



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Avaliação da influência da umidade relativa em propriedades de fertilizantes mineraiis

*Autor: Vinicius Timoteo de Barros Azevedo*

*Orientador: Débora Jung Quevedo*

Porto Alegre, abril de 2023



Autor: Vinicius Timoteo de Barros Azevedo

## Avaliação da influência da umidade relativa em propriedades de fertilizantes minerais

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química*

Orientador: Débora Jung Quevedo

Banca Examinadora:

Doutora, Caroline Borges Agustini, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Doutora, Liliana Amaral Feris, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2023

## AGRADECIMENTOS

Toda jornada tem seu começo e seu fim, a vida é simples assim. Durante os cinco anos de graduação muitos foram os desafios que me fizeram questionar o propósito das jornadas que enfrentamos. Exemplos disso não nos faltam: Uma cadeira específica que nos traga dificuldade, processos seletivos para nosso primeiro emprego ou até uma pandemia mundial, todos foram desafios que eu e muitos graduandos enfrentaram durante sua formação, nos trazendo dúvidas e receios.

Ainda assim, toda jornada, não importa o quão difícil seja, é trilhada em conjunto com aqueles que estão conosco todo dia. Colegas de sala, professores, amigos queridos e nossa família são os alicerces que nós apoiamos e nos impulsionam a seguir em frente, felizes e com certeza de estar fazendo a coisa certa. Como muito bem e fatidicamente escrito por Christopher McCandless “Felicidade só é real quando compartilhada”.

Desta forma, gostaria de agradecer a meus pais, Jeferson e Claudia, por nunca duvidarem do meu potencial e sempre me apoiarem durante toda a vida. A minha irmã, Giulia, por ser ter contigo a beleza da vida e das artes, compartilhando comigo os motivos de ser e perdurar. A Leticia, que sempre me escutou, sempre esteve presente por mim e compartilhou comigo as dadas da juventude, devo muito a você e a todos que amo.

Por fim, gostaria de agradecer a professora Débora por me acolher e auxiliar neste último desafio da graduação, seus ensinamentos ficaram comigo por toda a vida. A banca examinadora pelo tempo e pela revisão deste texto tão importante para minha formação. E sem mais delongas, deixo esse último agradecimento a todos meus amigos da Engenharia Química, sem vocês jamais conseguiria chegar aqui.

## RESUMO

A umidade relativa atmosférica influencia na qualidade de sais fertilizantes devido à natureza higroscópica deles. Esta avaliação tem importância na prevenção de problemas relacionados à qualidade destes produtos, trazendo benefícios ao manutenção de maquinários agrícolas e produtivos, assim como garantia da boa dispersão destes no campo. Dentre os problemas relacionados à umidade relativa da atmosfera, o principal é o empedramento dos sais fertilizantes. Para se verificar essa influência, foi realizado a exposição de dois tipos de sais, um fosfatado (SSP17) e um nitrogenado (Nitrabor), a quatro umidades relativas distintas no intuito de identificar a influência da umidade nos valores de água livre e dureza das amostras expostas. Estes parâmetros são comumente usados na avaliação da possibilidade de empedramento. Os resultados mostraram que a exposição a atmosferas entre 63% e 72% de umidade relativa causaram mudança nos valores de água livre e dureza para o sal SSP17 e nos valores de dureza do Nitrabor quando comparados a dados históricos. Como conclusão, a influência da umidade relativa nos resultados obtidos dos testes indica que o controle da exposição destes sais a estas atmosferas testadas é importante para prevenção de problemas como o empedramento deles.

**Palavras-chave:** fertilizantes, empedramento, umidade relativa, dureza, água livre.

## ABSTRACT

The assessment on the influence of relative humidity on fertilizer salts is important in the prevention of problems related to the quality of products, bringing benefits to the maintenance of agricultural and productive machinery as well as ensuring the good dispersion of these products in the field. Among the problems related to the relative humidity of the atmosphere, the main one is the caking of fertilizer salts. Thus, two types of salts, one phosphate (SSP17) and one nitrogenous (Nitrabor), were exposed to four distinct relative humidity in order to identify the influence of moisture on the values of free water and crushing resistance of the exposed samples. These parameters are commonly used in the evaluation of the possibility of caking. The results showed that exposure to atmospheres between 63% and 72% of relative humidity caused changes in the values of free water and crushing resistance for SSP17 salt and in the values of Nitrabor crushing resistance when compared to historical data. In conclusion, the influence of relative humidity on the results obtained from the tests indicates that the control of the exposure of these salts to these tested atmospheres is important to prevent problems such as their caking.

**Keywords:** *fertilizer, caking, relative humidity, crushing strength, free water.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de fertilizante nitrogenado por ano para diferentes tipos de fonte geradora .....	5
Figura 2- Fluxograma do processo de Haber-Bosch .....	6
Figura 3 - Exemplo de segregação física causada por diferença na granulometria ....	7
Figura 4 - Exemplo de segregação física dentro de embalagem devido a diferença de densidade .....	8
Figura 5 - Formação de pontes líquidas e sólidas entre partículas cristalinas .....	10

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados para testes de água livre.....	15
Tabela 2 - Resultados para testes de dureza.....	16
Tabela 3 - Conjunto de dados por umidade relativa.....	18
Tabela 4 - Resultado de testes ANOVA para umidade relativa .....	18
Tabela 5 - Resumo da diferenciação das médias da água livre do SSP17 .....	19
Tabela 6 - Resumo da diferenciação das médias da dureza do nitrabor .....	19
Tabela 7 - Resultados dos testes ANOVA para os pares de umidade relativa a mesma temperatura.....	20
Tabela 8 - Resultado das ANOVA's entre dados pré e pós exposição a atmosferas controladas.....	21
Tabela 9 - Resultados de água livre para sal Nitrabor.....	22
Tabela 10 - Resultados de água livre para sal SSP17 .....	22
Tabela 11 - Relação entre peso de cadinhos utilizados .....	23

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Conceitos Básicos sobre Fertilizantes	2
2.2	Diferenciação entre fertilizantes orgânicos e minerais.	3
2.3	Histórico sobre produção de Fertilizantes	4
2.4	Características importantes na acessibilidade e distribuição de fertilizantes no solo.	6
2.4.1	Granulometria	7
2.4.2	Densidade	7
2.4.3	Empedramento	8
2.5	Mecanismos de empedramento de sais fertilizantes	9
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Materiais	11
3.1.1	Soluções saturadas	11
3.1.2	Sais Fertilizantes	11
3.2	Metodologia Experimental	11
3.2.1	Preparo das amostras	11
3.2.2	Preparo da atmosfera controlada	12
3.2.3	Exposição da amostra	12
3.2.4	Teste de Água Livre	13
3.2.5	Teste de dureza	13
3.3	Metodologia de Análise de Dados	14
4	Resultados	14
4.1	Análise de Variância	16
4.1.1	Avaliação da Temperatura	17
4.1.2	ANOVA Umidade Relativa	17
4.1.3	Tukey Água Livre SSP17	19
4.1.4	Tukey Dureza Nitabor	19
4.1.5	Análise dos resultados para pares de umidades tomadas a mesma temperatura	20
4.1.6	Análise da diferenciação das médias entre sais não expostos e expostos a umidade controlada	20
4.1.7	Apontamento de causas de variabilidade nos resultados obtidos	21
4.1.8	Impacto dos resultados sobre a utilização dos sais fertilizantes testados	24
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	25
	REFERÊNCIAS	27
	APÊNDICE A	28



## 1 Introdução

A utilização de fertilizantes no Brasil e no mundo movimentou hoje uma indústria bilionária, responsável por diversos produtos ofertados à sociedade. A venda de fertilizantes sólidos ou líquidos, assim como as tecnologias desenvolvidas para o melhor uso destes é o carro chefe de diversas industriais multinacionais com abrangência mundial que competem entre si para vender ao consumidor final seus produtos em maior escala, principalmente em um mercado de agronegócio como o brasileiro.

