

**VICTOR GUSTAVO SOARES RIBEIRO**

**NANOMATERIAIS DE CARBONO EM FORMULAÇÃO NPK COM ENXOFRE**

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: Juscimar da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

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

T

R484n  
2022

Ribeiro, Victor Gustavo Soares, 1997-  
Nanomateriais de carbono em formulação NPK com  
enxofre / Victor Gustavo Soares Ribeiro. – Viçosa, MG, 2022.  
1 dissertação eletrônica (33 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Orientador: Edson Marcio Mattiello.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Solos, 2022.

Referências bibliográficas: f. 27-30.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.754>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Adubos e fertilizantes. 2. Fertilizantes NPK. 3. Materiais  
nanoestruturados. 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


**VICTOR GUSTAVO SOARES RIBEIRO**

**NANOMATERIAIS DE CARBONO EM FORMULAÇÃO NPK COM ENXOFRE**

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: 14 de dezembro de 2022

Assentimento:

Documento assinado digitalmente  
 VICTOR GUSTAVO SOARES RIBEIRO  
Data: 04/07/2023 06:11:22-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Victor Gustavo Soares Ribeiro**  
Autor

Documento assinado digitalmente  
 EDSON MARCIO MATTIELLO  
Data: 03/07/2023 23:04:50-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Edson Marcio Mattiello**  
Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus e a Nossa Senhora de Aparecida por me concederem a vida e por guiarem meu caminho;

Aos meus pais Gerson Soares e Elaine Imaculada, aos meus irmãos Gerson Otávio e Giovana Gabriela, o meu MUITO OBRIGADO por todo Amor, Apoio e Companheirismo. Gostaria de dizer ainda, que sem vocês não teria chegado até aqui. Minha eterna gratidão;

A minha namorada Lara Lúcia Gonçalves pelo Amor e Cumplicidade durante mais essa etapa. Obrigado por existir na minha vida. Minha eterna gratidão a você e a toda sua família;

Ao meu orientador e professor Edson Marcio Mattiello por todos os conselhos e ensinamentos. Você é para mim exemplo de profissional, e sobretudo de ser humano;

Aos amigos e colegas do Gefert, em especial, Rodrigo Lima, Bernardo Amorim, Hilda Cunha e Ranyer Lucas pela amizade e auxílio durante a condução da pesquisa;

Ao meu professor Carlos Henrique Eiterer de Souza pelas orientações, amizade, e por abrir as portas do Laboratório CeFert – UNIPAM para que pudesse conduzir a minha pesquisa. Muito obrigado;

Aos amigos do Laboratório CeFert – UNIPAM por terem me recebido de braços abertos. Obrigado pela amizade, pelo companheirismo e acima de tudo muito obrigado por me tornarem uma pessoa melhor. Essa conquista também é de vocês!

Ao Juscimar da Silva pela coorientação e ajuda na condução da pesquisa;

Aos membros da banca avaliadora Juscimar da Silva, Leonardus Vergütz, Carlos Henrique, Wedisson Santos e Fernanda Schulthais por aceitarem o convite e pelas contribuições no trabalho;

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

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Provérbios

**<sup>1</sup> O homem faz seus projetos, mas a resposta vem de Deus.**

<sup>2</sup> A pessoa pode achar que sua conduta é certa, mas é Javé quem examina as consciências.

**<sup>3</sup> Confie a Deus o que você faz, e seus projetos se realizarão.**

<sup>4</sup> Deus faz tudo para uma finalidade, até mesmo o injusto para o dia da desgraça.

**<sup>5</sup> Deus detesta o orgulhoso, que certamente não ficará sem castigo.**

<sup>6</sup> Com amor e fidelidade apaga-se a culpa, e com o temor de Deus se evita o mal.

<sup>7</sup> Quando aprova a conduta de alguém, Deus o reconcilia até mesmo com os inimigos.

<sup>8</sup> Mais vale pouco com justiça, do que muitos ganhos violando o direito.

**<sup>9</sup> O homem planeja o seu caminho, mas é Deus quem lhe dirige os passos.**

<sup>10</sup> Há um oráculo nos lábios do Rei, e sua boca não erra na sentença.

**<sup>11</sup> Os pratos da balança justa são de Deus, e todos os pesos são obra sua.**

<sup>12</sup> Os reis detestam a prática do mal, porque é na justiça que o trono se firma.

**<sup>13</sup> O rei aprova os lábios sinceros e ama a quem fala com retidão.**

<sup>14</sup> A ira do rei é arauto de morte, mas o homem sensato consegue aplacá-la.

<sup>15</sup> No rosto sereno do rei está a vida, e seu favor é nuvem que traz chuva.

**<sup>16</sup> Mais vale adquirir sabedoria do que ouro, e é melhor adquirir discernimento do que prata.**

<sup>17</sup> O caminho dos homens retos consiste em evitar o mal, e quem vigia o próprio caminho conserva a vida.

**<sup>18</sup> Antes da ruína vem o orgulho, e antes da queda a presunção.**

<sup>19</sup> É melhor ser humilde com os pobres, do que repartir despojos com os soberbos.

<sup>20</sup> Quem mede as palavras tem sucesso, e quem confia em Javé é feliz.

**<sup>21</sup> Quem tem mente sábia será chamado inteligente, e falar com suavidade convence muito mais.**

**<sup>22</sup> A sensatez é fonte de vida para quem a possui, mas a estupidez é a escola dos tolos.**

<sup>23</sup> O sábio de mente possui boca discreta, e seus lábios convencem muito mais.

**<sup>24</sup> As palavras gentis são favo de mel: doce na garganta e saudável para o corpo.**

**<sup>32</sup> Paciência vale mais que valentia, e dominar a si mesmo vale mais que conquistar uma cidade.**

## RESUMO

RIBEIRO, Victor Gustavo Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2022. **Nanomateriais de carbono em formulação NPK com enxofre**. Orientador: Edson Marcio Mattiello. Coorientador: Juscimar da Silva.

A utilização de nanomateriais de carbono (NC) é recente na agricultura, porém, vem se mostrando uma tecnologia muito promissora no sentido de promover melhoria na eficiência de uso dos fertilizantes e estabilidade de misturas. Neste trabalho objetivou-se avaliar o uso de NC em formulações NPK com enxofre (S), visando a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas, e índice de eficiência agrônômica relativa (iEAR) na sucessão de culturas (milho e milheto). As formulações NPK com S foram preparadas com a mistura homogênea de DAP e KCl com as fontes de S Poly4<sup>®</sup>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> + S<sup>0</sup> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, onde DAP e KCl quando somados equivalem a 75% e as fontes de S a 25% da formulação (massa massa<sup>-1</sup>). Os NC (Inerte, CBx e Arbolina) foram adicionados na proporção de 0,5 % massa massa<sup>-1</sup>. As caracterizações de dureza e higroscopicidade dos grânulos dos fertilizantes foram avaliadas em laboratório. Para avaliar o iEAR e efeito residual dos fertilizantes foi realizado um experimento em casa de vegetação, com cultivo sucessivo milho-milheto. Um solo com baixa disponibilidade de S foi coletado na camada de 0-20 cm. Amostras de 7 dm<sup>3</sup> de solo foram acondicionadas em sacos plásticos e incubadas com CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> (proporção 3:1), por 30 dias. A calagem foi feita pelo método da neutralização do Al<sup>3+</sup> e elevação dos teores de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Após o período de incubação, as amostras foram secas e colocadas em vasos plástico do tipo jardineira com capacidade de 8,45 dm<sup>3</sup>. O experimento foi montado em esquema fatorial 4 x 3 + 1, sendo quatro fontes de enxofre (Poly4<sup>®</sup>, CaSO<sub>4</sub>, S<sup>0</sup> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), três NC (aditivos) (Inerte, Carbon Black x (CBx) e Arbolina) e um tratamento controle, sem aplicação de S. O delineamento foi em blocos casualizados com quatro repetições. Os fertilizantes foram aplicados em sulco de plantio, utilizando uma dose de referência de P de 43 kg ha<sup>-1</sup>. Foi feita a semeadura de nove sementes do milho vaso<sup>-1</sup>, e, após a germinação, manteve-se cinco plantas. As plantas foram cultivadas por 35 dias após germinação e então cortadas e secas em estufa de circulação de ar forçada à 65°C. Na sequência foi semeado o milheto, utilizando 20 sementes vaso<sup>-1</sup>, e após a emergência, mantidas 10 plantas. As plantas de milheto foram cultivadas por dois ciclos

