

**Tabela 2-** Características físicas e químicas dos solos utilizados no experimento

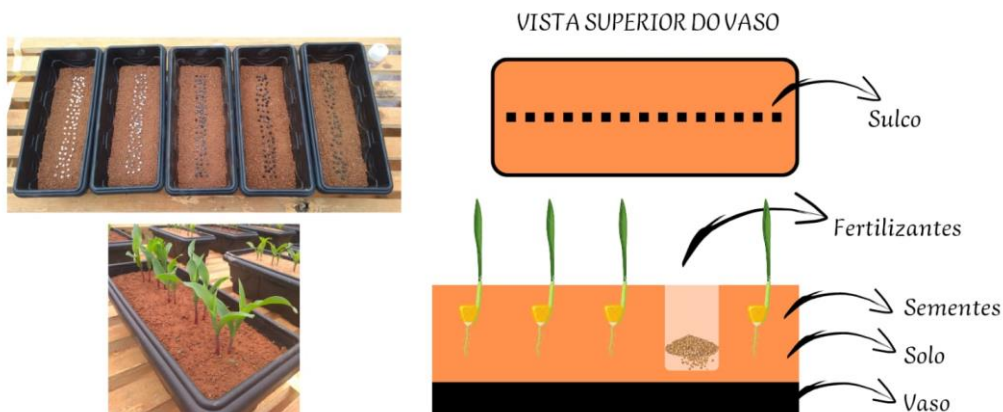
Característica	<i>Solo textura média</i>	<i>Solo textura argilosa</i>
Areia grossa (%)	34,0	13,8
Areia fina (%)	42,5	16,4
Silte (%)	2,8	8,9
Argila (%)	20,8	61,0
pH H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	4,8	5,08
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,49	0,97
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,41	0,30
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0,04	0,17
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	5,0	17,0
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	0,1	0,3
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	28,1	34,9
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(3)</sup>	0,29	0,39
S (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(4)</sup>	28,5	11,2
CTC <sub>(t)</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(5)</sup>	0,95	1,48
CTC <sub>(T)</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,06	5,51

<sup>(1)</sup>Relação solo-água 1:2,5; <sup>(2)</sup>Extrato KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; <sup>(3)</sup>Extrator Mehlich-1; <sup>(4)</sup>Extrator por fosfato monocálcico em ácido acético; <sup>(5)</sup>Mensurada com ácido acético 0,5 mol L<sup>-1</sup> em acetado de cálcio a pH 7,0; Análise granulométrica pelo método da pipeta.

O pH do solo foi corrigido para aumentar a saturação por bases para 60%. Os solos foram incubados com CaCO<sub>3</sub>:MgCO<sub>3</sub> na proporção 3:1, durante 30 dias, com umidade próxima à capacidade de campo. Após o período de incubação, o solo foi seco e acondicionado nos vasos.

Os tratamentos foram arrançados em esquema fatorial 2 x (5+1), sendo dois solos (textura média e argilosa); cinco formulações NPK, sendo quatro tratamentos com aditivos (NPK 11-28-23\_BC; NPK 11-28-23\_Nano\_C1; NPK 11-28-23\_Nano\_C2; NPK 11-28-23\_Nano\_C3), um tratamento NPK 11-28-23 sem aditivo (DAP + KCl) com a proporção de NC de 0,5% m/m (Tabela 1) e um controle sem adição de fertilizantes. Os tratamentos foram distribuídos em blocos casualizados, com 4 repetições.

Os fertilizantes foram aplicados a 5 cm de profundidade, na porção central do vaso, conforme ilustrado na Figura 2. A dose de referência foi de 100 kg/ha de  $P_2O_5$ , correspondendo a 350 kg/ha do formulado 11-28-23 (17,5 g/m).



**Figura 2-** Ilustração da aplicação dos fertilizantes nos vasos

As sementes do milho foram semeadas na linha central a 6 cm de distância e 2 cm de profundidade. A umidade do solo foi mantida entre 80-90% da capacidade de campo, por meio de adição diária de água. A adubação de cobertura foi dividida em duas parcelas, realizadas aos 7 e 15 dias após o plantio. As quantidades adicionadas foram: 30 mg  $dm^{-3}$  S ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ); 3,0 mg  $dm^{-3}$  Zn ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ); 1,33 mg  $dm^{-3}$  Cu ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ); 1,55 mg  $dm^{-3}$  de Fe ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ); 3,66 mg  $dm^{-3}$  de Mn ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ), 0,15 mg  $dm^{-3}$  de Mo ( $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$ ) e 0,80 mg  $dm^{-3}$  B ( $H_3BO_3$ ).