Entre as décadas de 1950 e 1960, o mundo iniciou a transformação do uso de fertilizantes em poucos locais e baixos volumes para uma escala mundial com alto volume, de maneira que o pouco tempo entre este período e o período atual mostra a rapidez com que o mercado se desenvolveu, de forma que as técnicas e tecnologias empregadas nos processos de produção também tiveram que se desenvolver tão rapidamente.

Com essa alta competitividade, escala de produção e demanda continua por inovação, novos meios de manter a satisfação dos clientes e a efetividade dos produtos vendidos se tornou um meio para garantir a perdura das vendas e conseqüentemente o fluxo de caixa para as empresas do meio. Com isso, o termo qualidade é continuamente usado para sinalizar aquilo que garante tanto a satisfação do cliente e a efetividade do produto, de maneira que as causas de efeitos nocivos à qualidade de um produto são sistematicamente identificadas e contornadas.

Dessa forma, a quantificação ou avaliação destas causas é necessária para o desenvolvimento de novas técnicas, processos ou métodos para sanar os efeitos na qualidade dos produtos. Por conta disso, critérios relacionados a estas causas são continuamente estudados e escolhidos para cada tipo de produto e ambiente de um processo produtivo.

Assim, este trabalho busca avaliar a influência da umidade relativa presente em atmosferas controladas sobre os parâmetros dureza e água livre nas amostras, e conseqüentemente na qualidade, de sais fertilizantes minerais, de maneira a acrescentar novos conhecimentos à literatura sobre o assunto.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Conceitos Básicos sobre Fertilizantes

Dentro do conjunto de seres vivos que permeiam os ecossistemas do planeta, vemos algumas semelhanças e diferenças ao tratarmos dos conjuntos de nutrientes necessários para o manutenção desta vida. Estes nutrientes são os compostos moleculares imperativos para a manutenção do metabolismo, ou reações químicas, que regem um organismo e garantem que este possa realizar suas funções motoras e cognitivas de maneira ideal.

Ao verificar o conjunto de compostos necessários para o manutenção da vida em plantas, verifica-se uma ampla gama de moléculas que auxiliam diversas funções, variando de geração de energia até a transpiração de água em excesso no organismo. De maneira geral, estes compostos podem ser agrupados pelos elementos que os constituem, evidenciando um grupo especial presentes repetidamente nas diversas espécies de plantas que existem.

Existem ao total dezesseis elementos que em diferentes medidas são essenciais às plantas, dado a diferença metabólica de cada organismo e diferentes espécies. Carbono, hidrogênio e oxigênio constituem em grande parte os compostos orgânicos enquanto os outros treze constituem os compostos inorgânicos. O solo em que a planta será ou está plantada oferece cada um destes elementos de maneira superavitária, ideal ou deficitária, de forma que nem todo solo é ideal para espécies. (J. BENTON JONES, 2012)

No que diz respeito aos treze compostos inorgânicos, classifica-se estes em macronutrientes e micronutrientes, dada a relevância do percentual mássico presente na constituição seca da planta.

Os macronutrientes compreendem neste grupo 3 elementos de alta relevância a todas as plantas e, portanto, necessários em alta quantidade. São eles o Nitrogênio (N), o Fosforo (P), cujo conteúdo é representado pelo seu óxido  $P_2O_5$ , e o Potássio (K), cujo conteúdo é representado pelo seu óxido  $K_2O$ . Comumente, fertilizantes disponíveis ao consumo listam estes elementos pela junção de seus símbolos atômicos NPK (J. BENTON JONES, 2012).

O nitrogênio está associado principalmente à formação de compostos proteicos nas plantas, sendo combinado com elementos como C, H e O para formar amino ácidos, enzimas, ácidos nucleicos, clorofila, alcaloides e bases purinas. Suas formas absorvíveis pela raiz são os íons Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ).

O fosforo é componente de certas enzimas e proteínas essenciais para o ciclo de respiração aeróbica das plantas, como na adenosina trifosfato (ATP), e para transmissão genética, como ácidos ribonucleicos (RNA) e ácidos desoxirribonucleicos (DNA). Suas formas absorvíveis pela raiz são os íons advindos do ácido fosfórico ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ).

Já o potássio é importante no manutenção da pressão osmótica das células e na abertura e fechamento dos estômatos, que são poros responsáveis pela transpiração das folhas da planta. Sua principal forma absorvível é seu cátion  $\text{K}^+$ .

Micronutrientes são importantes para plantas de maneira geral, mas se apresentam em quantidades menores na massa seca das plantas que as de NPK, podendo estar apenas presentes traços de alguns desses elementos. São considerados micronutrientes os seguintes elementos: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, zinco, sulfato, cálcio e magnésio.

## **2.2 Diferenciação entre fertilizantes orgânicos e minerais.**

No intuito de garantir a adequação do solo para os interesses de plantio da sociedade, foram desenvolvidos diferentes métodos de atuação antropológica no solo para corrigir os níveis presentes dos diferentes tipos de compostos citados anteriormente. Cinzas, esterco e outros compostos foram utilizados durante as etapas mais primitivas da agricultura humana para atingir o objetivo de correção dos nutrientes do solo. Para estes compostos externos adicionados ao solo damos o nome de fertilizantes. (HERGERT)

Existem duas categorias generalistas para o tipo de fertilizante: Fertilizantes minerais e fertilizantes orgânicos. Fertilizantes minerais são materiais de origem tanto natural quanto manufaturada que contém os compostos essenciais para a nutrição de plantas na forma de sais inorgânicos, de forma a garantir seu crescimento e desenvolvimento sadio e efetivo (GALLOWAY, 2002). Já os

fertilizantes orgânicos possuem origem natural constituído primariamente de carbono e em menor parte dos diversos elementos essenciais.

Os fertilizantes minerais advêm de sais inorgânicos obtidos de maneira natural, como em rochas escavadas em atividades de mineração, ou de maneira química através de processos industriais. As formas de óxido dos macronutrientes fosforo (GARSIDE, 2022) e potássio (GARSIDE, 2022) são escavadas globalmente, com Canadá, Bielorrússia, Rússia e Marrocos sendo grandes exportadores. Já a principal fonte de nitrogênio advém da atmosfera, cuja composição é de 78% em massa deste composto, produzida fortemente na China, Estados Unidos, Índia e Rússia (FERNÁNDEZ, 2021).

Os fertilizantes orgânicos possuem suas origens na degradação de resíduos orgânicos vegetais e animais. Durante o século 19, grande parte do uso de fertilizantes para suplementação de macronutrientes ao solo veio do uso de Guano, nome dado ao excremento de morcegos e pássaros rico em nitrogênio, fosfato e potássio (HADAS e ROSENBERG, 1992). Fertilizantes orgânicos como o Guano são rapidamente degradados no meio ambiente, agindo em conjunto com o solo e as bactérias presentes nele para formar compostos absorvíveis pelas plantas, garantindo assim sua suplementação de nutrientes (J. BENTON JONES, 2012).