sucessivos, com intervalo de 30 dias entre eles. As plantas de milho foram secas em estufa de circulação de ar forçada à 65°C. As amostras de plantas foram pesadas para quantificar a massa de matéria seca de parte aérea e moídas para determinação do teor foliar de S. O teor de S foi determinado pelo método Turbidimétrico, após digestão seca e diluição em HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Conteúdo, taxa de recuperação de S e o iREA foram obtidos a partir do teor de S e mMSPA das plantas de milho e milho. Os resultados foram submetidos a análise de variância, e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. As fontes de S adicionadas ao NPK foram igualmente eficientes para suprir esse nutriente para as plantas de milho e milho, mostrando além disso, o efeito não deletério dos nanomateriais de C nas mesmas. A dureza dos grânulos das misturas de DAP e KCl com as fontes de S foram altas e adequadas para garantir sua qualidade física ( $\bar{x}$  5,8 kgf cm<sup>-2</sup>). A adição dos nanomateriais de C promoveu melhora significativa na dureza dos grânulos, porém, não propiciou melhora na higroscopicidade e a estabilidade da mistura se deu, em geral, até 20 dias após seu preparo. Os resultados obtidos a partir da utilização de CaSO<sub>4</sub> mostraram o quão promissora essa fonte é para a produção de misturas granuladas multinutrientes (NPK + S), se tornando ainda mais interessante se for considerada a oferta do produto no mercado e seu baixo preço aquisição.

Palavras-chave: Dureza. Estabilidade de formulação. Fertilizantes multinutrientes. Higroscopicidade.

## ABSTRACT

RIBEIRO, Victor Gustavo Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2022. **Carbon nanomaterials in NPK fertilizers with sulfur**. Adviser: Edson Marcio Mattiello. Co-adviser: Juscimar da Silva.

The use of carbon nanomaterials (CN) is recent in agriculture, however, it has shown to be a very promising technology to promote improvement in the efficiency of fertilizer use and mixture stability. The objective of this study was to evaluate the use of CN in NPK formulations with sulfur (S), aiming the improvement of its physical, physicochemical properties, and relative agronomic efficiency index (RAEi) in succession crops (corn and millet). The NPK formulations with S were prepared with the homogeneous mixture of DAP and KCl with the S sources Poly4<sup>®</sup>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> + S<sup>0</sup> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, where DAP and KCl when added equal 75% and the S sources 25% of the formulation (mass mass<sup>-1</sup>). The CN's (Inert, CBx and Arbolina) were added in the proportion of 0.5 % mass mass<sup>-1</sup>. Characterizations of hardness and hygroscopicity of the fertilizer granules were evaluated in the laboratory. To evaluate the RAEi and residual effect of the fertilizers, a greenhouse experiment was conducted with successive maize-millet cultivation. A soil with low S availability was collected in the 0-20 cm layer. Samples of 7 dm<sup>3</sup> of soil were packed in plastic bags and incubated with CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub> (3:1 ratio) for 30 days. Liming was done by the method of neutralization of Al<sup>3+</sup> and elevation of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> contents. After the incubation period, the samples were dried and placed in 8,45 dm<sup>3</sup> plastic pots. The experiment was set up in a 4 x 3 + 1 factorial scheme, with four S sources (Poly4<sup>®</sup>, CaSO<sub>4</sub>, S<sub>0</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), three NC (additives) (Inert, Carbon Black x (CBx) and Arbolina) and a control treatment, without S application. The design was randomized block design with four repetitions. Fertilizers were applied in the planting furrow, using a reference dose of P of 43 kg ha<sup>-1</sup>. Nine corn seeds were sown vase<sup>-1</sup> and, after germination, five plants were maintained. The plants were grown for 35 days after germination and then cut and dried in a forced air circulation oven at 65 °C. Next, the millet was sown, using 20 seeds vase<sup>-1</sup>, and after emergence, 10 plants were kept. The millet plants were grown for two successive cycles, with a 30 day interval between them. The millet plants were dried in a forced air circulation oven at 65 °C. The plant samples were weighed to quantify the dry matter mass of the aerial part (mMMAp) and milled to determine the

foliar S content. The S content was determined by the Turbidimetric method, after dry digestion and dilution in  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Content S, S recovery rate and RAEi were obtained from the S content and mMMAP of corn and millet plants. The results were submitted to analysis of variance, and the means were compared by Tukey's test at 0.05 significance level. The sources of S added to NPK were equally efficient in supplying this nutrient to corn and millet plants, further showing the non deleterious effect of CN's on them. The granule hardness of the mixtures of DAP and KCl with the S sources were high and adequate to ensure their physical quality ( $5.8 \text{ kgf cm}^{-2}$ ). The addition of CN's promoted significant improvement in the hardness of the granules ( $8.54 \text{ kgf cm}^{-2}$ ), however, it did not provide improvement in the hygroscopicity and the stability of the mixture was, in general, until 20 days after its preparation. The results obtained from the use of  $\text{CaSO}_4$  showed how promising this source is for the production of granulated multinutrient mixtures (NPK + S), becoming even more interesting if the supply of the product in the market and its low purchase price are considered.

Keywords: Hardness. Multi-nutrient fertilizers. Formulation Stability. Hygroscopicity.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Descrição dos fertilizantes formulados (NPK + S) sintetizados com aditivos (massa massa <sup>-1</sup> ).....	14
<b>Tabela 2</b> - Características físicas e químicas do Latossolos Vermelho Distrófico da camada 0 – 20 cm.....	16
<b>Tabela 3</b> - Dureza dos fertilizantes (NPK + S) sintetizados com aditivos.....	20
<b>Tabela 4</b> - Equações de regressão da umidade de fertilizantes (NPK + S) com aditivos. ....	21
<b>Tabela 5</b> - Massa de matéria seca de parte aérea (mMSPA), matéria seca total (tmMSPA) e teor de enxofre de plantas de milho e milheto (dois cultivos). ....	23
<b>Tabela 6</b> – Conteúdo de enxofre e índice de eficiência agrônômica relativa (iREA) de milho e milheto (dois cultivos). ....	24
<b>Tabela 7</b> - Conteúdo de nitrogênio, fósforo e potássio de milho e milheto (dois cultivos). ....	30
<b>Tabela 8</b> - Taxa de recuperação de nitrogênio, fósforo e potássio de milho e milheto (dois cultivos). ....	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Ilustração das etapas da produção dos fertilizantes (NPK + S) e nanomateriais pelo método de compactação. ....	14
<b>Figura 2</b> - “Mini-bags” contendo amostras de fertilizantes para avaliação de higroscopicidade. ....	15
<b>Figura 3</b> - Esquematização do vaso do tipo jardineira e da aplicação dos fertilizantes e sementes. Adaptado de Ribeiro (2019). ....	17
<b>Figura 4</b> - Temperatura e umidade relativa do ar do período de condução do experimento em casa de vegetação. ....	18
<b>Figura 5</b> - Umidade dos fertilizantes (NPK + S) sintetizados com os aditivos Inerte (A), Carbon Black x (B) e Arbolina (C); condições ambientais (D). ....	21
<b>Figura 6</b> – Plantas de milho (A e B) e milheto (C e D) separadas por fontes de enxofre e nanomateriais de carbono. ....	32
<b>Figura 7</b> - Análise de higroscopicidade dos fertilizantes. Fertilizantes dispostos nas placas de petri a esquerda mostra os grânulos antes da deterioração e da direita após sofrer este processo. ....	32