A parte aérea das plantas de milho foram colhidas 42 dias após o plantio, e após 7 dias realizou-se o plantio direto da braquiária, sem o revolvimento do solo. Dois cortes da parte aérea da braquiária foram feitos em 30 e 60 d após o plantio. Tanto a parte aérea do milho quanto da braquiária foram levadas à estufa de circulação forçada de ar a 65 °C por 72 h. Em seguida foi realizada a pesagem da massa de matéria seca da parte aérea ( $mMS\_PA$ ), moagem dos materiais e, posteriormente solubilização em meio ácido (nitríco-perclórico, 3:1 v/v) e, nos extratos, determinou-se os teores de P. O conteúdo de P foi obtido pelo produto entre massa de matéria seca e teor do nutriente.

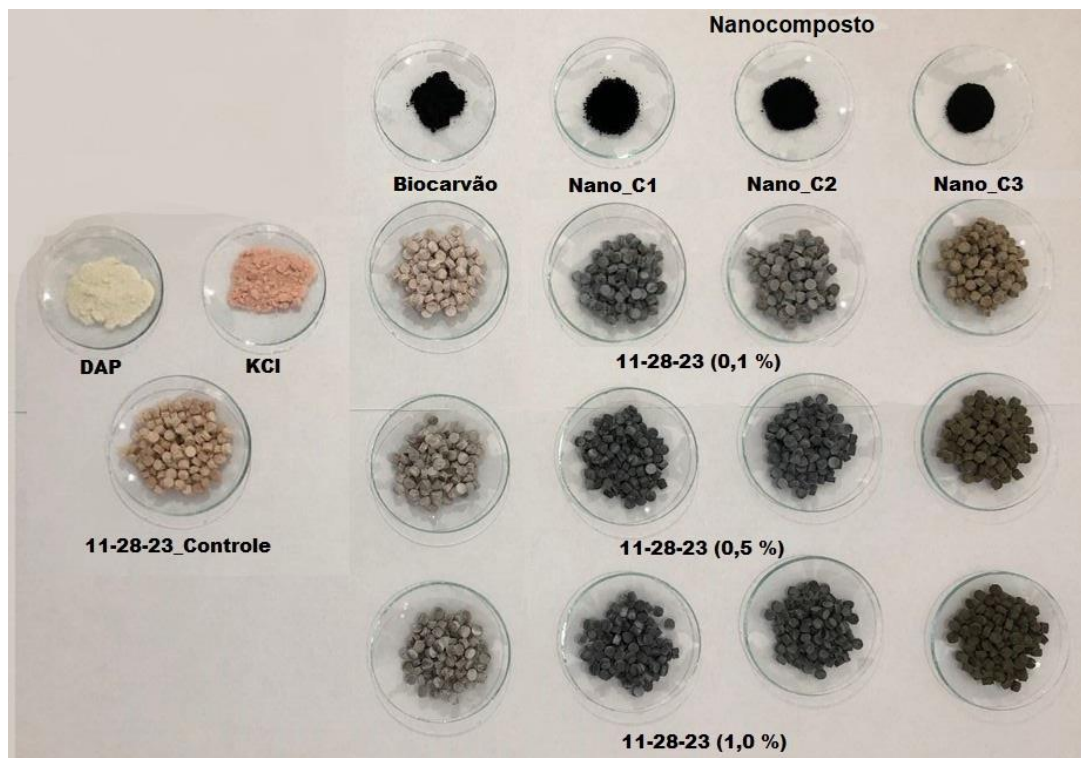
## 2.6. Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo os efeitos dos fertilizantes, dentro de cada solo, analisados pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ).

### 3 RESULTADOS

#### 3.1. Produção dos fertilizantes com Nanomateriais de Carbono

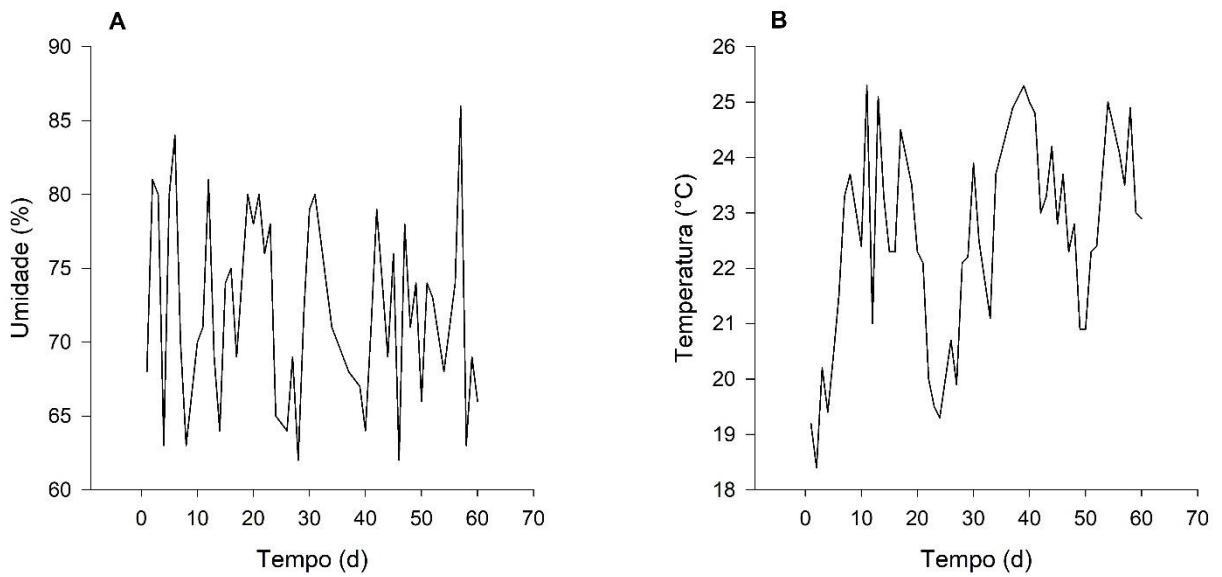
As misturas granuladas, produzidas pelo método de compactação, são apresentadas na Figura 3. A adição de pequenas quantidades do nanomaterial de C ou biocarvão (0,1, 0,5 ou 1,0%) alterou a coloração dos grânulos.