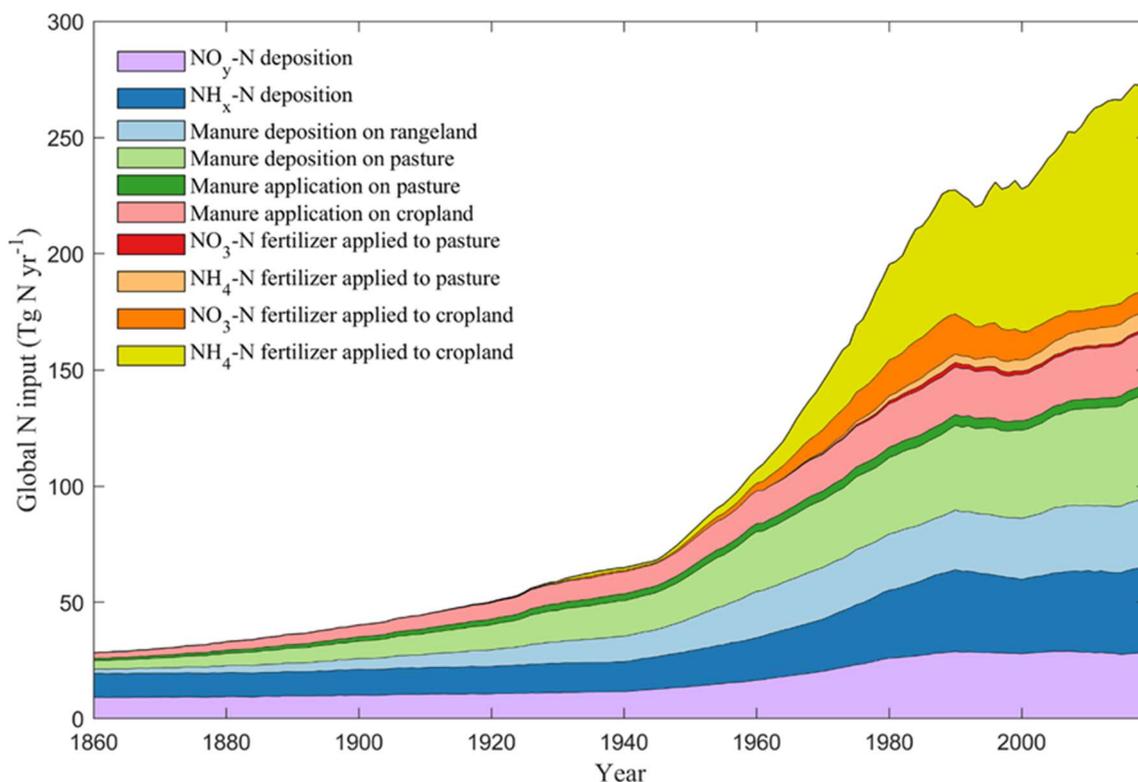
### **2.3 Histórico sobre produção de Fertilizantes**

A história dos fertilizantes e a utilização antropológica destes teve grandes alterações ao longo do tempo. Fertilizantes orgânicos como o Guano e o esterco foram as principais e mais ricas fontes de nutrientes disponíveis aos produtores que buscavam a suplementação de suas lavouras. No entanto, desde a revolução industrial do século 20, diversos métodos e tecnologias foram desenvolvidas para realizar a captação e enriquecimento de fontes de NPK, possibilitando o aumento e disseminação de seu uso mundialmente.

Esta utilização em escala massiva e global de fertilizantes pode ser traçada desde o fim da segunda guerra mundial em 1945 passando pela década de 1960, período o qual foi dado o nome de revolução verde devido a ampliação de práticas agrícolas envolvendo tecnologias de pesticidas, herbicidas e fertilizantes. Desde então, o volume de fertilizantes usados mundialmente continua a crescer, fazendo

com que novos métodos e tecnologias fossem desenvolvidos ou melhorados para suprir a demanda existente. A Figura 1 mostra as curvas de produção global de fertilizantes nitrogenados.

Figura 1 - Produção de fertilizante nitrogenado por ano para diferentes tipos de fonte geradora

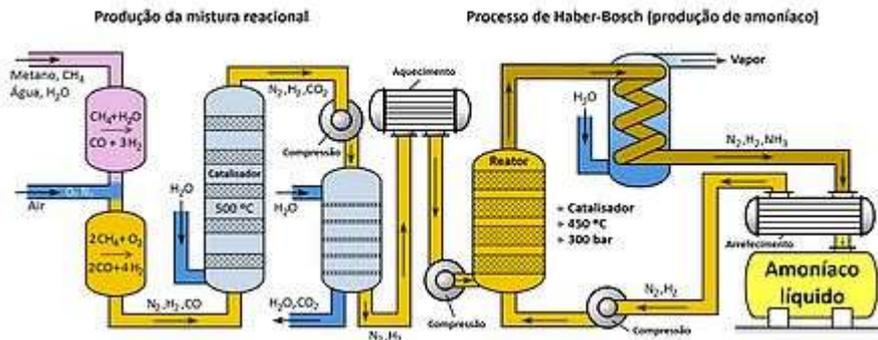


Fonte: Galloway, Bleeker, & Erisman, 2021

A síntese de Haber-Bosch é um exemplo de método de produção de fertilizante amplamente utilizado, nomeada em homenagem a seus idealizadores e ganhadores do Nobel de Química Fritz Haber, Nobel de 1918, e Carl Bosch com seu Nobel em 1931, se trata da síntese de amônia através de nitrogênio gasoso e hidrogênio gasoso. Esta síntese ocorre mediante uma catalise heterogênea, cujo catalisador usualmente se trata do oxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), onde os gases interagem com a superfície do catalisador para reagirem entre si formando o gás amônia.

De maneira industrial, a síntese de amônia ocorre utilizando gás natural como fonte de hidrogênio, gerando como subproduto o monóxido de carbono, que após tratamento é convertido em dióxido de carbono que pode ser levado a atmosfera enquanto os hidrogênios obtidos e o nitrogênio atmosférico são levados a um reator com catalisador a pressões e temperaturas elevadas. Uma representação gráfica deste processo se encontra na Figura 2.

Figura 2- Fluxograma do processo de Haber-Bosch



Fonte: Ribeiro, 2012

## 2.4 Características importantes na acessibilidade e distribuição de fertilizantes no solo.

O objetivo final da produção de fertilizante produzido é a sua disposição ao longo de um trecho de terra produtiva no qual uma cultura de interesse se encontra ou será plantada. Esta etapa de espalhamento do fertilizante é um fator importante na garantia da homogeneidade da distribuição mássica do produto, em grande parte granulada, ao longo da área de cultivo.

O depósito de fertilizante granulada ao solo usualmente segue dois métodos de espalhamento. O método localizado indica a aplicação do produto próximo ao sistema radicular da planta, fazendo com que haja maior concentração de sais minerais sólidos nas partes próximas à planta que em suas vizinhanças. Já o método de lanço, ou área total, sinaliza a aplicação homogênea e aérea do produto ao longo da área desejada, fazendo com que os sais se depositem de maneira homogênea no território de desejo podendo ser realizada de maneira manual ou com auxílio de máquinas especializadas (Aplicação ao Solo, 2018).

A escolha do método de depósito de grânulos no solo depende de fatores baseados na mobilidade do nutriente no solo. Esta mobilidade do nutriente no solo é o conjunto de características físico-químicas dos produtos que afetam a capacidade dos nutrientes que estão contidos em si em atingir as raízes das plantas que iram realizar a absorção mineral do nutriente.

Características como a granulometria, densidade e higroscopia são exemplos de fatores que afetam a mobilidade do nutriente e são, portanto, fatores de interesse no estudo da utilização de grão de fertilizante em campo. (Aplicação ao Solo, 2018)

### 2.4.1 Granulometria

O estudo da dimensão e forma dos grãos de fertilizantes se relaciona com a dinâmica de espalhamento do produto no solo em vista a tendência de segregação física que ocorre em misturas sólidas cuja granulometria não é uniforme. Também chamada de uniformidade transversal de distribuição de fertilizantes, a prevenção da ocorrência da segregação física é um fator determinante para a homogeneidade de nutrientes lançados ao solo dado que o espalhamento do produto ao solo no método de lançamento, feita por máquinas ou pessoas, consomem o mesmo transversalmente.

Um exemplo desse efeito pode ser visto na Figura 3. A mistura de granulometria variada possibilita a segregação física dos diferentes grãos de fertilizante que ao serem lançados ao solo proporcionam a disposição não homogênea dos nutrientes.

