

Ensaaios nas Ciências Agrárias e Ambientais 6

Jorge González Aguilera
Alan Mario Zuffo
(Organizadores)



Atena
Editora

Ano 2019

Jorge González Aguilera
Alan Mario Zuffo
(Organizadores)

Ensaio nas Ciências Agrárias e
Ambientais 6

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

E59 Ensaio nas ciências agrárias e ambientais 6 [recurso eletrônico] /
Organizadores Jorge González Aguilera, Alan Mario Zuffo. –
Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Ensaio nas
Ciências Agrárias e Ambientais; v. 6)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-042-1

DOI 10.22533/at.ed.421191601

1. Agricultura. 2. Ciências ambientais. 3. Pesquisa agrária -
Brasil. 4. Tecnologia sustentável. I. Aguilera, Jorge González. II.
Zuffo, Alan Mario.

CDD 630

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de
responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos
autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra “*Ensaio nas Ciências Agrárias e Ambientais*” aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora, em seu Volume VI, apresenta, em seus 21 capítulos, conhecimentos aplicados nas Ciências Agrárias com um grande apelo Ambiental.

O manejo adequado dos recursos naturais disponíveis na natureza é importante para termos uma agricultura sustentável. Deste modo, a necessidade atual por produzir alimentos aliada à necessidade de preservação e reaproveitamento de recursos naturais, constitui um campo de conhecimento dos mais importantes no âmbito das pesquisas científicas atuais, gerando uma crescente demanda por profissionais atuantes nessas áreas, assim como, de atividades de extensionismo que levem estas descobertas até o conhecimento e aplicação dos produtores.

As descobertas atuais têm promovido o incremento da produção e a produtividade nos diversos cultivos de lavoura. Nesse sentido, as tecnologias e manejos estão sendo atualizadas e, as constantes mudanças permitem os avanços na Ciências Agrárias de hoje. O avanço tecnológico, pode garantir a demanda crescente por alimentos em conjunto com a sustentabilidade socioambiental.

Este volume traz artigos alinhados com a produção agrícola sustentável, ao tratar de temas relacionados com produção e respostas de frutais, forrageiras, hortaliças e florestais. Temas contemporâneos que abordam o melhor uso de fontes nitrogenadas, assim como, adubos biológicos e responsabilidade socioambientais tem especial apelo, conforme a discussão da sustentabilidade da produção agropecuária e da preservação dos recursos naturais.

Aos autores dos diversos capítulos, pela dedicação e esforços sem limites, que viabilizaram esta obra que retrata os recentes avanços científicos e tecnológicos nas Ciências Agrárias e Ambientais, os agradecimentos dos Organizadores e da Atena Editora.

Por fim, esperamos que este livro possa colaborar e instigar aos profissionais das Ciências Agrárias e áreas afins, trazer os conhecimentos gerados nas universidades por professores e estudantes, e pesquisadores na constante busca de novas tecnologias e manejos que contribuam ao aumento produtivo de nossas lavouras, assim, garantir incremento quantitativos e qualitativos na produção de alimentos para as futuras gerações de forma sustentável.

Jorge González Aguilera
Alan Mario Zuffo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA DE β -GALACTOSIDASE EM DIFERENTES FAIXAS DE TEMPERATURA E PH

Renata Fialho Teixeira
Luciano dos Santos Almeida
Caroline Costa Moraes
Ana Paula Manera

DOI 10.22533/at.ed.4211916011

CAPÍTULO 2 8

CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE JAMBOLÃO (*SYZYGIUM CUMINI*)

Carla Daiane Lubke Ucker
Natália Rodrigues Carvalho
Roberta Carvalho Buchweitz
Caroline Dellinghausen Borges
Francine Novack Victoria
Rui Carlos Zambiasi
Rogério Antonio Freitag
Raquel Guimarães Jacob
Daniela Hartwig de Oliveira
Eliezer Avila Gandra