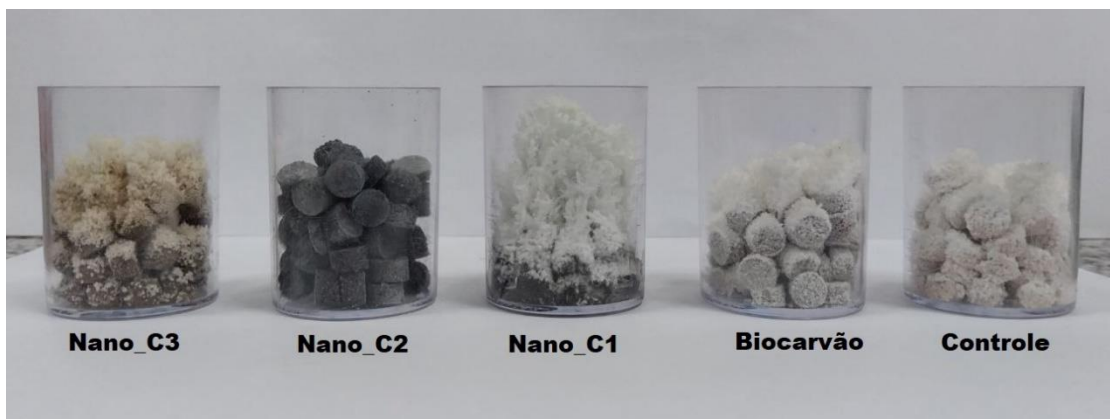
**Figura 3** - Fertilizantes NPK 11-28-23 produzidos sem e com a adição de biocarvão e nanomaterial de carbono, nas proporções de 0,1, 0,5 e 1,0% m/m.

#### 3.2. Higroscopicidade e Dureza dos grânulos

Quando os grânulos foram expostos, a mistura NPK produzida apenas por DAP + KCl (controle), apresentou rápida absorção de água, nas primeiras 24 h, na superfície dos grânulos, seguido de recristalização. Nos grânulos contendo aditivos (BC, Nano\_C1, Nano\_C3) houve a neoformação de cristais após 32 d (Figura 5). A umidade relativa do ar (UR) e temperatura ambiente ficaram em média, 72,19 % e 22,45 °C, respectivamente (Figura 4).



**Figura 4** - Valores diários de umidade e temperatura em função do tempo, do ambiente onde o experimento foi conduzido.