Figura 3 - Exemplo de segregação física causada por diferença na granulometria



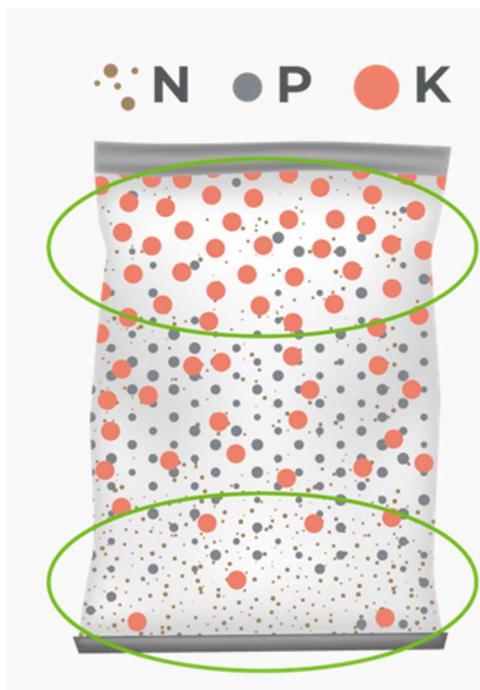
Fonte: (Aplicação ao Solo, 2018)

### 2.4.2 Densidade

Similarmente a granulometria, a densidade é importante para a garantia de uma distribuição homogênea de fertilizantes no solo. A diferença na densidade dos grânulos presentes em uma mistura causa uma diferença entre o volume dos grãos presentes tendo em vista a composição mássica desta mistura. Assim, os efeitos de segregação física ao longo de um volume podem vir a ocorrer mesmo que a granulometria dos componentes isolados que compõe a mistura esteja uniforme.

A Figura 4 traz um exemplo deste tipo de segregação derivado da diferença de densidade, onde grãos com menor densidade tendem a subir quando há movimento do volume em que estão contidos, isto é, quando a embalagem do produto é manuseada.

Figura 4 - Exemplo de segregação física dentro de embalagem devido a diferença de densidade



Fonte: (Aplicação ao Solo, 2018)

### 2.4.3 Empedramento

Empedramento é o nome dado à característica de produtos fertilizantes que tiveram seus grânulos agregados em pelotas, placas ou cascalhos. Como fertilizantes minerais são compostos de sais, estes têm prevalência dos efeitos de suas ligações iônicas ao se analisar as características mecânicas que os levam a manter seu formato. Eventualmente, pontes cristalinas entre diferentes grânulos podem ocorrer, fazendo com que se agreguem em conglomerados rígidos e volumosos.

Estes conglomerados não permitem a distribuição homogênea do fertilizante uma vez que a solubilização da massa de sal que ali está presente é dificultada devido à baixa área de contato por massa presente. Os conglomerados impossibilitam a dispersão do produto devido ao trancamento dos mecanismos de máquinas dispersadoras, causando danos custosos aos produtores.

## 2.5 Mecanismos de empedramento de sais fertilizantes

Como citado previamente, o empedramento de sais fertilizantes é um quesito importante no uso diário de fertilizantes nas lavouras. Os problemas gerados pela formação destas pedras de fertilizante no maquinário e na dissolução dos nutrientes no solo é algo monitorado continuamente nas indústrias produtoras através de SAQ's (Self Assessment Questionaries). Dessa maneira, o entendimento e controle dos fatores que levam a este sintoma danoso são de interesse geral tanto das empresas produtoras de fertilizante quanto do consumidor final destes produtos.

Propriedades do material como a higroscopia e propriedades mecânicas gerais são relevantes na caracterização dos grupos de materiais e suas interações com o meio em que se encontram. Já as propriedades da partícula, como formato e porosidade, auxiliam o entendimento do mecanismo de interação da partícula com o meio.

De maneira geral, a maioria dos pós químicos, farmacêuticos ou alimentícios que se aglomeram são solúveis em água (PALZER, ANTONYUK, *et al.*, 2010). De acordo com sua forma estrutural, três grupos de materiais solúveis em água podem ser distinguidos: amorfos, cristalinos e semicristalinos. Sais fertilizantes, cujo uso parte da sua solubilização em água, se encontram no grupo dos cristalinos.

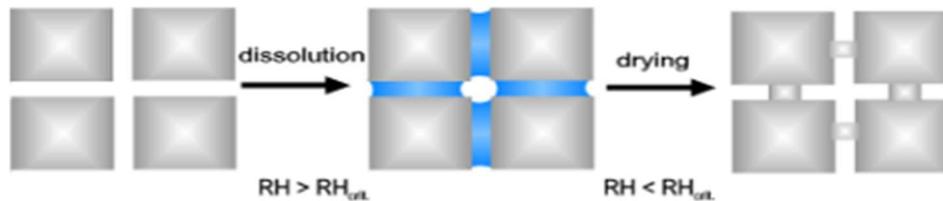
Em compostos cristalinos, a interação com a água presente na atmosfera serve como gatilho para o início do processo de aglomeração. A dissolução de partículas da superfície do sólido cria soluções líquidas que interagem tanto com a estrutura porosa do sólido quanto com as outras estruturas sólidas presentes no entorno dando a formação de pontes líquidas advindas da capilaridade da solução.

Conforme o grau de umidade relativa da atmosfera e as propriedades higroscópicas do sólido, maior será a massa de água absorvida e direcionada para a formação de pontes líquidas entre as partículas sólidas presentes. No caso de sais, este efeito causa a maior dissolução de sua superfície e por consequência leva a maior presença mássica do sal dissolvido nas pontes líquidas.

Dessa maneira, a formação de pontes cristalinas entre as partículas de sais ocorre devido ao processo de secagem destas pontes líquidas ricas em sais

dissolvidos. Este processo ocorre naturalmente dado que o grau de umidade relativa da atmosfera é menor que a umidade relativa crítica para o composto analisado e pode ser melhor visualizado na Figura 5.

Figura 5 - Formação de pontes líquidas e sólidas entre partículas cristalinas



Fonte: (PALZER, ANTONYUK, *et al.*, 2010)

A mudança na força de tensão de um aglomerado devido à secagem de pontes líquidas pode ser definida com a Equação 1 desenvolvida por Rumpf (1958).

$$\sigma_t = \frac{V_{diss}}{V_{aggl}} (1 - \varepsilon) \sigma_s \quad (1)$$

Onde  $\sigma_t$  é a força de tensão do aglomerado,  $V_{diss}$  é o volume de sólido dissolvido no aglomerado,  $V_{aggl}$  é o volume do aglomerado,  $\varepsilon$  é a porosidade do aglomerado e  $\sigma_s$  é a força de tensão do sólido com pontes cristalinas após secagem.

Com isso, vemos que quanto maior o volume dissolvido de sólido, maior será a tensão do aglomerado. Dessa maneira, a avaliação do volume dissolvido de sólido possui interesse prático para manejadores de fertilizantes para assim poderem prever tanto quantitativamente quanto qualitativamente o grau de empedramento que um produto irá desenvolver. Uma maneira de realizar essa avaliação é através de ensaios como o de água livre, que determina o percentual mássico de H<sub>2</sub>O presente em uma amostra de produto, e o de dureza, que determina a força necessária para quebrar um grão e assim se diferencia do teste de dureza da água.

### **3 Materiais e Métodos**

Este trabalho consistiu em testes experimentais, os quais foram realizados em laboratório de uma unidade de mistura de fertilizantes em Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Deste local, foi obtido as amostras de fertilizantes, equipamentos e reagentes utilizados. Foi seguido as melhores práticas da indústria para análise de critérios como dureza e água livre e utilizado os padrões de análise determinados pela unidade onde os testes foram realizados.

#### **3.1 Materiais**

##### *3.1.1 Soluções saturadas*

A formulação de soluções saturadas foi realizada mediante a utilização de dois sais. O sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ ) e o Iodeto de Potássio (KI) foram solubilizados, em excesso, com água destilada em béqueres de 200 ml e mantidos em agitador magnético durante 20 minutos em temperatura ambiente de maneira a garantir que a solução estivesse saturada. A soluções foram separadas e armazenadas com filme plástico sobre elas.

##### *3.1.2 Sais Fertilizantes*

Foram utilizados dois sais para as análises realizadas, coletados em armazém da unidade de mistura onde os testes foram realizados. O sal fertilizante nitrogenado de grade 14,5 00 00, cujo nome comercial é Nitrabor, e o sal fosfatado 00 17 00, cujo nome comercial é SSP17 (Super Simple Phosphate).