DOI 10.22533/at.ed.4211916012

CAPÍTULO 3 21

MANEJO DO NITROGÊNIO NO MILHO: EFEITOS NO DESENVOLVIMENTO DA PLANTA E PRODUTIVIDADE DE GRÃOS

Tiago de Souza Santiago
Crissogno Mesquita dos Santos
Debora Novotck Carvalho da Silva
Marcia Everlane de Carvalho Silva
Francisca Laila Santos Teixeira
Joás de Carvalho Almeida
Alison Veloso da Costa Cunha
Ângelo Augusto Ebling
Daiane de Cinque Mariano
Ricardo Shigueru Okumura

DOI 10.22533/at.ed.4211916013

CAPÍTULO 4 33

MICROPARTICLES OF PURPLE BRAZILIAN CHERRY JUICE: CHARACTERIZATION, RELEASE PROFILE AND FOOD APPLICATION

Josiane Kuhn Rutz
Caroline Dellinghausen Borges
Rui Carlos Zambiasi
Cristina Jansen Alves
Fernanda Doring Krumreich
Michele Maciel Crizel-Cardozo

DOI 10.22533/at.ed.4211916014

CAPÍTULO 5 48

PLANTAS DE COBERTURA DE INVERNO E A SUA INFLUENCIA SOBRE OS COMPONENTES DE PRODUÇÃO DA CULTURA DA SOJA

Guilherme Guerin Munareto
Claiton Ruviaro

DOI 10.22533/at.ed.4211916015

CAPÍTULO 6 61

POTENCIAL ALELOPÁTICO DE EXTRATO AQUOSO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR SOBRE BUVA (*Conyza canadensis*) E CAPIM AMARGOSO (*Digitaria insularis*)

Daniele Cristina Parthey
Érick Vinícius Pellizzari
Pedro Valério Dutra de Moraes
Ilana Niqueli Talino dos Santos
Adriana Bezerra de Lima

DOI 10.22533/at.ed.4211916016

CAPÍTULO 7 65

PRODUÇÃO DE ALFACE (*LACTUCA SATIVA L.*) UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE ADUBOS EM UM SISTEMA ORGÂNICO

Antonio Geovane de Moraes Andrade
Glêidson Bezerra de Góes
Francisca Luiza Simão de Souza
Rildson Melo Fontenele

DOI 10.22533/at.ed.4211916017

CAPÍTULO 8 70

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE NITROGENADO EM FASE AQUOSA POR PLASMA FRIO DE AR ATMOSFÉRICO

Samantha Torres Ohse
Péricles Inácio Khalaf

DOI 10.22533/at.ed.4211916018

CAPÍTULO 9 83

PRODUÇÃO DE MUDAS DE ALFACE EM SUBSTRATOS ALTERNATIVOS

Alan Mario Zuffo
Jorge González Aguilera
Roney Eloy Lima
Rafael Felipe Ratke
Karen Annie Dias de Moraes
Werverth Costa Martins
Amanda Camila Silva Trento
Jorge Xavier da Silva

DOI 10.22533/at.ed.4211916019

CAPÍTULO 10 90

PRODUÇÃO DE MUDAS DE MELANCIA EM SUBSTRATO ENRIQUECIDO COM CINZA VEGETAL

Francisco Ronaldo Alves de Oliveira
Wallison de Sousa Carvalho
Lucas dos Santos Silva
Creiton Sousa Brito
Maicon Oliveira Miranda
Oswaldo Nogueira de Sousa Neto

DOI 10.22533/at.ed.42119160110

CAPÍTULO 11 98

PRODUÇÃO DE ÓLEO D-LIMONENO A PARTIR DA CASCA DA LARANJA PARA USAR COMO COMBUSTÍVEL EM MOTOR A DIESEL

Letícia de Melo Ferreira Silva
Emília Juliana Ferreira da Silva
Henrique John Pereira Neves

DOI 10.22533/at.ed.42119160111

CAPÍTULO 12 103

PRODUÇÃO DE SORGO CULTIVAR SS318 EM CULTIVO SOLTEIRO E CONSORCIADO COM FEIJÃO CAUPI EM DOIS ESPAÇAMENTOS

Daniel Parente Barbosa
Caroline Pimentel Maia
Andressa Santana Costa
Andréa Krystina Vinente Guimarães