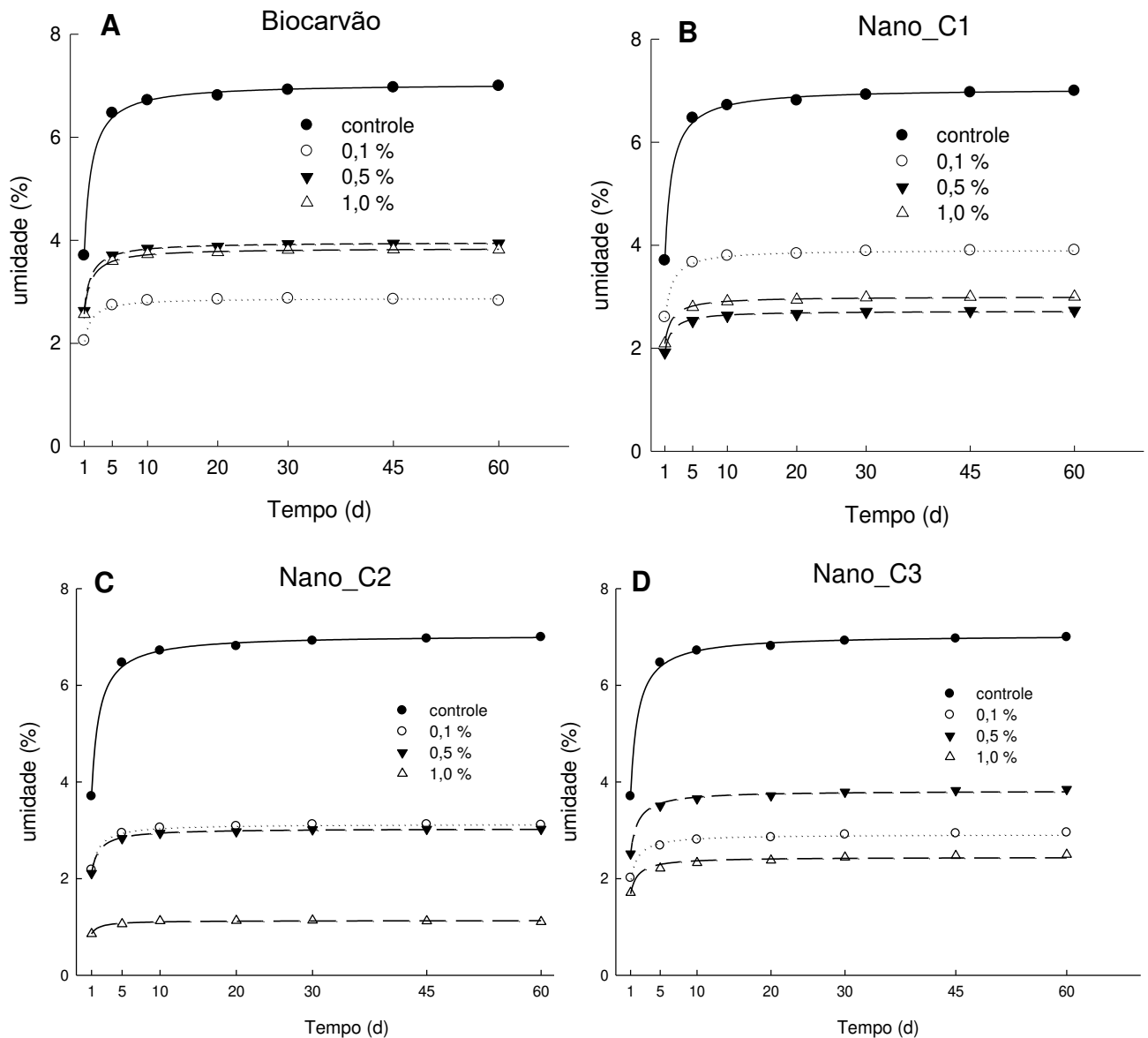


**Figura 5** - Grânulos com neoformação de cristais após 90 d em bancada.

Os resultados de absorção de umidade pelos fertilizantes 11-28-23 (controle; BC; Nano\_C1; Nano\_C2; Nano\_C3), em ambiente de umidade e nos diversos períodos são apresentados na figura 5. A umidade do fertilizante controle foi maior que os demais, atingindo 3,72% no 1º dia e permanecendo próximo de 7% até os 60 dias de avaliação. Os nanomateriais com aditivos na proporção de 1% (m/m): BC; Nano\_C1; Nano\_C3 e Nano\_C2, absorveram no 1º dia, 2,63; 2,09; 1,69 e 0,86% de umidade, respectivamente. No 1º dia o fertilizante controle já apresentava mudança em sua forma indicando instabilidade em função da absorção de água. Após 4 dias, os nanocompostos começaram a apresentar um aumento no volume dos grânulos, branqueamento, os grânulos começaram a rachar e houve mudança de cor. Após 11 dias, os

nanomateriais: controle, BC; Nano\_C1 e Nano\_C3, na proporção de 1% (m/m), apresentaram alteração da forma dos grânulos, como a cristalização ou “melamento”, ao atingirem 6,74; 3,84; 2,92 e 2,37% de umidade, respectivamente. Já o Nano\_C2 na proporção de 1% (m/m) ficou estável, ao atingir 1,13% de umidade.

A manutenção de umidades inferiores a 3% nos fertilizantes, como o observado para o Nano\_C2 (Figura 6C), proporcionou a estabilidade dos grânulos por um período mais prolongado (60 d). Os fertilizantes contendo biocarvão, com o aumento da proporção deste produto, houve aumento de a retenção de umidade pelos grânulos dificultando sua estabilização (Figura 6A).



**Figura 6** - Umidade de fertilizantes com proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão em função do tempo de armazenamento.

As equações de regressão dos resultados referentes à higroscopicidade dos fertilizantes são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Equações de regressão que relacionam a umidade (y) de fertilizantes com diferentes proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão em função do tempo de armazenamento (x).