#### **3.2 Metodologia Experimental**

##### *3.2.1 Preparo das amostras*

As amostras coletadas de SSP17 e Nitrabor foram retiradas do local de armazenamento mediante varetas de PVC com aberturas ao longo do seu comprimento chamadas de “caladores”, responsáveis por perfurar o manto de fertilizante e remover da mesma profundidade os grãos de fertilizante em diversos pontos, garantindo uma amostra homogênea do manto de fertilizante. Os grãos foram despejados em sacos plásticos e levados ao laboratório da empresa.

Os grãos então foram divididos em menores parcelas para melhor manuseio das amostras através de caixa de divisão chamadas de “quarteador” que divide em dois a massa depositada em seu topo a cada passagem. As amostras foram separadas em porções de aproximadamente 100 gramas e depositadas em sacos de plástico. Estes foram selados de forma a impedir o contato com a atmosfera externa e identificados.

As amostras passaram por um conjunto de peneiras de mesh 7 e 8 de forma a garantir a granulometria média dos grãos entre 2.83 mm e 2.38 mm antes de sua utilização experimental. Foi retirado cerca de 60 gramas de cada amostra peneirada e transportada para bancada de pesagem para ser dividida em três partes com 20 gramas cada, armazenadas em béqueres plásticos de 100 ml que em seguida foram expostos a umidade relativa atmosférica constante.

### *3.2.2 Preparo da atmosfera controlada*

As soluções saturadas de sulfato de amônio ou de iodeto de potássio foram alternadamente posicionadas entre os experimentos de maneira a garantir diferentes condições de atmosferas. Estas foram posicionadas no centro de um dessecador de vidro vazio em conjunto com um medidor de temperatura e umidade da Minipa no modelo MT-241. Ao fechar a tampa do dessecador, é obtida uma atmosfera interna isolada da externa e assim possibilita a observação dos fenômenos.

### *3.2.3 Exposição da amostra*

As amostras de Nitrabor e de SSP foram organizadas em três béqueres plásticos para cada sal, totalizando seis béqueres contendo 20 gramas, e então dispostas ao redor da solução saturada dentro do dessecador. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Garantido que todas as amostras foram propriamente posicionadas, é fechado a tampa do dessecador e deixado durante duas horas de forma a permitir o equilíbrio interno da atmosfera.

A temperatura do ambiente foi controlada mediante aparelho ar-condicionado com o intuito de manter a temperatura entre 20°C e 25°C. Isto foi acompanhado mediante aparelho medidor posicionado internamente ao dessecador. As umidades

relativas obtidas foram de 63%, 66%, 68% e 72% nas temperaturas de 295,25 K, 293,25 K, 292,45 K e 295,65 K respectivamente. As temperaturas foram obtidas pela climatização do ambiente mediante uso de equipamento de ar-condicionado.

#### 3.2.4 Teste de Água Livre

Para o teste de água livre são pesados 6 cadinhos de alumínio que receberam parcela das amostras expostas. Com estes valores registrados, as amostras expostas a atmosfera de umidade relativa constante são removidas do dessecador após período determinado e são pesadas aproximadamente duas gramas de cada amostra nos cadinhos e se registra a massa de amostra usada.

Os cadinhos com amostras foram direcionados a estufa a vácuo da fabricante TECNAL no modelo TE-395 onde ficaram duas horas expostos a 50°C e vácuo de 500 mmHg. Ao término desta etapa de secagem, foram removidos todos compostos voláteis e umidade interna dos grânulos de forma a ser pesado a massa tanto do cadinho quanto da amostra seca. Utilizando a Equação 2 obtém-se o percentual mássico de componentes voláteis, no caso, a água, presente na amostra após a exposição da atmosfera.

$$\text{Água Livre (\%)} = 100\% - [(MF - MI)/MA] * 100\% \quad (2)$$

Na equação 2 temos que MF é a massa final da amostra com cadinho, MI é a massa inicial da amostra com cadinho e MA é a massa da amostra pesada.

#### 3.2.5 Teste de dureza

Para o ensaio de dureza, o restante das amostras expostas à atmosfera constante foi transportado para bancada de testagem de dureza. Utilizou-se um duromêtro da marca Realeza, com acionamento manual através de rosca no topo do equipamento, para realizar as medições da força necessária para a quebra dos grãos.

As amostras de Nitrabor foram colocadas em sacos plásticos e seladas para preservar suas propriedades enquanto foram realizados os testes com o SSP17. A escolha de se iniciar o teste com o SSP17 advém da necessidade de limpeza do equipamento após utilização com sal Nitrabor.

Os grãos de fertilizante foram coletados com uso de pinça e posicionados acima da célula de carga do duromêtro. Então, é rotacionado a rosca superior ao cilindro do duromêtro até que ele encoste no grão e quebre este, de maneira que o equipamento registra a força exercida no momento da quebra. Para cada amostra presente foram coletados 25 pontos e feito a média destes.

### **3.3 Metodologia de Análise de Dados**

As análises realizadas no conjunto de dados coletados durante os experimentos se baseiam na verificação da presença ou não de influência nos fatores controlados sobre os fatores medidos. Esta verificação parte da hipótese inicial de que os fatores temperatura e umidade relativa apresentam influência significativa nos valores de dureza e água livre de sais fertilizantes.

Do conjunto de dados é possível identificar diferentes grupos de resultados relacionados entre si pelos fatores controlados. Assim, estatisticamente a verificação da diferença entre estes grupos de dados passa pela negação da hipótese de que as médias dos valores obtidos em cada grupo são iguais. Para tanto, ferramentas estatísticas como a análise de variância (ANOVA) providenciam resultados chave quanto aos valores-p do conjunto de dados, comumente utilizado para determinar a rejeição de hipóteses nulas para um determinado nível de significância (FERREIRA e PATINO, 2015).

Para a realização destas análises, foi utilizado dois softwares para a análise de dados e registro deles. A apresentação de dados em planilhas e registro de resultados foi realizado mediante software Microsoft Excel da companhia Windows em sua versão 2302. Já a análise estatística de dados foi realizada com o software já citado e o Past: Paleontological Statistics da companhia Palaeontologia Electronica em sua versão 4.12b.

## **4 Resultados**

Os resultados obtidos dos procedimentos experimentais foram registrados em tabelas eletrônicas de maneira a facilitar a realização de análises e exportações para

diversos softwares necessários. Dessa maneira, os resultados dos testes de água livre (Tabela 1) e de dureza (Tabela 2) foram compilados em duas tabelas separadas para fins de melhor visualização.

Tabela 1 - Resultados para testes de água livre

Resultados obtidos para testes de água livre				
Sal	Variavel Independente		Massa da amostra (g)	Variavel Dependente
	UR	Temperatura (K)		Resultado (%)
Nitrabor	68%	292,45	2,0679	0,4497
Nitrabor	68%	292,45	2,0148	0,3623
Nitrabor	68%	292,45	2,0152	0,2829
Nitrabor	63%	295,25	2,0966	0,4388
Nitrabor	63%	295,25	2,0996	0,3191
Nitrabor	63%	295,25	2,0609	0,3105
Nitrabor	72%	295,65	1,9639	0,2851
Nitrabor	72%	295,65	1,9829	0,3278
Nitrabor	72%	295,65	2,0136	0,3029
Nitrabor	66%	293,25	2,1101	0,2559
Nitrabor	66%	293,25	2,0078	0,3038
Nitrabor	66%	293,25	2,0112	0,2039
SSP 17	68%	292,45	2,0137	2,2595
SSP 17	68%	292,45	2,0217	2,4979
SSP 17	68%	292,45	2,0217	2,4484
SSP 17	63%	295,25	2,0358	2,2939
SSP 17	63%	295,25	2,0520	2,4074
SSP 17	63%	295,25	2,0419	2,1842
SSP 17	72%	295,65	2,0185	2,0609
SSP 17	72%	295,65	1,9866	1,9330
SSP 17	72%	295,65	2,0010	1,9590
SSP 17	66%	293,25	2,0065	2,0384
SSP 17	66%	293,25	2,0301	2,1132
SSP 17	66%	293,25	2,0286	2,2528

Na Tabela 1, pode-se ver os diversos dados disponíveis e coletados durante os procedimentos experimentais. Como exposto previamente, temos a variação dos sais usados para criação das atmosferas de 63%, 66%, 68% e 72% nas temperaturas de 295,25 K ;293,25 K ;292,45 K e 295,65 K respectivamente. Como descrito na metodologia experimental, os valores de massa da amostra, do peso inicial do cadinho e do peso final do sistema são utilizados para obter os valores de água livre mediante a equação 2, dispostos na coluna “Resultados”.