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
2.1. Fertilizantes NPK com S e aditivos .....	13
2.2. Estabilidade física e físico-química dos fertilizantes .....	15
2.3 Avaliação agronômica dos fertilizantes .....	15
2.4. Análise estatística .....	19
4. RESULTADOS .....	20
4.1. Estabilidade física dos grânulos de fertilizantes.....	20
4.1. Estabilidade físico-química dos grânulos de fertilizantes .....	20
4.2. Performance agronômica dos fertilizantes .....	22
5. DISCUSSÃO .....	25
6. CONCLUSÕES .....	26
APÊNDICE A – Notas .....	30

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil desempenha função muito importante na alimentação da população mundial, em contrapartida, possui solos naturalmente pobres em nutrientes, fazendo com que a utilização de fertilizantes para o fornecimento destes seja necessária. O Brasil é altamente dependente da importação de fertilizantes - 80% dos fertilizantes utilizados – o que deixa a agricultura a mercê de intempéries globais. A utilização demasiada de fertilizantes contendo apenas nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) associado a subdoses e extração elevada de nutrientes pelas plantas vem promovendo empobrecimento de nutrientes do solo, dentre eles o enxofre (S). O enxofre (S) é um elemento essencial para as plantas, responsável pela síntese de aminoácidos e enzimas importantes no processo metabólico e fotossintético das plantas (Kertesz et al., 2007; Havlin et al., 2005). O S é absorvido pelas raízes via fluxo de massa e seu movimento dentro da planta é predominantemente na direção acrópeta, dessa forma, a maneira mais eficaz de se fornecer o S para plantas é via solo. Dentre as principais fontes de S estão sulfatos e o gesso agrícola (fosfogesso), que dentre as demais é a de melhor custo/benefício.

A utilização de nanomateriais de carbono (NC) é recente em vários campos, em especial na agricultura, contudo, é uma tecnologia muito promissora no sentido de elevar as produtividades atuais das culturas (Zulfiqar *et al.*, 2019; Achari e Kowshik, 2018). Li *et al.* (2020) afirmaram que, além da melhoria na eficiência dos fertilizantes, os NC atuam no crescimento e desenvolvimento de plantas, fotossíntese, assimilação de nutrientes, tolerância contra estresses bióticos e abióticos, conferindo a este material características bioestimulantes (Kauffman *et al.*, 2007; Du Jardin, 2015). Além disso, os NC's são capazes de aprimorar a produção de fertilizantes formulados (multinutrientes) por meio da melhoria da solubilidade, estabilidade (física e química) e controle de liberação de nutrientes (Tsuji 2001; Boehm *et al.* 2003; Green e Beestman 2007; Torney *et al.* 2007).

Por definição, NC devem ter partículas com dimensões entre 1 a 100 nm, conferindo a ele elevada superfície específica e capacidade de sorção (Solanki *et al.*, 2015; Abdel-Aziz *et al.*, 2021). Os NC podem ser divididos em categorias, como, carbon dots (CD's), nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno (Khan *et al.*, 2019). Dentre os NC's se destacam o Arbolina e o Carbon Black (negro de fumo). A Arbolina apresenta tamanho de partícula inferior a 10 nm, é sintetizada a partir de qualquer material orgânico/fonte de carbono (matéria prima renovável).

O Carbon Black (CBx) possui estrutura formada por agregados, estes formados por pequenas esferas nomeadas de partículas primárias, que por sua vez são formadas por pilhas de folhas de grafeno. Os agregados possuem tamanho de 30-60 nm e superfície específica elevada,  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Schaeffer *et al.*, 1953; Mark *et al.*, 2003; Shao, 2006; Wikander, 2006). A síntese desse material é feita a partir da combustão incompleta de derivados de gás natural e petróleo e/ou de compostos orgânicos, como por exemplo, hidrocarbonetos (Marinho, 2005; Mark *et al.*, 2003). Este produto pode ser sintetizado pelos processos denominados *furnace black process* e *thermal black process*, sendo o primeiro o mais utilizado (ICBA, 2010). Em escala global, o CBx é utilizado na produção de pneus, derivados de borracha (correias automotivas e mangueiras) e pigmentos em geral (tintas e aditivos plásticos) (Relatório Ambiental Preliminar Cabot, 2005). Contudo, raros são os trabalhos da literatura com a utilização do CBx em fertilizantes.

Neste trabalho, objetivou-se avaliar o uso de nanomaterias de carbono em formulações NPK com enxofre, visando a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas, e eficiência agrônômica relativa na sucessão de culturas (milho e milheto).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Fertilizantes NPK com S e aditivos

As formulações NPK 9-24-15 ou 14-24-15 com S foram preparadas a partir da mistura homogênea de DAP (18 % N e 48 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), KCl (58 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ), Poly4<sup>®</sup> (19% de S),  $\text{CaSO}_4$  (18% S),  $\text{CaSO}_4 + \text{S}^0$  (18 e 90% de S) e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (24% de S) (Tabela 1). Os NC (Inerte (areia), CBx e Arbolina) foram adicionados na proporção de 0,5 % massa massa<sup>-1</sup>.

**Tabela 1** - Descrição dos fertilizantes formulados (NPK + S) sintetizados com aditivos (massa massa<sup>-1</sup>).

Fórmulas NPK+S	DAP	KCl	Poly4®	CaSO <sub>4</sub>	S <sup>0</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Inerte	CBx	Arbolina
%									
9-24-18 + 5	50	25	24,5					0,5	
9-24-15 + 5	50	25		24,5				0,5	
9-24-15 + 6	50	25		21	3,5			0,5	
14-24-15 + 6	50	25				24,5		0,5	
9-24-18 + 5	50	25	24,5						0,5
9-24-15 + 5	50	25		24,5					0,5
9-24-15 + 6	50	25		21	3,5				0,5
14-24-15 + 6	50	25				24,5			0,5
9-24-18 + 5	50	25	24,5						0,5
9-24-15 + 5	50	25		24,5					0,5
9-24-15 + 6	50	25		21	3,5				0,5
14-24-15 + 6	50	25				24,5			0,5

Os fertilizantes foram previamente secos em estufa à 65 °C durante 24 horas, moídos (moinho modelo 630/1), peneirados (malha de 425 µm), homogeneizados (Tabela 1) e a eles adicionada solução de goma arábica (5 %) até obter-se uma massa homogênea. Esta foi espalhada sobre placa de compactação de aço inox (furos de 3,0 mm de altura e 4,5 mm de diâmetro) aplicando pressão manual. Uma pistola aquecedora foi usada para facilitar a retirada das pastilhas (Figura 1). Os fertilizantes granulados foram secos em estufa à 65 °C por 24 h.



**Figura 1** – Ilustração das etapas da produção dos fertilizantes (NPK + S) e nanomateriais pelo método de compactação.

## 2.2. Estabilidade física e físico-química dos fertilizantes

A análise dureza foi realizada com a utilização de um durômetro digital portátil (modelo 298 DGP / Ethik Technology), usando 16 grânulos por tratamento.

Para a avaliação da higroscopicidade dos fertilizantes, representativas de cada formulação foram pesadas, acondicionadas em “mini-bags” de 10 x 10 cm, na proporção de 5,5 g bag<sup>-1</sup>, confeccionados em nylon (Figura 2). Os “mini-bags” foram colocados em bandejas sob bancada de laboratório, onde a umidade relativa do ar (UR) e temperatura foram medidas e anotadas diariamente. Nos tempos 1, 5, 10, 15 e 20 dias os “mini-bags” foram pesados em balança analítica de precisão para quantificar a quantidade de água absorvida (g) e, na sequência, foi realizada a conversão para umidade (%).