Fertilizante	Modelo	R <sup>2</sup>
Umidade (%)		
Controle (DAP + KCl)	$y = 7,04 - \frac{3,32}{x}$	0,998
BC (0,1 %)	$y = 2,88 - \frac{0,82}{x}$	0,996
BC (0,5 %)	$y = 3,84 - \frac{1,27}{x}$	0,999
BC (1,0 %)	$y = 3,96 - \frac{1,33}{x}$	0,999
Nano_C1 (0,1 %)	$y = 3,92 - \frac{1,32}{x}$	0,999
Nano_C1 (0,5 %)	$y = 2,72 - \frac{0,81}{x}$	0,998
Nano_C1 (1,0 %)	$y = 3,00 - \frac{0,91}{x}$	0,999
Nano_C2 (0,1 %)	$y = 3,13 - \frac{0,95}{x}$	0,999
Nano_C2 (0,5 %)	$y = 3,03 - \frac{0,93}{x}$	0,999
Nano_C2 (1,0 %)	$y = 1,13 - \frac{0,27}{x}$	0,988
Nano_C3 (0,1 %)	$y = 2,92 - \frac{0,92}{x}$	0,994
Nano_C3 (0,5 %)	$y = 3,81 - \frac{1,31}{x}$	0,996
Nano_C3 (1,0 %)	$y = 2,44 - \frac{0,75}{x}$	0,982

Os valores de dureza dos fertilizantes contendo DAP + KCl (controle), biocarvão e com aditivos de NC, em diferentes proporções de C, são apresentados na Tabela 4. A dureza dos materiais produzidos foi, em geral, maior que as fontes simples KCl e DAP.

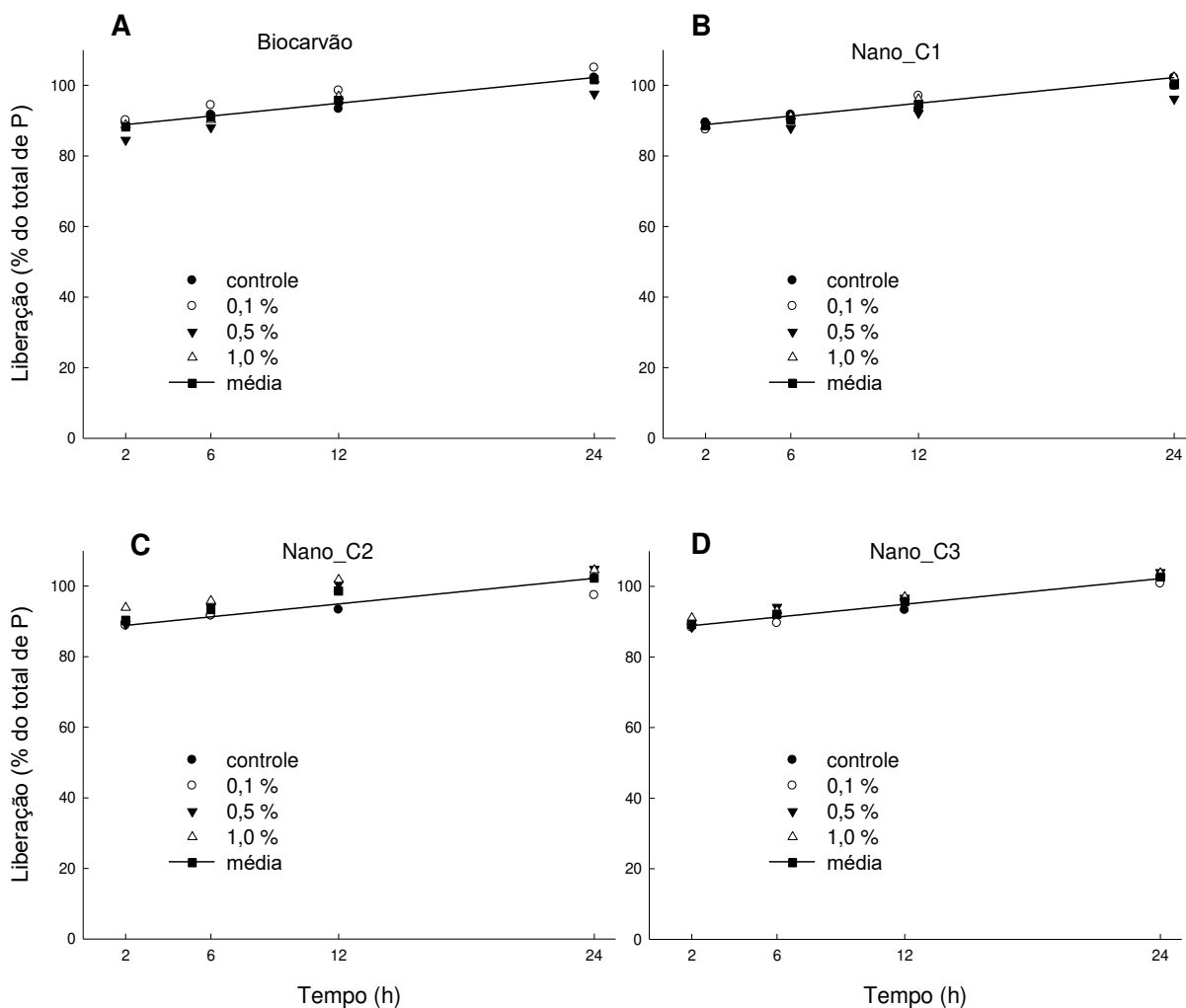
**Tabela 4** - Dureza dos fertilizantes com diferentes proporções de nanomateriais de carbono e biocarvão