Tabela 2 - Resultados para testes de dureza

Resultados obtidos para teste de dureza			
Sal	Variável Independente		Variável Dependente
	UR	Temperatura (K)	Média (kg/cm <sup>2</sup> )
Nitrabor	68%	292,45	4,6
Nitrabor	68%	292,45	5,3
Nitrabor	68%	292,45	5,6
Nitrabor	63%	295,25	5,4
Nitrabor	63%	295,25	4,3
Nitrabor	63%	295,25	4,9
Nitrabor	72%	295,65	4,1
Nitrabor	72%	295,65	4,3
Nitrabor	72%	295,65	3,7
Nitrabor	66%	293,25	4,3
Nitrabor	66%	293,25	4,4
Nitrabor	66%	293,25	3,7
SSP 17	68%	292,45	2,1
SSP 17	68%	292,45	2,0
SSP 17	68%	292,45	2,2
SSP 17	63%	295,25	1,7
SSP 17	63%	295,25	2,4
SSP 17	63%	295,25	2,1
SSP 17	72%	295,65	1,8
SSP 17	72%	295,65	2,1
SSP 17	72%	295,65	2,2
SSP 17	66%	293,25	1,7
SSP 17	66%	293,25	2,0
SSP 17	66%	293,25	2,1

Na Tabela 2, pode-se observar os valores obtidos para os testes de dureza realizados, onde as médias das 25 prensagens realizadas para cada amostra são dispostas na coluna “Média”. Com as duas tabelas é possível realizar as demais análises dos dados de maneira a verificar as interações entre as variáveis independentes, temperatura e umidade relativa, com as variáveis dependentes.

#### 4.1 Análise de Variância

A análise de variância entre os grupos de amostras tem como objetivo discernir quais fatores controlados durante o experimento apresentam impacto nas médias dos resultados. Isto está de acordo com as práticas estatísticas para determinar se dois conjuntos de dados para um fator de um ou dois níveis possuem médias

estatisticamente diferentes e assim possivelmente apresentam influência significativa com o fator medido.

#### *4.1.1 Avaliação da Temperatura*

Durante os experimentos, não foi possível se obter a manutenção exata da temperatura ao longo dos diferentes experimentos. Isto ocorreu dado que o método de controle de temperatura utilizado fora a climatização do ambiente.

Na análise dos dados obtidos, a diferença entre as temperaturas alcançadas para ensaios experimentais nas atmosferas de 68% e 66% foi de 0,8 K, enquanto a diferença desta variável nos ensaios nas umidades relativas de 63% e 72% foi de 0,4K. A diferença mínima obtida do aparelho Minipa MT-241 é de 1°C, de maneira que as diferenças obtidas nas temperaturas em cada um dos conjuntos de ensaios não são significativas para serem distinguidas e, portanto, assumiu-se as médias entre os ensaios de cada grupo com a temperatura alcançada no experimento, sendo elas de 292,85K para o primeiro grupo mencionado e de 295,45K para o segundo grupo.

Ademais, para fins de análise sobre a influência do fator umidade relativa sobre os resultados obtidos, a diferença entre as temperaturas de 292,85K e 295,45K foi presumida como muito pequena para causar efeitos nos resultados, dado que esta diferença é de 2,6K.

#### *4.1.2 ANOVA Umidade Relativa*

Passada a análise do fator temperatura, pode-se analisar a influência da umidade relativa no conjunto de dados, considerando esta como fator único. Foi realizado as ANOVA's para os quatro conjuntos de dados disponíveis presentes na Tabela 3, onde também é possível verificar as médias e os desvios padrões dos conjuntos de dados.

Tabela 3 - Conjunto de dados por umidade relativa

Água Livre - Nitrabor				
Umidade Relativa	68%	66%	63%	72%
Valores	0,4497	0,2559	0,4388	0,2851
	0,3623	0,3038	0,3191	0,3278
	0,2829	0,2039	0,3105	0,3029
Média	0,36	0,25	0,36	0,31
Desvio Padrão	0,08	0,05	0,07	0,02
Água Livre - SSP17				
Umidade Relativa	68%	66%	63%	72%
Valores	2,2595	2,0384	2,2939	2,0609
	2,4979	2,1132	2,4074	1,933
	2,4484	2,2528	2,1842	1,959
Média	2,4	2,1	2,3	1,98
Desvio Padrão	0,1	0,1	0,1	0,07
Dureza - Nitrabor				
Umidade Relativa	68%	66%	63%	72%
Valores	4,6	4,3	5,4	4,1
	5,3	4,4	4,3	4,3
	5,6	3,7	4,9	3,7
Média	5,2	4,1	4,9	4,0
Desvio Padrão	0,5	0,4	0,6	0,3
Dureza - SSP17				
Umidade Relativa	68%	66%	63%	72%
Valores	2,1	1,7	1,8	1,7
	2	2,4	2,1	2
	2,2	2,1	2,2	2,1
Média	2,1	2,1	2,0	1,9
Desvio Padrão	0,1	0,4	0,2	0,2

Tabela 4 - Resultado de testes ANOVA para umidade relativa

	Valor P
Água Livre - Nitrabor	0,181441
Água Livre - SSP17	0,006074
Dureza - Nitrabor	0,037745
Dureza - SSP17	0,836523

Na Tabela 4, pode-se ver que dois dos quatro conjuntos de dados apresentaram valores p abaixo de 0,05, sendo estes a Água Livre para o SSP17 e a dureza para o Nitrabor, indicando que a influência da umidade é significativa nestes parâmetros acima mencionados com nível de confiança de 95 %. Os valores p de água livre do Nitrabor e a dureza do SSP17 são maiores que 0,05, e deste modo não apresentaram diferença significativa nestes parâmetros mesmo exposto em diferentes condições de umidade, dentro do range de umidades testados. Desta forma não é possível afirmar que existe influência da umidade nestes parâmetros, resultado que pode estar confundido devido ao grande desvio padrão apresentado por algumas amostras.

#### 4.1.3 Tukey Água Livre SSP17

Para uma análise mais profunda, foi realizado testes de Tukey para identificar quais os pares de média de fato apresentam diferença significativa apontada pela ANOVA. Na tabela A1, no apêndice, estão apresentados os valores de q para cada par de dados. Na Tabela 5, pode-se verificar que a média de água livre das amostras obtidas nos ensaios com atmosfera controlada em 72% de umidade relativa são diferentes das obtidas em 63% e 68%, mas igual estatisticamente da obtida em UR de 66%. Já os outros pares de UR não apresentaram diferença significativa para as médias obtidas, em nível de significância de 5%.

Tabela 5 - Resumo da diferenciação das médias da água livre do SSP17

63%	66%	68%	72%
2,2952 <sup>ab</sup>	2,1348 <sup>abc</sup>	2,4020 <sup>a</sup>	1,9843 <sup>c</sup>
Letras iguais indicam que valores não apresentam diferença significativa com nível de confiança de 95 %.			

#### 4.1.4 Tukey Dureza Nitrorbor

De maneira análoga a realizada na análise de água livre do SSP17, foi realizado um teste de Tukey para o grupo de dados de dureza do Nitrorbor.

Na Tabela A.2, localizada no apêndice, estão apresentados os valores de q para cada par de dados. Na Tabela 6 temos que as médias de 66% e 68% se diferenciam significativamente assim como as de 68% e 72%. Já os outros valores obtidos nos demais pares de UR não apresentaram estatisticamente uma mudança nas médias obtidas, para nível de confiança de 95%.