**Figura 2** - “Mini-bags” contendo amostras de fertilizantes para avaliação de higroscopicidade.

## 2.3 Avaliação agronômica dos fertilizantes

Para avaliar a eficiência agronômica e efeito residual dos fertilizantes NPK com S e nanomateriais de C foi realizado um experimento em casa de vegetação, com cultivo sucessivo milho-milheto. Um solo com baixa disponibilidade de S foi coletado na camada de 0-20 cm, no Campus II do Centro Universitário de Patos de Minas - UNIPAM (Latitude: -18.61244869121658; Longitude: -46.487412785178925). O solo

foi classificado como Latossolo Vermelho Distrófico. Após a coleta, o solo foi seco ao ar e peneirado em malha de 2.0 mm para análises químicas e físicas e de 4.0 mm para o experimento em casa de vegetação. O solo apresentou as seguintes características físicas e químicas (Tabela 2).

**Tabela 2** - Características físicas e químicas do Latossolos Vermelho Distrófico da camada 0 – 20 cm.

<b>Características</b>	
Areia (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	129
Silte (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	276
Argila (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	595
Densidade do solo (kg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	1,13
pH <sub>H2O</sub> <sup>(3)</sup>	6,01
COT (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	1,22
MOS (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>(4)</sup>	2,11
P-Remanescente (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>(5)</sup>	2,23
P-Mehlich <sup>1</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	4,68
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	156
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(7)</sup>	1,45
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(7)</sup>	0,73
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(7)</sup>	0,04
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>(8)</sup>	3,1
Soma de bases (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,58
t (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,62
T (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	5,68
V (%)	45,44
m (%)	1,53
B (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	0,05
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	20,5
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	107,3
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	76,2
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(6)</sup>	2,4
S (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>(9)</sup>	3,62

(1) Análise granulométrica pelo método da pipeta; (2) Densidade do solo pelo método da proveta; (3) Relação solo-água 1:2,5; (4) Método Walkley-Black; (5) Solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo 60 mg L<sup>-1</sup> de P; (6) Mehlich<sup>1</sup>: HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>; (7) Solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; (8) Solução de C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>4</sub> a pH 7; (9) Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O em ácido acético.

O cálculo da calagem foi realizado de acordo com o método da neutralização do  $\text{Al}^{3+}$  e elevação dos teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (Ribeiro *et al.*, 1999). Amostras de  $7 \text{ dm}^3$  de solo foram acondicionadas em sacos plásticos junto a  $5,5 \text{ g}$  de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  (proporção 3:1) e feito a incubação por 30 dias, mantendo umidade do solo a 70 % da capacidade de campo (CC). Após esse período, as amostras de solo foram secas e colocadas em vasos plásticos do tipo jardineira ( $8,45 \text{ dm}^3$ ).

Foi utilizado o esquema fatorial  $4 \times 3 + 1$ , sendo quatro fontes de enxofre no NPK (Poly4<sup>®</sup>,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{S}^0$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), três nanomateriais (aditivos) (Inerte (areia), Carbon Black x (CBx) e Arbolina) e um tratamento controle, sem aplicação de enxofre. O delineamento foi em blocos casualizados (DBC) com quatro repetições.

Uma dose de referência de P e S foi utilizada, correspondendo a  $43 \text{ kg ha}^{-1}$  de P e  $\cong 23 \text{ kg ha}^{-1}$  de S, assumindo um espaçamento de  $0,50 \text{ m}$  entre linhas. Os fertilizantes foram aplicados via sulco ( $20,8 \text{ g do fertilizante m}^{-1}$ ) e a semeadura feita com sementes de milho K9105 VIP3 (Figura 3). Após a germinação manteve-se cinco plantas  $\text{vaso}^{-1}$  e a umidade do solo mantida em 70 % da CC.



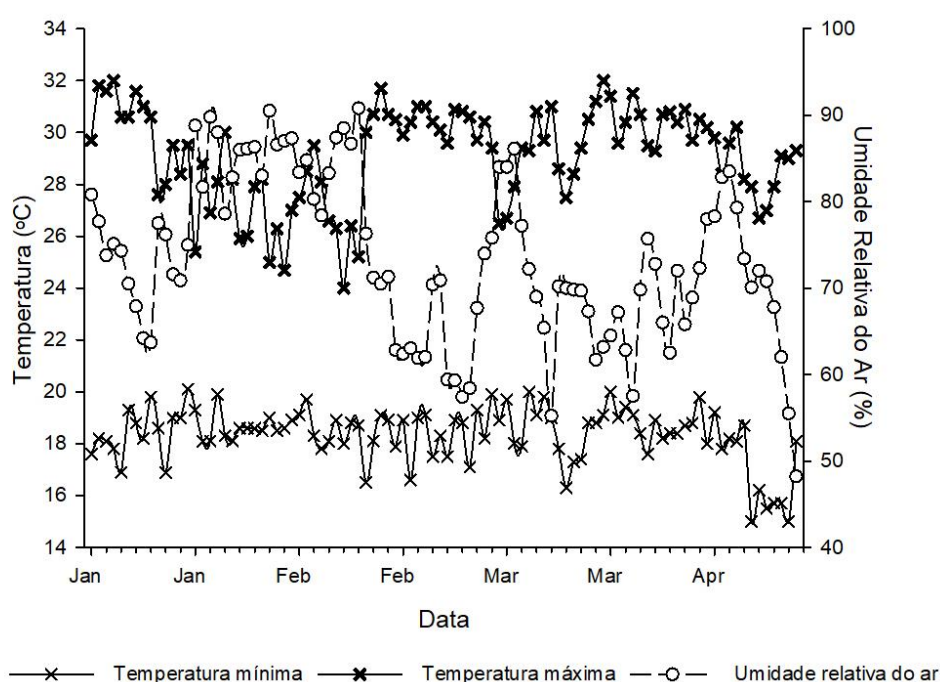
**Figura 3** - Esquemática do vaso do tipo jardineira e da aplicação dos fertilizantes e sementes. Adaptado de Ribeiro (2019).

Adubações basais com N e micronutrientes foram feitas via solução nutritiva aos 10 e 17 dias após a emergência das plantas, totalizando  $100 \text{ mg dm}^{-3}$  de N (Ureia) e  $3,00$ ,  $0,81$ ,  $1,55$ ,  $3,66$  e  $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$  de Zn, B, Cu, Mn e Mo, respectivamente. As fontes de micronutrientes foram  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

As plantas foram cultivadas por 35 dias após germinação e então cordadas a  $2 \text{ cm}$  do solo, acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de circulação de

ar forçada à 65 °C. Em sequência foi semeado o milho (BRS 1501) (3 cm de profundidade), e após a emergência, mantidas 10 plantas vaso<sup>-1</sup>. As plantas de milho foram cultivadas por dois ciclos sucessivos, com intervalo de 30 dias entre eles. O seccionamento das plantas de milho foi realizado na altura de 3 cm do solo para facilitar a rebrota. Na sequência o material foi colocado em sacos de papel e deixado secar em estufa com circulação de ar forçada à 65 °C até peso constante.

As temperaturas mínimas e máximas e UR foram anotadas diariamente (Figura 4).



**Figura 4** - Temperatura e umidade relativa do ar do período de condução do experimento em casa de vegetação.

Depois de secas, as amostras de material vegetal foram pesadas em balança analítica para quantificar a massa de matéria seca de parte aérea (mMSPA) e moídas em moinho tipo Willey para determinação do teor foliar de S. O teor de S foi determinado pelo método Turbidimétrico, após digestão seca e diluição em HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> (EMBRAPA, 2009).

Para obtenção do conteúdo (c<sub>S</sub>) e taxa de recuperação de S (txr<sub>S</sub>) utilizou-se as equações propostas por Tedesco *et al.* (1995) equações 1 e 2. O índice relativo de eficiência agrônômica (iREA) foi obtido por meio da equação proposta por Silva (2013) (equação 3).

*Equação 1*

$$c = (mMSPA \times T)$$

Em que:

$c$  = conteúdo do nutriente ( $\text{mg vaso}^{-1}$ );

$mMSPA$  = massa de matéria seca de parte aérea ( $\text{g vaso}^{-1}$ );

$T$  = teor do nutriente ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

*Equação 2*

$$\text{txr (\%)} = \frac{(CPT - CPC)}{QPA} \times 100$$

Em que:

$\text{txr (\%)}$  = taxa de recuperação do nutriente;

$CPT$  = conteúdo de nutriente na parte aérea do tratamento fertilizado ( $\text{mg vaso}^{-1}$ );

$CPC$  = conteúdo de nutriente na parte aérea do tratamento controle ( $\text{mg vaso}^{-1}$ );

$QPA$  = quantidade de nutriente aplicado ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ).