Fertilizantes	Média	mínimo	máximo
	----- kgf/cm <sup>2</sup> -----		
KCl	2,51	1,80	3,36
DAP	11,29	9,87	13,32
Controle (DAP + KCl)	13,31	10,65	17,35
BC (0,1 %)	3,77	2,10	6,16
BC (0,5 %)	11,78	8,26	17,78
BC (1,0 %)	10,55	6,33	14,47
Nano_C1 (0,1 %)	21,21	15,83	32,09
Nano_C1 (0,5 %)	20,38	11,00	31,71
Nano_C1 (1,0 %)	13,56	11,17	19,07
Nano_C2 (0,1 %)	9,55	5,58	16,82
Nano_C2 (0,5 %)	15,05	11,29	17,56
Nano_C2 (1,0 %)	12,06	7,12	17,66
Nano_C3 (0,1 %)	14,07	10,12	19,65
Nano_C3 (0,5 %)	10,34	5,35	18,25
Nano_C3 (1,0 %)	18,30	10,19	28,69

DAP= fosfato diamônico; KCl= Cloreto de Potássio

### 3.3. Liberação de P dos grânulos

A cinética de liberação de P dos grânulos foi similar entre os fertilizantes, inclusive o controle, mostrando que a adição de compostos de C não alterou significativamente o padrão de liberação de P (Figura 7).



**Figura 7** – Liberação cumulativa de P dos fertilizantes com proporções de nanomaterial de carbono e biocarvão em função do tempo.

Os resultados dos coeficientes da equação referente à liberação de P são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Equação de regressão dos resultados da liberação de P dos fertilizantes com proporções de nanomaterial de carbono e biocarvão em função do tempo.

Fertilizante	equação	R <sup>2</sup>
	Liberação de P (% do total de P)	
Biocarvão	$y = 87,6 + 0,66x$	0,952
Nano_C1	$y = 89,2 + 0,68x$	0,913
Nano_C2	$y = 90,2 + 0,53x$	0,937
Nano_C3	$y = 87,2 + 0,59x$	0,951

### **3.4. Avaliação agronômica**

A produção de matéria seca e acúmulo de P foram maiores nas plantas fertilizadas em relação ao controle, sem fertilização. Os resultados de matéria seca de parte aérea, teor de P nas plantas mostram que não houve diferenças significativas entre os tratamentos com adição de nanomateriais ou biocarvão e o controle, sem adição destes. Em relação ao acúmulo de P total, observou-se menor conteúdo de P no tratamento com biocarvão, não sendo observado diferenças entre as fontes nos cultivos individuais. Em relação aos solos, observou-se maior produção de *mMS\_PA* e acúmulo de P nas plantas cultivadas no solo argiloso (Tabela 6).

**Tabela 6** – Resultados de *mMS\_PA*, teor e conteúdo do material vegetal do milho e braquiária.

Tipo de solo	Sem Fertilizantes	NPK	Biocarvão	Nano_C1	Nano_C2	Nano_C3	Média $\bar{Y}$ S	C.V.
Matéria seca de parte aérea de Milho (g/vaso)								%
ARENOSO	2,03 b	15,93 a	15,07 a	14,79 a	16,30 a	14,16 a	13,05 B	11,09
ARGILOSO	3,72 b	38,96 a	36,36 a	38,98 a	39,56 a	37,31 a	32,48 A	
Matéria seca de Braquiária (g/vaso)								
ARENOSO	0,50 b	9,22 a	8,39 a	9,16 a	9,07 a	9,03 a	7,56 B	14,79
ARGILOSO	8,73 a	11,18 a	10,33 a	10,35 a	9,95 a	10,35 a	10,15 A	
Matéria seca total de parte aérea (g/vaso)								
ARENOSO	2,53 b	25,15 a	23,46	23,95 a	25,37 a	23,19 a	20,61 B	6,19
ARGILOSO	12,45 b	50,14 a	46,69 a	49,91 a	49,51 a	47,66 a	42,63 A	
Teor de P na parte aérea de Milho (g kg <sup>-1</sup> )								
ARENOSO	0,57 b	3,34 a	2,81 a	3,38 a	3,22 a	3,46 a	2,8 A	14,99
ARGILOSO	0,69 b	2,08 a	2,05 a	2,23 a	2,17 a	2,42 a	1,98 B	
Teor de P na parte aérea de Braquiária (g kg <sup>-1</sup> )								
ARENOSO	0,70 b	1,52 a	1,53 a	1,59 a	1,44 a	1,47 a	1,37 B	11,71
ARGILOSO	0,89 b	2,08 a	2,04 a	2,33 a	1,93 a	2,30 a	1,93 A	
Conteúdo de P na parte aérea de Milho (mg vaso <sup>-1</sup> )								
ARENOSO	1,15 b	53,25 a	41,89 a	49,28 a	53,03 a	49,05 a	41,27 B	14,49
ARGILOSO	2,58 b	89,54 a	74,29 a	87,00 a	85,42 a	89,74 a	71,43 A	
Conteúdo de P na parte aérea de Braquiária (mg vaso <sup>-1</sup> )								
ARENOSO	0,35 b	13,82 a	12,52 a	14,29 a	13,19 a	12,94 a	11,18 B	13,42
ARGILOSO	7,62 b	23,13 a	20,97 a	23,27 a	19,84 a	23,82 a	19,77 A	
Conteúdo Total de P na parte aérea (mg vaso <sup>-1</sup> )								
ARENOSO	1,50 b	67,07 a	54,41 a	63,57 a	66,22 a	61,99 a	52,46 B	10,67
ARGILOSO	10,20 c	112,67 a	95,26 b	110,27 ab	105,26 ab	113,56 a	91,2 A	