Tabela 6 - Resumo da diferenciação das médias da dureza do nitrorbor

63%	66%	68%	72%
4,9 <sup>a</sup>	4,1 <sup>a</sup>	4,9 <sup>ab</sup>	4,0 <sup>a</sup>
Letras iguais indicam que valores não apresentam diferença significativa com nível de confiança de 95 %.			

#### 4.1.5 *Análise dos resultados para pares de umidades tomadas a mesma temperatura*

Para descartar a possibilidade de efeito confundido dado a pequena diferença da temperatura mencionada (2,6 K), foi feita análises de diferenciação das médias para os pares de umidade relativa que estavam sobre mesma temperatura (66% - 68% e 63% - 72%).

Tabela 7 - Resultados dos testes ANOVA para os pares de umidade relativa a mesma temperatura

	66% - 68%	63% - 72%
Água Livre Nitrabor	0,1207	0,3045
Água Livre SSP17	0,0497	0,0145
Dureza Nitrabor	0,0485	0,0837
Dureza SSP17	0,8820	0,5879

Na Tabela 7, pode-se verificar que os testes de água livre do Nitrabor e a dureza do SSP17 continuam sem mostrar valores de p abaixo de 0,05, condizentes com as análises feitas na seção 4.1.3. Para os valores de água livre do SSP17 e de dureza do Nitrabor, temos que os valores de p para a faixa de 66%-68% indicam a diferenciação das médias entre este grupo, valor diferente do obtido nos testes Tukey realizados previamente nas seções 4.1.4 e 4.1.5., mostrando diferença significativa, mesmo diminuindo graus de liberdade ao se retirar conjuntos de amostras quando comparada a ANOVA apresentada na seção 4.1.2.

Este resultado nos indica que a análise de todos os grupos de umidade relativa possui algum efeito não presente quando é analisado os grupos tomados a mesma temperatura. Existe a possibilidade de este efeito ser justamente a temperatura, dado que este fator é o qual houve alguma alteração conhecida entre os dois pares de UR. Outra possibilidade é estes pontos em específicos apresentarem variância experimental menor, devido a outro fator, podendo ser relacionado à condução das análises, por exemplo.

#### 4.1.6 *Análise da diferenciação das médias entre sais não expostos e expostos a umidade controlada*

Para identificar se a exposição dos sais a umidades controladas possui algum efeito sobre os resultados de água livre e dureza dos sais, é preciso comparar as

médias entre os resultados obtidos e os valores destes parâmetros para amostras que não foram expostas.

Assim, foi realizado a compilação de dados históricos recentes de análises realizadas pela equipe de laboratório da empresa de fertilizantes. Pegou-se dados no período entre outubro e dezembro de 2022. A base de dados utilizada se encontra velada de compartilhamento devido a políticas internas da companhia.

Tabela 8 - Resultado das ANOVA's entre dados pré e pós exposição a atmosferas controladas

	Valor P
Água Livre Nitrabor	0,177091
Água Livre SSP17	0,002048
Dureza Nitrabor	8,07E-09
Dureza SSP17	0,013237

Com estes dados, foi realizado testes ANOVA entre os valores obtidos após a exposição e os dados históricos para verificar a hipótese nula de igualdade das médias destes dois grupos de dados. Na Tabela 8, fica indicado que os testes de água livre do SSP17 e as durezas para o Nitrabor e o SSP17 possuem valor p abaixo de 0,05, sinalizando que a exposição a atmosfera controlada causou alteração nas médias dos resultados. Já a água livre do Nitrabor obteve valor de p acima do critério exigido, de maneira que não se pode estatisticamente diferenciar os resultados obtidos antes e após a exposição das amostras para a faixa de umidade relativa e temperatura testada.

#### 4.1.7 Apontamento de causas de variabilidade nos resultados obtidos

De maneira a buscar causas na variabilidade dos resultados quanto aos desvios das médias obtidas, foi realizado uma análise de fatores experimentais que pudessem originar desvios quanto a realidade. As Tabelas 9 e 10 introduzem uma destas possíveis causas.

Tabela 9 - Resultados de água livre para sal Nitrabor

N do Cadinho	Sal	UR	Peso Inicial (g)	Resultado (%)
23	Nitrabor	0,63	7,1338	0,4388
46	Nitrabor	0,63	6,9173	0,3105
24	Nitrabor	0,63	6,8921	0,3191
96	Nitrabor	0,66	8,5931	0,3038
86	Nitrabor	0,66	6,3498	0,2559
99	Nitrabor	0,66	6,1864	0,2039
23	Nitrabor	0,68	7,1325	0,4497
46	Nitrabor	0,68	6,9152	0,2829
24	Nitrabor	0,68	6,8898	0,3623
96	Nitrabor	0,72	8,593	0,3278
86	Nitrabor	0,72	6,3482	0,2851
99	Nitrabor	0,72	6,1861	0,3029

Tabela 10 - Resultados de água livre para sal SSP17

N do Cadinho	Sal	UR	Peso Inicial (g)	Resultado (%)
47	SSP 17	0,63	7,4746	2,2939
52	SSP 17	0,63	7,338	2,1842
48	SSP 17	0,63	7,1321	2,4074
47	SSP 17	0,66	7,4764	2,1132
48	SSP 17	0,66	7,1336	2,2528
46	SSP 17	0,66	6,9195	2,0384
47	SSP 17	0,68	7,4728	2,2595
52	SSP 17	0,68	7,3376	2,4484
48	SSP 17	0,68	7,1321	2,4979
47	SSP 17	0,72	7,4757	1,9330
48	SSP 17	0,72	7,1331	1,9590
46	SSP 17	0,72	6,9212	2,0609

Visualizando os valores obtidos para os testes de água livre, foi verificado que há uma relação entre a massa dos cadinhos utilizados durante a etapa de secagem e os valores obtidos. Nas tabelas 9 e 10, estão sinalizados em vermelho os maiores valores de água livre obtidos para cada triplicata realizada, sinalizadas em cores diferentes. Também em vermelho, vemos os números dos cadinhos usados nos testes, de forma que se pode verificar a prevalência dos cadinhos 23 e 96 nos testes de água livre para o Nitrabor e o cadinho 48 para o teste de água livre do SSP17, sendo estes aparentemente atrelados a resultados com maior diferença dentro da triplicata. Buscando as causas dessa prevalência, foi analisado as massas dos cadinhos usando a Tabela 11.

Tabela 11 - Relação entre peso de cadinhos utilizados

Água Livre Nitrabor		Água Livre SSP17	
N do Cadinho	Peso Inicial (g)	N do Cadinho	Peso Inicial (g)
96	8,5931	47	7,4764
96	8,5930	47	7,4757
23	7,1338	47	7,4746
23	7,1325	47	7,4728
46	6,9173	52	7,3380
46	6,9152	52	7,3376
24	6,8921	48	7,1336
24	6,8898	48	7,1331
86	6,3498	48	7,1321
86	6,3482	48	7,1321
99	6,1864	46	6,9212
99	6,1861	46	6,9195

Na tabela 11, as colunas “Peso Inicial (g)” estão organizadas em ordem decrescente. Temos que as massas dos cadinhos 23 e 96 são maiores que a média do conjunto de cadinhos usados no teste para o Nitrabor, indicando a possibilidade de haver uma relação direta entre a massa e o resultado do teste. No entanto, analisando a massa do cadinho 48 para o teste com SSP17, tem-se que ele apresenta massa inferior à média dos cadinhos usados no teste contradizendo a possibilidade citada anteriormente.

Realizando a comparação da variância dos resultados com os cadinhos mencionados e sem eles obtêm-se uma redução de 55% na variância experimental para água livre para o Nitrabor e de 11% para o SSP17, indicando que a busca na padronização das massas dos cadinhos utilizados nos testes de água livre é interessante para obter-se resultados com menor variância, ou seja, mais precisos.