*Equação 3*

$$iREA (\%) = \frac{Y_{\text{Fertilizante } i} - Y_{\text{Controle}}}{Y_{\text{Fertilizante padrão}} - Y_{\text{Controle}}} \times 100$$

Em que:

$iREA (\%)$  = índice relativo de eficiência agronômica;

$Y_{\text{Fertilizante } i}$  = resposta obtida em mMSPA com a aplicação de um fertilizante  $i$  testado;

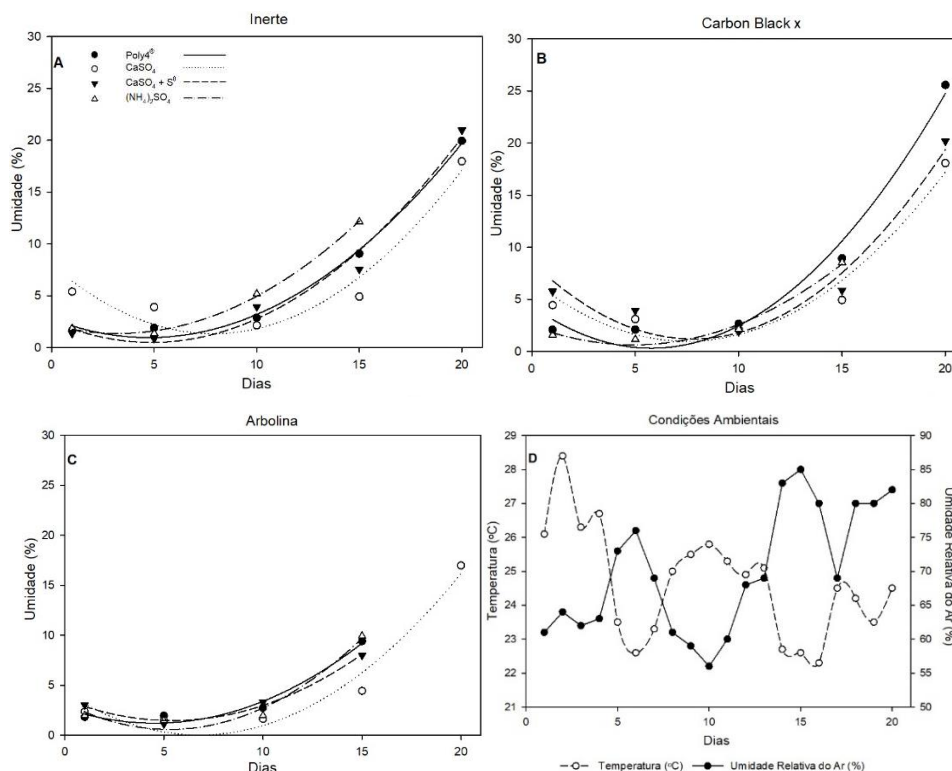
$Y_{\text{Fertilizante padrão}}$  = resposta obtida em mMSPA com a aplicação dos fertilizantes com aditivo Inerte, comparando as fontes de S separadamente;

$Y_{\text{Controle}}$  = resposta obtida sem a aplicação de S (tratamento controle).

## 2.4. Análise estatística

Os resultados foram submetidos a análise de homogeneidade das variâncias (O'Neil e Mathews) e análise de variância, as médias comparadas pelo teste de Tukey a 0,05 de significância ( $p < 0,05$ ), utilizando o software RStudio e o pacote Exp.Des.pt (Ferreira *et al.*, 2014).





**Figura 5** - Umidade dos fertilizantes (NPK + S) sintetizados com os aditivos Inerte (A), Carbon Black x (B) e Arbolina (C); condições ambientais (D).

**Tabela 4** - Equações de regressão da umidade de fertilizantes (NPK + S) com aditivos.

Fontes de Enxofre	Aditivo	Equação	R <sup>2</sup>
		Umidade (%)	%
Poly4 <sup>®</sup>	Inerte	$y = 2,7709 - 0,7626x + 0,0805x^2$	99,44
CaSO <sub>4</sub>		$y = 7,9831 - 1,6896x + 0,1073x^2$	94,89
CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>		$y = 2,5333 - 0,8395x + 0,0863x^2$	98,01
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		$y = 2,1605 - 0,5004x + 0,0780x^2$	99,82
Poly4 <sup>®</sup>	CBx	$y = 4,3502 - 1,3978x + 0,1210x^2$	98,19
CaSO <sub>4</sub>		$y = 6,8085 - 1,5586x + 0,1040x^2$	95,58
CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>		$y = 8,5602 - 1,8937x + 0,1218x^2$	92,55
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Arbolina	$y = 2,4638 - 0,7475x + 0,0761x^2$	98,54
Poly4 <sup>®</sup>		$y = 2,6947 - 0,6585x + 0,0728x^2$	97,29
CaSO <sub>4</sub>		$y = 4,3017 - 1,2610x + 0,0927x^2$	96,31
CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>		$y = 3,5741 - 0,7805x + 0,0721x^2$	98,95
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		$y = 3,2257 - 1,0094x + 0,0960x^2$	96,97

Observa-se que entre o 1º e o 10º dia de avaliação a umidade dos fertilizantes diminuiu, porém, do 10º dia em diante incremento abrupto foi observado na umidade dos fertilizantes. Isso se deu pela variação na umidade relativa do ar, que saiu de 55

para 83 %, fazendo com que umidade dos fertilizantes se elevasse de forma rápida, tendo como consequência a deterioração (solubilização total dos grânulos - “mela”) de alguns fertilizantes no 15º dia de avaliação (Figura 5 A, B e C). O aditivo Arbolina foi o que mais acelerou o processo de “mela” dos fertilizantes, fazendo com que os fertilizantes sintetizados com Poly4® (9,40 %), CaSO<sub>4</sub> + S<sup>0</sup> (7,98 %) e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9,92 %) se deteriorassem no 15º dia de avaliação (Figura 5 C).

Entre os fertilizantes que apresentaram os maiores valores de umidade relativa crítica (UR<sub>c</sub>), as fontes de S CaSO<sub>4</sub> + S<sup>0</sup> (20,98%), Poly4® (25,58%) e CaSO<sub>4</sub> (16,98%) com os aditivos Inerte, CBx e Arbolina, respectivamente, se destacaram (Figuras 5 A, B e C). Dentre os fertilizantes que chegaram até o 20º dia de avaliação mostrando menor higroscopicidade e maior estabilidade foram os sintetizados com CaSO<sub>4</sub>, 17,96, 18,08 e 16,98 % ( $\bar{x}$  17,67%), com os aditivos Inerte, CBx e Arbolina, respectivamente. Ao associar esses resultados com a dureza dos grânulos dos fertilizantes com CaSO<sub>4</sub>, observou-se relação inversa da dureza com higroscopicidade (Tabela 3 e Figura 5).

#### 4.2. Performance agronômica dos fertilizantes

Para mMSPA, c\_S as fontes de S foram iguais entre si, porém, se diferenciaram do tratamento controle (sem adição de S) para milho e milheto. O mesmo aconteceu para massa de matéria seca de parte aérea total (tmMSPA) e conteúdo total de S (ct\_S). Diferenças foram observadas quando comparadas as médias das fontes de S para txr\_S na cultura do milho, onde as plantas submetidas ao tratamento com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou o maior valor (3,27 %) e CaSO<sub>4</sub> o menor (1,94 %) (Tabela 5 e 6).

Para iREA na cultura do milho verificou-se que o tratamento com Poly4® e Arbolina foi o que mostrou maior eficiência na produção de mMSPA (125,59 %). Na média, os fertilizantes com Poly4® e CBx foram os tratamentos com maiores iREA, chegando a valores de 122,61 e 105,07%, respectivamente, para o milho (Tabela 5).