A: significativo a 1% pelo teste F. letras minúsculas comparam fertilizantes, dentro de cada solo, com 5 % de probabilidade pelo teste tukey.

#### 4 DISCUSSÃO

A mistura DAP e KCl é compatível do ponto de vista químico e seria de grande interesse na agricultura brasileira, pois possibilita a produção de fórmulas concentradas de nutrientes e de menor custo, com uma logística de distribuição favorável. No entanto, a mistura pode apresentar incompatibilidade físico-química, pois a absorção excessiva de água da atmosfera, leva a dissolução e recristalização na superfície da partícula, alteração do tamanho dos grânulos, podendo levar ao empedramento, prejudicando seu armazenamento e uso no campo. Para cada fertilizante, seja simples ou em mistura, há um nível máximo de umidade relativa do ambiente, conhecida como umidade relativa crítica (UC), à qual o fertilizante pode ser exposto sem absorver água da atmosfera. A absorção de água pelos materiais testados variou em função do tempo de exposição do material, da umidade relativa (UR) e da proporção de nanocomposto de C adicionado. A mistura de DAP com KCl, por exemplo, apresenta umidade relativa crítica de 72,19%, enquanto a umidade crítica dos fertilizantes DAP e KCl são, 82,4 e 84% respectivamente (ALCARDE et al., 1992). A mistura de dois fertilizantes apresenta maior higroscopicidade que a dos elementos adicionados, o que dificulta a elaboração de misturas, exceto quando aditivos podem estabilizar essas misturas, aumentando seu tempo de armazenamento e uso como ocorreu para o Nano\_C2. A formulação 11-28-23 (1% Nano\_C2) manteve-se estável no período de avaliação (60 d) e até pelos menos 1 ano após sua produção.

A maior estabilidade da mistura 11-28-23 (1% Nano\_C2) foi devido a menor absorção de água pelos grânulos, que apresentavam umidade sempre inferior a 1,13%. Essa condição se deu a partir da adição crescente de massa do nanomaterial na matriz, evidenciando que este nanomaterial apresenta características físicas que alteram a absorção de água das misturas. O material Nano\_C2 apresenta maior densidade de partícula se comparado ao Nano\_C1, oferece melhor resistência à impactos, isso pode estar associado com a absorção de água apresentada na mistura, necessitando assim, de melhor caracterização para se obter dados mais específicos, quanto as diferenças das propriedades desse material.

Esse resultado é relevante e promissor, principalmente quando se busca formulações mais concentradas em fertilizantes com tempo maior armazenamento. Considerando que o DAP e o KCl são fontes concentradas em nutrientes, o aditivo Nano\_C2 se mostrou eficaz em estabilizar a mistura destas duas fontes, mantendo o fornecimento de nutrientes às plantas, prolongando o período de armazenamento, reduzindo perdas e favorecendo a logística de produção.

Em trabalho realizado por Kassem et al. (2021) evidenciou-se que a adição de nanocristais de celulose como revestimento em fertilizantes NPK promoveu maior dureza e

capacidade de retenção de água no solo, mostrando que o uso de nanomaterial podem ter efeito positivo quando adicionados a fontes minerais.

As misturas aditivadas com os nanocompostos apontam que o método de compactação foi eficiente. Embora a mistura das matérias primas tenha permitido obter formulações homogêneas, durante o processo de compactação pode ter havido diferença de densidade de material o que explicaria a amplitude dos valores dentro do mesmo tratamento. Através das misturas dos materiais feitas pelo método de compactação foi possível obter grânulos com dureza elevada, o que é importante quando relacionado à transporte e distribuição no campo, os resultados mostram a possibilidade de produzir fertilizantes com dureza desejável.

A avaliação da liberação de P mostra que a adição de nanocompostos de carbono não altera o padrão de liberação, sendo, portanto, fertilizantes de rápida liberação.