Outra causa possível de variação nos resultados obtidos para água livre é a possível interferência da realização da secagem de sais com propriedades físico-químicas diferentes ao mesmo tempo. No uso de sais com valores de água livres diferentes, o tempo necessário para garantir que ambos os sais atinjam o nível de secagem total seja possivelmente diferente dado a maior massa de água presente em sais fosfatados do que em nitrogenados.

Dessa forma, a secagem em conjunto dos sais Nitrabor e SSP17 pode ter causado influências nos resultados obtidos. Junto a isso, a experiência pessoal da equipe laboratorial responsável pelas testagens rotineiras converge com essa

possibilidade, dando-se preferência a realização das secagens isoladas de cada categoria de sal fertilizante (Fosfatados e Nitrogenados).

Por fim, no que diz respeito à comparação de valores de parâmetros obtidos antes e após a exposição dos sais a atmosferas controladas, uma possível causa de erro está relacionada às condições internas da empresa onde os dados históricos foram obtidos, em que não há disponibilidade de dados no período de janeiro de 2023, sendo que a coleta de amostras para realização dos testes feitos no início de fevereiro pode ter valores diferentes por talvez, parte da massa coleta ser oriunda de outro lote não analisado.

#### *4.1.8 Impacto dos resultados sobre a utilização dos sais fertilizantes testados*

Dos dados obtidos na seção 4.1.6, a exposição dos sais fertilizantes testados a atmosferas controladas entre 63% e 72% de UR causa efeitos nos valores de água livre, com exceção do Nitrabor, e nos valores de dureza. Como estes resultados são parâmetros de avaliação da quantidade de água presente dentro dos sólidos, fator este que leva ao empedramento dos sais fertilizantes, o controle da exposição do produto que contenha os sais Nitrabor e SSP17 a atmosferas dentro do range testado é interessante.

A possível influência na qualidade do produto expedido ou efeitos ao consumidor final recaem sobre a garantia de que o sal fertilizante utilizado está propriamente isolado do contato de atmosferas como as testadas. As consequências dessas influências de qualidade partem desde a aglomeração de placas de sais nos equipamentos produtivos até custos financeiros e de satisfação no consumidor final, responsável pela utilização do produto em sua lavoura em máquinas com alto custo de manutenção e distribuição ineficaz do fertilizante no campo.

Ademais, o tempo de manipulação deste produto em linha produtiva representa um curto período de exposição, sendo os testes realizados neste trabalho (duas horas) suficientemente superior. Assim, a preocupação de um gestor de produção que envolva os produtos analisados deve ser voltada para paradas de maquinário que acarretem tempo de exposição similares ou superiores ao avaliado.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Empedramento dos produtos causam danos e dificuldades ao longo da cadeia de valor do fertilizante e assim o estudo dos fatores que levam a este fenômeno são necessários. Com isso, os testes realizados neste trabalho foram projetados pensando nos ranges de umidade relativa do Rio Grande do Sul, de maneira a compreender os interesses dos diversos produtores e empresas que manuseiam estes produtos rotineiramente localizados no Estado.

A exposição dos sais fertilizantes testados nas umidades controladas de 63, 66, 68 e 72% mostraram em parte afetar os resultados obtidos para indicadores importantes usados na identificação do grau de empedramento, como a água livre e a dureza.

Dessa forma, a exposição do sal fertilizante fosfatado SSP17 ao range selecionado mostrou afetar a água livre presente no sólido e sua dureza, alterando a média dos resultados obtidos entre 63% e 72% de UR comparados com os valores históricos. Além disso, o sal nitrogenado Nitabor também mostrou-se afetar seu resultado de dureza quando exposto a umidades relativas no range citado, mas não mostrou estatisticamente apresentar médias diferentes de água livre quando comparado aos valores históricos.

Este resultado mostra a importância do controle no manejo e armazenamento destes sais quando em contato com umidades relativas entre 63% e 72%, de maneira que as boas práticas de armazenagem de sais fertilizantes devem ser seguidas, evitando o contato desnecessário dos sais com a atmosfera e garantindo celeridade na movimentação de produtos pelas linhas produtivas. Ademais, o cuidado do armazenamento dos produtos pelos clientes também se faz necessário para a utilização posterior dos sais sem danos ao maquinário e plantações.

Os métodos de testagem de água livre mostraram a relevância de utilizar condições experimentais padrão e replicáveis, com a utilização de cadinhos com massas similares e realizar a secagem separadamente dos diferentes tipos de sal podem diminuir a variabilidade dos resultados, aumentando assim a confiança sobre o efeito da exposição a diferentes atmosferas neste teste.

Por fim, para atmosferas com UR fora do range selecionado a possibilidade de futuros testes existe, de maneira a avaliar se a influência do percentual de umidade relativa afeta os sais em valores menores que os utilizados neste trabalho. Além disso, a testagem na faixa selecionada de 63% a 72% para outros sais pode mostrar melhor os comportamentos dos grupos fosfatados e nitrogenados.

## REFERÊNCIAS

- APLICAÇÃO ao Solo. **SQM Vitas**, 2018. Disponível em: <https://sqm-vitas.com.br/nutricao/caracteristicas-de-fertilizantes-granulados/>. Acesso em: 24 jan. 2022.
- FERNÁNDEZ, L. **Statista**, 24 Novembro 2021. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1252656/nitrogen-fertilizer-production-by-country/>.
- FERREIRA, Juliana ; PATINO, Cecilia. O que realmente significa o valor-p? **Sociedade Brasileira de Pneumologia e Tisiologia**, 2015.
- GALLOWAY, J. N. A. C. E. B. Reactive Nitrogen and The World: 200 Years of Change. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, 1 Março 2002. 64-71.
- GALLOWAY, James ; BLEEKER, Albert ; ERISMAN, Jan W. The Human Creation and Use of Reactive Nitrogen: A Global and Regional Perspective. **Annual Review of Environment and Resources**, 46, Outubro 2021. 255-288.
- GARSIDE, M. **Statista**, 2 Agosto 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/604174/distribution-of-potash-reserves-worldwide-by-select-country/>.
- GARSIDE, M. **Statista**, 15 Março 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/681747/phosphate-rock-reserves-by-country/>.
- HADAS, A.; ROSENBERG, R. Guano as a nitrogen source for fertigation in organic farming. **Fertilizer Research**, 31, 1992. 209-214.
- HERGERT, Gary. Institute of Agriculture and Natural Resources Crop Watch. Disponível em: <https://cropwatch.unl.edu/fertilizer-history-p1>. Acesso em: 20 Março 2023.
- J. BENTON JONES, Jr. **Plant Nutrition and Soil Fertility Manual, Second Edition**. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.
- PALZER, Stefan *et al.* Adhesion forces between water-soluble particles - Material properties, theory of adhesion and modelling of agglomeration processes, 2010.
- RIBEIRO, D. Processo de Haber-Bosch. **Revista de Ciência Elementar**, 13 Abril 2012. 31.

## APÊNDICE A

Tabela A.1 - Resultados de teste Tukey para água livre do SSP17

Pares de Grupos	Diferença Absoluta	Erro Padrão	Q Tukey	Q Crit
63%-66%	2,2	0,554109228	3,970336329	4,529
63%-68%	0,9	0,554109228	1,624228498	
63%-72%	2,5	0,554109228	4,511745829	
66%-68%	3,1	0,554109228	5,594564828	
66%-72%	0,3	0,554109228	0,541409499	
68%-72%	3,4	0,554109228	6,135974327	

Tabela A.2 - Resultados de teste Tukey para dureza do Nitrabor

Pares de Grupos	Diferença Absoluta	Erro Padrão	Q Tukey	Q Crit
63%-66%	0,4811	0,183071649	2,627932854	4,529
63%-68%	0,3203	0,183071649	1,749588221	
63%-72%	0,9326	0,183071649	5,094180378	
66%-68%	0,8014	0,183071649	4,377521075	
66%-72%	0,4515	0,183071649	2,466247524	
68%-72%	1,2529	0,183071649	6,843768599	