Respostas diferentes foram encontradas no iREA na cultura do milheto. As plantas submetidas ao tratamento com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CBx foram as obtiveram o maior índice, 105,70%. Na média, as maiores respostas em iEAR foram encontradas nos tratamentos com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Arbolina, 102,82 e 98,83%, respectivamente (Tabela 6).

**Tabela 5** - Massa de matéria seca de parte aérea (mMSPA), matéria seca total (tmMSPA) e teor de enxofre de plantas de milho e milho (dois cultivos).

Aditivos	Fontes de Enxofre					Média
	Controle	Poly4 <sup>®</sup>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
mMSPA milho (g vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		28,05a	25,97a	29,35a	28,48a	24,70A
CBx	11,65b	30,86a	27,96a	23,99a	30,49a	24,99A
Arbolina		31,47a	26,62a	26,34a	26,45a	24,50A
Média	-	30,13a	26,85a	26,56a	28,47a	-
CV (%):16,44						
mMSPA milho (g vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		55,52a	56,05a	54,43a	54,13a	50,77A
CBx	33,71b	53,56a	54,22a	54,10a	55,95a	50,31A
Arbolina		54,95a	53,78a	55,95a	54,93a	50,67A
Média	-	54,68a	54,68a	54,83a	55,01a	-
CV (%): 5,22						
mMSPA total (g vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		83,57a	82,03a	83,78a	82,61a	75,47A
CBx	45,36b	84,43a	82,18a	78,10a	86,44a	75,30A
Arbolina		86,42a	84,40a	82,33a	81,38a	75,18A
Média	-	84,81a	82,87a	81,40a	83,48a	-
CV (%): 5,68						
Teor de S milho (g kg <sup>-1</sup> )						
Inerte		1,21a	1,24a	1,18a	1,26a	1,26A
CBx	1,42a	1,25a	1,18a	1,23a	1,10a	1,24A
Arbolina		1,18a	1,19a	1,25a	1,35a	1,28A
Média	-	1,21b	1,20b	1,22b	1,24b	-
CV (%): 8,95						
Teor de S milho (g kg <sup>-1</sup> )						
Inerte		3,04a	2,94a	2,96a	2,65a	3,01A
CBx	3,46a	2,75a	2,98a	2,95a	2,78a	2,98A
Arbolina		2,74a	3,13a	3,01a	2,81a	3,03A
Média	-	2,84b	3,02b	2,97b	2,75b	-
CV (%): 9,15						

<sup>1</sup>Médias seguidas por letras distintas minúscula na linha e maiúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. <sup>ns</sup>Resultados não significativos.

**Tabela 6** – Conteúdo de enxofre e índice de eficiência agrônômica relativa (iREA) de milho e milho (dois cultivos).

Aditivos	Fontes de Enxofre					Média
	Controle	Poly4®	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Conteúdo de S milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		33,37a	32,40a	35,44a	35,58a	30,67A
CBx	16,55b	38,60a	33,13a	29,46a	33,29a	30,21A
Arbolina		36,86a	34,55a	33,19a	35,46a	31,32A
Média	-	36,28a	33,36a	32,70a	34,78a	-
CV (%): 17,02						
Conteúdo de S milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		169,12a	165,36a	161,58a	143,56ab	151,54A
CBx	116,41b	147,86ab	163,42a	160,24a	157,59a	149,11A
Arbolina		150,72a	168,47a	168,22a	153,89a	151,54A
Média	-	155,90a	165,75a	163,35a	151,68a	-
CV (%): 11,16						
Conteúdo total de S (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		202,49a	197,76a	197,03a	179,14a	181,88A
CBx	132,96b	186,46a	196,55a	189,70a	190,88a	179,31A
Arbolina		187,57a	203,02a	201,42a	189,35a	182,86A
Média	-	192,17a	199,11a	196,05a	184,46a	-
CV (%): 8,99						
Taxa de recuperação S milho (%)						
Inerte	-	1,72b	1,83ab	3,51a	3,41ab	2,10A
CBx	-	2,26 <sup>ns</sup>	1,92	2,40	3,01	1,92A
Arbolina	-	2,08 <sup>ns</sup>	2,08	3,09	3,39	2,13A
Média	-	2,02bc	1,94c	3,00ab	3,27a	-
CV (%): 36,01						
Taxa de recuperação S milho (%)						
Inerte	-	9,46 <sup>ns</sup>	8,78	8,10	4,87	6,24A
CBx	-	5,64 <sup>ns</sup>	8,44	7,86	7,39	5,87A
Arbolina	-	6,15 <sup>ns</sup>	9,34	9,30	6,73	6,30A
Média	-	7,08a	8,85a	8,42a	6,33a	-
CV (%): 43,64						
Milho iREA (%)						
CBx	-	119,63	105,19	76,22	119,23	105,07
Arbolina	-	125,59	95,55	89,72	87,14	99,50
Média	-	122,61	100,37	82,97	103,19	-
Milheto iREA (%)						
CBx	-	93,17	96,19	95,61	105,70	97,67
Arbolina	-	98,78	93,45	104,66	98,82	98,93
Média	-	95,97	94,82	100,14	102,26	-

<sup>1</sup>Médias seguidas por letras distintas minúscula na linha e maiúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. <sup>ns</sup>Resultados não significativos.

## 5. DISCUSSÃO

As fontes de S promoveram incrementos na produção de mMSPA e efeitos deletérios dos aditivos não foram observados nas culturas do milho e milheto. Para iREA, os fertilizantes com Poly4® + Arbolina e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + CBx foram os mais eficientes em produção de mMSPA para as culturas do milho e milheto, respectivamente. A partir do iREA observou-se, também, efeito residual importante da associação das fontes de S  $\text{CaSO}_4 + \text{S}^0$ , pois, dentre os demais fertilizantes este foi o único a elevar o iREA (17,14%), quando comparado a cultura do milho com o milheto. O  $\text{S}^0$  precisa se converter (oxidação) em  $\text{SO}_4^-$  para se tornar disponível para as plantas, contudo, esse é um processo lento e dependente de fatores bióticos e abióticos (Chien et al., 2017, Horowitz e Meurer, 2007), explicando o efeito residual do tratamento contendo  $\text{CaSO}_4 + \text{S}^0$  em relação aos demais.

Busato *et al.*, (2021) mostraram resultados positivos com a aplicação de Arbolina na cultura do morangueiro, onde, a aplicação de Arbolina na dose de 155,6 mg L<sup>-1</sup> via substrato promoveu aumento em produtividade de 41% em relação ao tratamento controle. De forma similar, Turati *et al.*, 2020 observaram incrementos em 6% no crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* utilizando Arbolina, na dose de 50 ng L<sup>-1</sup>.

Considerando a paridade entre as fontes de S e aditivos nas avaliações agrônômicas, as avaliações física e físico-química tornam-se importantes na tomada de decisão de qual fonte de S escolher para a síntese de fertilizantes multinutrientes. Para os fertilizantes testados a umidade relativa crítica (UR<sub>c</sub>) (T.V.A 1970; Alcarde *et al.*, 1989) foi superior a 76 %, resultado esse que reforça o obtido por T.V.A (1970) mostrando que quando os fertilizantes DAP e KCl são misturados a UR<sub>c</sub> é 70 %, ao passo que, quando isolados a UR<sub>c</sub> é de 82,9 e 84 %, respectivamente. A UR<sub>c</sub> de 76 % encontrada nesse trabalho mostra que a adição de fontes sulfatadas e aditivos aumentaram, no mínimo, em 6 % a UR<sub>c</sub> da mistura de DAP e KCl. As formulações que possuíam  $\text{CaSO}_4$  em sua composição, independente do aditivo, se mostraram menos higroscópicas, principalmente entre o 10º e 20º dias de avaliação, onde foi observada a maior variação e maior valor de UR.