As misturas com adição de nanocomposto Nano\_C1, Nano\_C2 e Nano\_C3, na proporção de 0,5% (m/m) não alteraram a eficiência agrônômica dos fertilizantes, em comparação a mistura (DAP + KCl), mostrando não haver, a princípio, efeitos negativos dos nanomateriais na absorção de nutrientes e crescimento vegetal. Porém, observou-se uma redução na disponibilidade de nutrientes no tratamento com adição de biocarvão, quando comparado ao controle, uma vez que, o conteúdo total da parte aérea foi menor quando se usou o aditivo para o solo argiloso, enquanto no solo arenoso não houve diferença significativa. Todavia, essa diferença não foi suficiente para alterar o teor de nutrientes e crescimento vegetal.

Trabalho realizado por Raliya et al., (2015), mostra respostas positivas quanto ao uso de nanocomposto, onde, independentemente do tipo de nanopartícula, uma concentração de 250 mg kg<sup>-1</sup> de nanocomposto de TiO<sub>2</sub> e ZnO promoveu a maior altura de planta, comprimento de raiz e biomassa. Pallavi et al., (2016) mostram que o efeito das nanopartículas de prata (NPs Ag) varia de uma espécie de planta para outra; no trigo, por exemplo, não apresentou nenhum efeito significativo nos parâmetros de crescimento, com exceção da massa fresca da raiz e comprimento da raiz, que apresentou resposta negativa no tratamento de 75 ppm. Porém, os nanocomposto de prata agiram positivamente no crescimento de feijão-caupi (*Vigna sinensis*) e mostarda (*Brassica juncea*).

Alguns pesquisadores estudaram o impacto dos nanocomposto com metais na biota do solo. Fajardo et al., (2014) relataram que os nanocomposto de prata (NPs Ag) causaram efeitos bactericidas e alterações morfológicas em células de duas bactérias do solo, *Bacillus cereus* e *Pseudomonas stutzeri*, porém nanocomposto com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não mostraram toxicidade significativa em nenhuma dose ou tempo testado. Os efeitos de nanocomposto de Ag na comunidade

microbiana do solo são significativamente influenciados por fatores como funcionalização, concentração, tempo de exposição e textura do solo (GRÜN et al., [s.d.]).

Dessa forma, há perspectivas para produção de novas formulações multinutrientes com adição de nanocomposto de carbono mais estáveis permitindo extensão do tempo de armazenamento e uso, beneficiando empresas e ao agricultor.

## **5 CONCLUSÃO**

A produção de formulações a base de DAP e KCl, concentradas e estáveis por longo período pode ser feita com a adição de 1,0% (m/m) do Nano\_C2 na matriz mineral.

A adição dos nanomateriais de carbono não altera o padrão de liberação de nutrientes do grânulo e não apresenta efeitos negativos na absorção de nutrientes ou crescimento das plantas.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-AZIZ, H. M. M. et al. Waste-derived npk nanofertilizer enhances growth and productivity of capsicum annum l. **Plants**, v. 10, n. 6, 1 jun. 2021.
- ALCARDE, J. C. et al. Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos. **Scientia Agricola**, v. 49, n. spe, p. 137–144, 1992.
- BORSARI, F. **Fertilizantes inteligentes: As novas tecnologias permitem o consumo dos nutrientes pelas plantas de forma gradativa, lenta e controlada**. [s.l.: s.n.].
- DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. **Nanofertilizers: New Products for the Industry?** **Journal of Agricultural and Food Chemistry**American Chemical Society, , 5 jul. 2018.
- ELEMIKE, E. E. et al. **The role of nanotechnology in the fortification of plant nutrients and improvement of crop production**. **Applied Sciences (Switzerland)**MDPI AG, , 1 fev. 2019.
- FAJARDO, C. et al. Impact of Ag and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on soil organisms: In vitro and soil experiments. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 254–261, 1 mar. 2014.
- GRÜN, A.-L. et al. Impact of silver nanoparticles (AgNP) on soil microbial community depending on functionalization, concentration, exposure time, and soil texture. [s.d.].
- KASSEM, I. et al. Cellulose nanocrystals-filled poly (vinyl alcohol) nanocomposites as waterborne coating materials of NPK fertilizer with slow release and water retention properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 189, p. 1029–1042, 31 out. 2021.
- LEMOS, L. B. **Milho: a utilização de produtos com liberação controlada e fertilizantes organominerais tem aumentado significante, reduzindo perdas e melhorando o solo**. São Paulo: [s.n.].
- PALLAVI et al. Impact assessment of silver nanoparticles on plant growth and soil bacterial diversity. **3 Biotech**, v. 6, n. 2, 1 dez. 2016.
- RALIYA, R. et al. Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant. **Metalomics**, v. 7, n. 12, p. 1584–1594, 1 dez. 2015.
- SALEEM, I. et al. Potassium ferrite nanoparticles on DAP to formulate slow release fertilizer with auxiliary nutrients. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 215, 1 jun. 2021.