DOI 10.22533/at.ed.42119160112

CAPÍTULO 13 110

PRODUTIVIDADE DA ALFACE LISA EM EMBALAGENS REAPROVEITADAS PARA CULTIVO DE HORTALIÇAS

Edvirges Conceição Rodrigues
Wânia dos Santos Neves

DOI 10.22533/at.ed.42119160113

CAPÍTULO 14 116

QUALIDADE DE GRÃOS DE SOJA TRANSGÊNICA RR E INTACTA RR2 PRO NA SECAGEM

Marília Boff de Oliveira
Paulo Carteri Coradi
Sabrina Dalla Corte Bellochio
Zanandra Boff de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.42119160114

CAPÍTULO 15 123

QUALIDADE FISIOLÓGICA DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam. SOB A INFLUÊNCIA DO TEGUMENTO

Rosária da Costa Faria Martins
Madelon Rodrigues Sá Braz
Mariluci Sudo-Martelleto
Vânia Rosal Guimarães Nascimento

DOI 10.22533/at.ed.42119160115

CAPÍTULO 16 133

QUALIDADE TECNOLÓGICA DE FEIJÃO BRS ESTILO SUBMETIDO À DIFERENTES TEMPERATURAS DE SECAGEM

Geraldo Acácio Mabasso
Valdiney Cambuy Siqueira
Maria Heloisa Junqueira
Wellytton Darci Quequeto
Rafael Araújo Leite
Vanderleia Schoeninger
Tábata Zingano Bischoff Soares

DOI 10.22533/at.ed.42119160116

CAPÍTULO 17 147

QUANTIFICAÇÃO DA FITOMASSA PARA A COBERTURA DO SOLO EM PLANTIO IRRIGADO

Jonatan Levi Ferreira de Medeiros
Priscila Pascali da Costa Bandeira
Poliana Maria da Costa Bandeira
Suedêmio de Lima Silva
Ana Beatriz Alves de Araújo
Erllan Tavares Costa Leitão
Joaquim Odilon Pereira

DOI 10.22533/at.ed.42119160117

CAPÍTULO 18 154

RENDIMENTO BIOLÓGICO E COMPONENTES MORFOLÓGICOS DE CULTIVARES DE SOJA COM DIFERENTES GRUPOS DE MATURAÇÃO SUBMETIDOS A DESFOLHA NOS ESTÁDIOS V6 E R3

Murilo Miguel Durlí
Lucieli Santini Leolato
Vander Liz de Oliveira
Hugo François Kuneski
Thais Lemos Turek
Marcos Cardoso Martins Júnior

DOI 10.22533/at.ed.42119160118

CAPÍTULO 19 160

RESPOSTA DO TEOR DE CLOROFILA DA ALFACE À CLIMATOLOGIA DE BOM JESUS-PI

Lucas Carvalho Soares
Gabriel Siqueira Tavares Fernandes
Edivania de Araujo Lima
Poline Sena Almeida
Adriana Ursulino Alves

DOI 10.22533/at.ed.42119160119

CAPÍTULO 20 167

TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA DE UM NEOSSOLO QUARTZARÊNICO SUBMETIDO À APLICAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DA MANDIOCA

Éric George Morais
Márcio Gleybson da Silva Bezerra
Francisco Flavio da Silva Filho
Gabriel Felipe Rodrigues Bezerra
Daniel Nunes da Silva Júnior
Gualter Guenther Costa da Silva

DOI 10.22533/at.ed.42119160120

CAPÍTULO 21 176

SUPERAÇÃO DE DORMÊNCIA EM SEMENTES DE MULUNGU (*ERYTHRINA VELUTINA WILD.*)

Natália Teixeira de Lima
Maria Herbênia Lima Cruz Santos
Zézia Verônica Silva Ramos Oliveira
Emanuel Ernesto Fernandes Santos
Davy Lima de Souza
Lígia Anny Alves de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.42119160121