A dureza dos grânulos de fertilizantes contendo  $\text{CaSO}_4$  elevaram-se significativamente com a adição de CBx e Arbolina, os ganhos equivaleram a 95,2 e 128,7 %, em comparação ao  $\text{CaSO}_4$ \_Inerte. Os aditivos CBx e Arbolina possuem em

sua composição lâminas de grafeno e óxido de grafeno, conferindo as matrizes que estes são adicionados resistência ao dano mecânico (Lee *et al.*, 2008; Lim *et al.*, 2014). Utilizando grafeno e óxido de grafeno co-granulado ao fertilizante MAP, Kabiri *et al.* (2017) encontraram melhorias na dureza dos grânulos entre 3 a 18,2 vezes quando comparado ao MAP sem aditivo.

Os resultados da fonte  $\text{CaSO}_4$  no presente trabalho mostraram o quão promissora essa fonte de S é para a produção de misturas granuladas multinutrientes (NPK + S), se tornando ainda mais interessante se for considerada a oferta do produto no mercado e seu baixo preço aquisição.

## **6. CONCLUSÕES**

As fontes de S adicionadas ao NPK foram igualmente eficientes para suprir esse nutriente para as plantas de milho e milheto cultivadas em vaso;

A dureza dos grânulos das misturas de DAP e KCl com as fontes de S foram altas e adequadas para garantir sua qualidade física;

A adição dos nanomateriais de C aumenta a dureza dos grânulos, porém, não propiciou melhorias na característica físico-química e a estabilidade da mistura se deu, em geral, até 20 dias após seu preparo.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-AZIZ, H. M. *et al.* **Waste-derived NPK Nanofertilizers Enhances Growth and Productivity of *capsicum annum* L.** *Plants* 2021, 10, 1144. <https://doi.org/10.3390/plants10061144>.
- ACHARI, G.A.; KOWSHIK, M. **Recent developments on nanotechnology in agriculture: Plant mineral nutrition, health, and interactions with soil microflora.** *J. Agric. Food Chem.* 2018, 66, 8647–8661. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00691>.
- ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência.** São Paulo – SP, Anda, 1989.
- ALCARDE, J. C. *et al.* **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos.** *Scientia Agrícola*, Piracicaba – SP, p. 137 – 144, 1992.
- BISSANE, C. A. AND TEDESCO, M. J. O enxofre no solo. In: BORKERT, C. M. AND LANTMANN, A. F. **Enxofre e micronutrientes na agricultura brasileira.** Londrina, Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa em Soja, IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná; SBCS, 1988. p. 11-27.
- BOEHM A. L. *et al.* **Nanoprecipitation technique for the encapsulation of agrochemical active ingredients.** *J Microencapsul.* 2003. 20:433–441.
- BUSATO, J. G, *et al.* **Estímulo ao crescimento de morangueiro a partir da adição de nanocomposto de carbono (Arbolina).** *Revista Multidisciplinar De Educação E Meio Ambiente*, 2(3), 1. 2021. <https://doi.org/10.51189/rema/1324>.
- CHAO, Tsun Tien. **Anionic effects on sulfate adsorption by soils.** *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28:581-583, 1964.
- CHIEN, S. H.; GUERTAI, B. e GEARHART, M. M. A review on the oxidation of granular fertilizers containing elemental sulfur with or without ammonium sulfate in soils. **Malaysian Journal of Soil Science**, 21, 1–18, 2017.
- DU JARDIN, Patrick. **Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation.** *Scientia Horticulturae*, vol. 196, p. 3–14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.021>.
- DUHAN, J. S. *et al.* **Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture.** *Biotechnology Reports*, vol. 15, p. 11–23, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.03.002>.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Editor: SILVA, Fábio César. Brasília: EMBRAPA Solos, 1999. p.171- 223.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo. Editores Técnicos: TEIXEIRA, P. C. et al.** 3 ed. rev. e ampl. Brasília, DF, 2017.

FERREIRA, E., CAVALCANTI, P. e NOGUEIRA, D. **ExpDes: An R Package for ANOVA and Experimental Designs**. Applied Mathematics, 5, 2952-2958. 2014. DOI: 10.4236/am.2014.519280.

GREEN, J.M.; BEESTMAN, G. B. **Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology**. 2007. Crop Prot 26:320–32.

HAVLIN, J. M. *et al.* **Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management**, 7. ed. New Jersey: Pearson Prentice, 2005. chap. 7. 528p.

HOROWITZ, N., e MEURER, E. J. Relação entre atributos de solos e oxidação de enxofre elementar em quarenta e duas amostras de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, 31, 455–63, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000300005>.

ICBA. **What is carbon black?** International Carbon Black Association. 2010.

KAUFFMAN, G. L.; KNEIVEL, D. P.; WATSCHKE, T. L. **Effects of a biostimulant on the heat tolerance associated with photosynthetic capacity, membrane thermostability, and polyphenol production of perennial ryegrass**. Crop Science, vol. 47, no. 1, p. 261–267, 2007. <https://doi.org/10.2135/cropsci2006.03.0171>.

KERTESZ, M. A.; FELLOWNS, E.; SCHMALENBERGER, A. Rhizobacteria and plant sulfur supply. **Advances in Applied Microbiology**, New York, v. 62, p. 235-268, 2007.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. **Nanoparticles: Properties, applications and toxicities**. Arabian Journal of Chemistry, vol. 12, no. 7, p. 908–931, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene**. Science 2008, 321, 385–388.

LI, D. *et al.* **Far-Red Carbon Dots as Efficient Light-Harvesting Agents for Enhanced Photosynthesis**. ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 12, no. 18, p. 21009–21019, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21576>.

LIM, S. T.; SHEN, W.; GAO, Z. **Carbon quantum dots and their applications**. Chemical Society Reviews. 2015. 362-381 p. DOI: 10.1039/C4CS00269E.

MARINHO, Jean Richard Dasnoy. **Macromoléculas e polímeros**. Ilha Solteira: Manole, 2005. 506 p.

MARK, H. F. *et al.* **Encyclopedia of polymer science and technology**. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 2003. v.9, 3112 p.

MARK, H. F. *et al.* **Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications**. ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 6, no. 5, p. 3365–3370, 2014. <https://doi.org/10.1021/am500159p>.

MATTOS, Carlos Raimundo Reis. **Disponibilidade de fósforo em dois Latossolos em função da época de aplicação do superfosfato triplo, do fosfato de Araxá e de uma mistura calcário-gesso.** Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1988. 59p.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª Aproximação.** Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. Viçosa, MG, 1999.

SANTOS, H. G. *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 5 ed., revisada e ampliada. Brasília, DF, EMBRAPA, 2018.

SCHAEFFER, W. D., W. R. SMITH, AND M. H. POLLEY. "Structure and properties of carbon black-changes induced by heat treatment". *Industrial & Engineering Chemistry* 45.8. 1953. 1721-1725.

SILVA, Rodrigo Coqui da. **Eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados com solubilidade variada.** Tese de Doutorado. Piracicaba, 2013.

SOLANKI, P. *et al.* **Nano-fertilizers and Their smart Delivery System.** Nanotechnologies in Food and Agrocultural. Springer International Publishing Switzerland, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-14024-7\_4.

SHAO, Y.; YIN, G.; ZHANG, J.; GAO, Y. *Electrochim. Acta.* 51, 2006. 5853-5857.

TEDESCO, M. J. *et al.* **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2 ed., Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995.

TORNEY, F. *et al.* **Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants.** *Nat Nanotechnol*, 2007. 2:295–300.

TSUJI, K. **Microencapsulation of pesticides and their improved handling safety.** *J. Microencapsul*, 2001, 18:137–147.

TENESSE VALLEY AUTHORITY. **Procedures for determining physical properties of fertilizers.** Special Report n. 5.444, Alabama, USA, 1970.

TURATI, DFM, *et al.* **Efeito de nanopartículas de carbono fluorescentes (Krill A32) no crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* Embrapa | LBA#39.** Embrapa Agroenergia-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: Encontro de pesquisa e inovação da embrapa agroenergia, 6., 2020, Brasília, DF. Anais. Brasília, DF: Embrapa, 2020.