SOBRE OS ORGANIZADORES..... 182

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE NITROGENADO EM FASE AQUOSA POR PLASMA FRIO DE AR ATMOSFÉRICO

Samantha Torres Ohse

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Departamento de Química, Pato Branco-PR

Péricles Inácio Khalaf

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Departamento de Química, Pato Branco-PR

RESUMO: O processo Haber-Bosch ocupa o cenário mundial como a principal fonte de produção de fertilizantes nitrogenados. Porém, é preocupante o nível de degradação ao meio ambiente que ele proporciona devido a dependência de combustíveis fósseis e as emissões de CO_2 . Neste sentido, o processo de produção de fertilizantes nitrogenados por sistemas de plasma frio é uma grande alternativa para a indústria, oferecendo sustentabilidade ao processo. Neste trabalho, foi empregado um sistema de plasma frio de ar atmosférico, para produção de fertilizante nitrogenado em fase aquosa. Foi investigado o efeito da temperatura (5 e 25 °C) na quantidade de espécies nitrogenadas ($\text{HNO}_3(\text{aq})$, $\text{HNO}_2(\text{aq})$ e $\text{NH}_4^+(\text{aq})$) produzidos por um sistema de plasma frio de ar atmosférico, durante 180 min. A produção de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ e $\text{HNO}_2(\text{aq})$ obedeceu a cinética química de ordem zero. A diminuição de temperatura favoreceu uma maior

formação de todas as espécies nitrogenadas investigadas. A espécie nitrogenada produzida em maior concentração foi o $\text{HNO}_3(\text{aq})$, e sua quantidade máxima produzida ao final de 180 min foi de 1,0 %, a 5 °C. As concentrações dos íons nitrato, nitrito, amônio e percentagem de nitrogênio elementar total produzidos nestas condições foram 9,9 g/L, 0,6 g/L, 2,1 mg/L e 0,24% respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma frio, fertilizante nitrogenado, ácido nítrico

ABSTRACT: Haber-Bosh process occupies the world scenario as the main source for nitrogen fertilizer production. However, the level of degradation to the environment that it causes is alarming, because its fossil fuel dependence and CO_2 emissions. In this regard, the process for producing nitrogen fertilizer by non-thermal plasma systems is a great alternative to the industry, offering sustainability to the process. In this work, an atmospheric air non-thermal plasma system was employed for producing a nitrogen fertilizer in aqueous phase. The effect of temperature (5 and 25 °C) was investigated on the quantity of nitrogen species ($\text{HNO}_3(\text{aq})$, $\text{HNO}_2(\text{aq})$ and $\text{NH}_4^+(\text{aq})$) produced by an atmospheric air non-thermal plasma system, during 180 min. Both produced $\text{HNO}_3(\text{aq})$ and $\text{HNO}_2(\text{aq})$ obeyed zero-order reaction kinetics. Decreasing the temperature favored a higher

production of all of the investigated nitrogen species. The nitrogen species produced with the highest concentration was $\text{HNO}_3(\text{aq})$ and its maximum quantity produced after 180 min was 1,0 %, at 5 °C. The concentration of nitrate, nitrite and ammonium ions and the percentage of total elemental nitrogen produced on these conditions was 9,9 g/L, 0,6 g/L, 2,1 mg/L e 0,24% respectively.

KEYWORDS: non-thermal plasma, nitrogen fertilizer, nitric acid

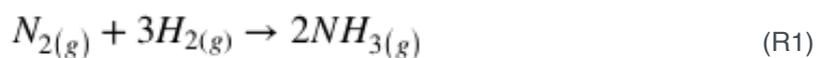
1 | INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N_2) é conhecido por ser um dos elementos mais importantes para a vida na terra, integrando grande parte dos aminoácidos essenciais para animais e plantas. Ainda que tal elemento seja muito abundante no planeta – cerca de 78% da atmosfera terrestre é constituída de N_2 (CHANG, 2013) em sua forma gasosa – os seres humanos, bem como outros animais não conseguem sintetizar essa molécula presente no ar e necessitam adquirir compostos de N_2 por meio de alimentos – conhecida como fixação biológica de nitrogênio (SMIL, 1997). Através da fixação biológica cerca de aproximadamente 297 milhões de toneladas métricas de N_2 são fixadas por ano (SMIL, 1997) porém, o grande aumento populacional mundial e a intensificação das práticas agrícolas fizeram com que a fixação biológica já não fosse mais tão eficiente, levando a um esgotamento dos solos, tornando o cultivo de plantas, mais difícil.

A tarefa de obter o nitrogênio para as plantações por meio da fixação biológica é difícil e parte disso se dá devido à natureza molecular do nitrogênio. O N_2 possui uma tripla ligação causando uma grande estabilidade na molécula, necessitando de uma grande energia de ativação para romper tal ligação. É necessário que o nitrogênio seja ligado quimicamente por meio do processo de fixação aos elementos hidrogênio e oxigênio para que ele seja acessível às plantas. Essa exigência de N_2 está atrelada à velocidade de crescimento e densidade das plantas, condições climáticas e dos teores dos demais nutrientes existentes no meio (OSAKI, 2000). Diante desse cenário, é preciso que por meio de um processo não biológico a fixação do nitrogênio da atmosfera seja realizada, com o intuito de suprir a demanda agrícola crescente por meio de fertilizantes produzidos industrialmente, com o intuito de sustentar a planta com os componentes necessários para o seu desenvolvimento. Entre os nutrientes fundamentais para o desenvolvimento vegetal, se destacam os nutrientes necessários em maior quantidade (macronutrientes), e incluem o nitrogênio, fósforo e potássio, conhecidos como NPK (MCGRATH *et al.*, 2014).

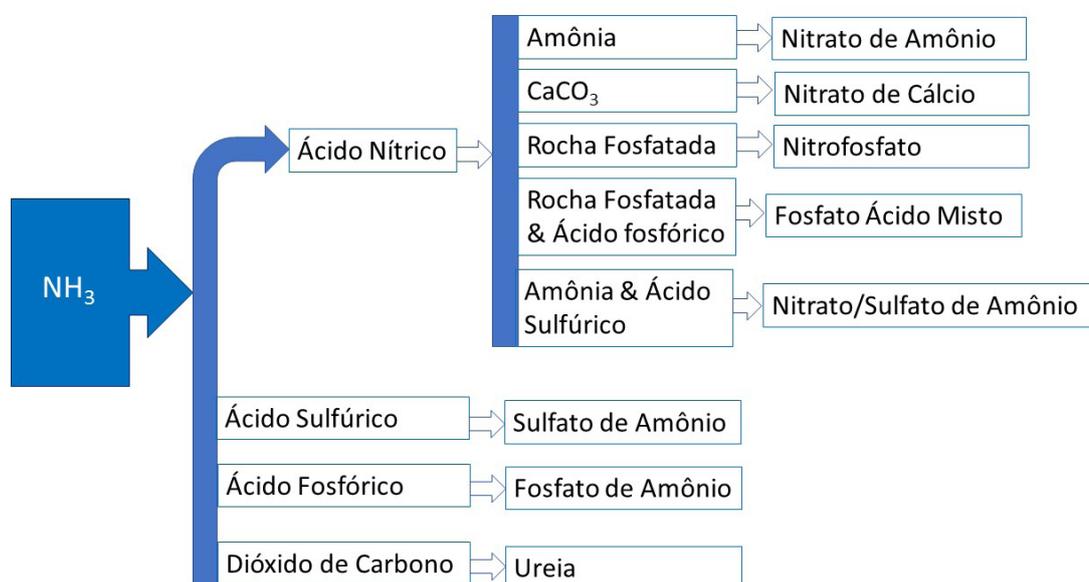
Atualmente, o processo de Haber-Bosch (H-B) é o mais utilizado industrialmente em escala mundial para a obtenção de amônia (NH_3) ao reagir o N_2 atmosférico com hidrogênio (H_2) na presença de ferro em altas temperatura e pressão (ERISMAN *et al.*, 2008). As condições operacionais do processo H-B requerem pressões na faixa de 200-400 atm, temperaturas na faixa de 400-600 °C, (PENG, *et al.* 2018) além da utilização de catalizadores. As condições intensas de temperatura e pressão requeridos