WIKANDER, K. *et al.* **Fuel Cells.** 6 21-25. Relatório Ambiental Preliminar – RAP Unidade 3 – Cabot Mauá, 2005.

ZULFIQAR, F. *et al.* **Nanofertilizer use for sustainable agriculture: Advantages and limitations.** *Plant Sci.* 2019, 289, 110270. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110270>.

## APÊNDICE A – Notas

**Tabela 7** - Conteúdo de nitrogênio, fósforo e potássio de milho e milho (dois cultivos).

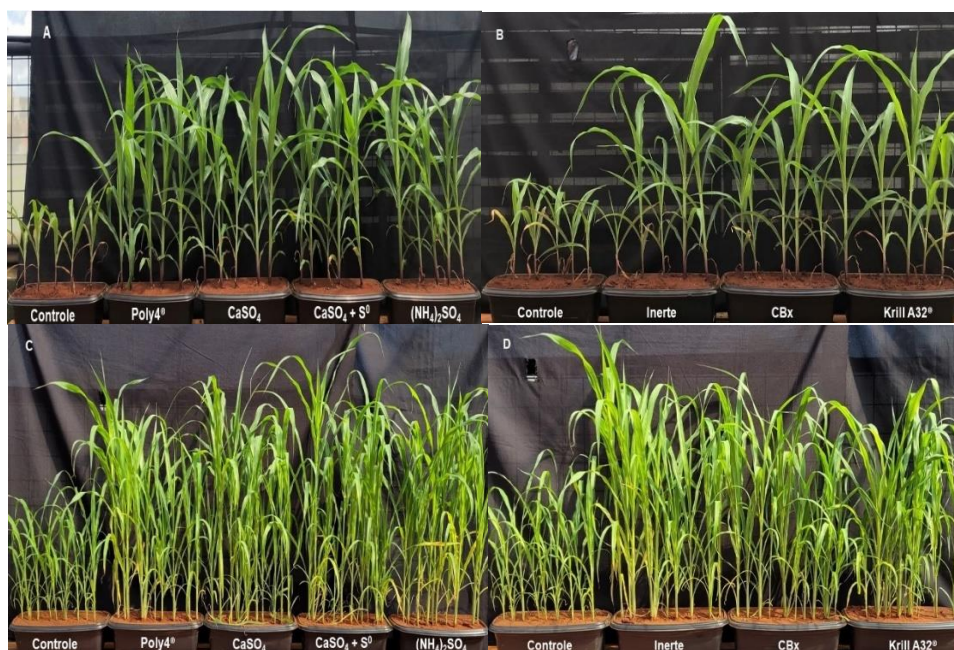
Aditivos	Fontes de Enxofre				Média	
	Controle	Poly4 <sup>®</sup>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Conteúdo de N milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		810,31a	812,42a	855,88a	938,87a	854,37A
CBx	359,11b	903,02a	808,87a	724,2a	836,94a	818,28A
Krill A32 <sup>®</sup>		927,96a	791,94a	776,85a	835,96a	833,18A
<i>Média</i>		880,43a	804,41a	785,64a	870,59a	
CV (%)		16,49				
Conteúdo de P milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		57,67	57,52	65,89	68,03	62,28A
CBx	17,88b	68,91	65,10	52,80	64,82	62,91A
Krill A32 <sup>®</sup>		65,34	60,63	56,52	66,68	62,29A
<i>Média</i>		63,97a	61,08a	58,40a	66,51a	
CV (%)		15,97				
Conteúdo de K milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		143,73	131,40	147,02	141,28	140,86A
CBx	54,85b	148,56	151,48	116,81	146,59	140,86A
Krill A32 <sup>®</sup>		154,51	140,94	128,92	139,53	140,98A
<i>Média</i>		148,93a	141,27a	130,92a	142,47a	
CV (%)		13,47				
Conteúdo de N milho (mg kg <sup>-1</sup> )						
Inerte		1522,56	1546,79	1494,12	1554,42	1529,47A
CBx	1268,83b	1381,72	1610,89	1518,83	1545,86	1514,33A
Krill A32 <sup>®</sup>		1354,42	1573,57	1459,93	1533,57	1480,37A
<i>Média</i>		1419,57a	1577,08a	1490,96a	1544,62a	
CV (%)		11,61				
Conteúdo de P milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		135,83	125,11	138,60	136,41	133,99A
CBx	73,22b	125,38	132,34	140,22	125,99	130,98A
Krill A32 <sup>®</sup>		127,29	124,84	136,59	127,45	129,04A
<i>Média</i>		129,50a	127,43a	138,47a	129,95a	
CV (%)		9,81				
Conteúdo de K milho (mg vaso <sup>-1</sup> )						
Inerte		2632,31	2352,04	2477,11	2358,58	2455,01A
CBx	1783,13b	2664,71	2513,89	2713,69	2545,62	2609,48A
Krill A32 <sup>®</sup>		2473,95	2386,64	2423,33	2402,42	2421,59A
<i>Média</i>		2590,32a	2417,52a	2538,04a	2435,54a	
CV (%)		10,80				

<sup>1</sup>Médias seguidas por letras distintas minúscula na linha e maiúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. <sup>ns</sup>Resultados não significativos.

**Tabela 8** - Taxa de recuperação de nitrogênio, fósforo e potássio de milho e milheto (dois cultivos).

Aditivos	Fontes de Enxofre					Média
	Controle	Poly4 <sup>®</sup>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> + S <sup>0</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Taxa de recuperação N milho (%)						
Inerte	-	22,78	22,88	25,07	29,26	25,00A
CBx	-	27,45	22,70	18,43	24,12	23,18A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	28,71	21,85	21,09	24,07	23,93A
<i>Média</i>		26,31a	22,48a	21,53a	25,82a	
CV (%):28,48						
Taxa de recuperação P milho (%)						
Inerte	-	4,21	4,19	5,10	5,31	4,70A
CBx	-	5,40	5,00	3,70	4,97	4,77A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	5,02	4,53	4,10	5,18	4,71A
<i>Média</i>		4,88a	4,57a	4,30a	5,15a	
CV (%):20,29						
Taxa de recuperação K milho (%)						
Inerte	-	6,50	5,60	6,74	6,32	6,29A
CBx	-	6,85	7,07	4,53	6,71	6,29A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	7,29	6,29	5,42	6,19	6,30A
<i>Média</i>		6,88a	6,32a	5,56a	6,41a	
CV (%):20,85						
Taxa de recuperação N milheto (%)						
Inerte	-	12,81	14,03	11,37	14,42	13,16A
CBx	-	5,69	17,28	12,62	13,98	12,39A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	4,32	15,38	9,64	13,36	10,68A
<i>Média</i>		7,61a	15,56a	11,21a	13,92a	
CV (%):78,83						
Taxa de recuperação P milheto (%)						
Inerte	-	6,63	5,49	6,92	6,69	6,43A
CBx	-	5,52	6,26	7,09	5,59	6,12A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	5,73	5,47	6,71	5,74	5,91A
<i>Média</i>		5,96a	5,74a	6,91a	6,01a	
CV (%):21,54						
Taxa de recuperação K milheto (%)						
Inerte	-	62,12	50,77	42,10	41,62	49,15A
CBx	-	63,03	53,46	68,07	55,78	60,09A
Krill A32 <sup>®</sup>	-	50,53	44,15	46,83	45,30	46,70A
<i>Média</i>		58,56a	49,46a	52,33a	47,57a	
CV (%):39,48						

<sup>1</sup>Médias seguidas por letras distintas minúscula na linha e maiúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 0,05 de significância. <sup>ns</sup>Resultados não significativos.



**Figura 6** – Plantas de milho (A e B) e milheto (C e D) separadas por fontes de enxofre e nanomateriais de carbono.



**Figura 7** - Análise de higroscopicidade dos fertilizantes. Fertilizantes dispostos nas placas de petri a esquerda mostra os grânulos antes da deterioração e da direita após sofrer este processo.