são as principais desvantagens do processo H-B, impossibilitando assim a diminuição de custos de capital (PENG, *et al.* 2018). Tal processo sustenta cerca de 40% da população mundial (PATIL, *et al.* 2016), porém, possui aspectos negativos em termos financeiros e ambientais.



O processo H-B é notavelmente ineficiente em termos de energia, pois requer para a produção de amônia, em torno de 2% da energia produzida mundialmente. Outros aspectos a serem levados em conta são a emissão de elevada carga de CO₂ produzida no decorrer do processo H-B (PATIL, 2016), além do fato de o processo H-B necessitar do uso de gás natural não renovável (98% de CH₄) para produzir hidrogênio (CHERKASOV *et al.*, 2015). A Agência Internacional de Energia e seus países membros chegaram a classificar a amônia como contribuinte para cerca de 75% das emissões de gases do efeito estufa (PATIL, *et al.* 2015).

O esquema 1 mostra a obtenção de vários fertilizantes minerais, obtidos de reações químicas a partir da amônia (NH₃) sintetizada pelo processo H-B (MALAVOLTA, *et al.* 2009). Pode-se destacar o ácido nítrico como um importante intermediário, obtido industrialmente através do processo Ostwald.



Esquema 1. Obtenção de fertilizantes nitrogenados minerais a partir de amônia.

Em contrapartida ao método tradicional de fixação de nitrogênio, pesquisas recentes (YANG, *et al.* 2016, BIAN *et al.* 2012) investigam métodos que visam melhorar os meios de produção, objetivando melhorar a eficiência energética e a sustentabilidade do processo. Neste sentido, a fixação de nitrogênio por tecnologias de plasma frio tem se mostrado promissora.

A fixação de nitrogênio por processos químicos foi feita empregando-se arco

elétrico (plasma), conhecido como “processo Birkeland-Eyde (B-E)”, em 1903 na Noruega. O processo B-E foi o primeiro processo por plasma realizado com sucesso em escala industrial. O produto final do processo é o ácido nítrico (HNO_3), produzido através da absorção em água do óxido nítrico, que por sua vez era produzido através da fixação do nitrogênio e oxigênio atmosférico por plasma (PATIL, *et al.* 2015). No entanto, o processo B-E foi abandonado devido à baixa eficiência energética (132 g/kWh) comparado com o processo H-B (94 g/kWh) empregado atualmente (BIAN *et al.*, 2012). É importante ressaltar entretanto que apesar da eficiência energética ser o parâmetro mais importante a ser monitorado para aplicação de tecnologias em escala industrial, o processo por plasma oferece vantagens ambientais, pois não emprega combustíveis fósseis, não emitindo CO_2 para a atmosfera, oferecendo sustentabilidade, uma vez que emprega eletricidade, que pode ser obtida em fontes limpas como a energia eólica ou painéis fotovoltaicos.

O plasma é um estado físico da matéria que consiste em um gás parcialmente ionizado carregado eletricamente com partículas negativas (elétrons e íons negativos) e positivamente (íons positivos), contendo também espécies neutras ou em estados excitados. A presença de tais cargas é a responsável por um campo eletromagnético e a propriedade altamente condutora do plasma (FABRIS, 2015).

O plasma pode também ser classificado entre térmico e não térmico (plasma frio, ou de equilíbrio termodinâmico local). No plasma frio, a temperatura dos elétrons é maior do que as das espécies neutras possibilitando a produção de espécies de alta energia que conseguem ativar as moléculas de N_2 enquanto a reação se mantém em temperatura e pressão ambientes (CHERKASOV *et al.*, 2016).

Podendo ser produzido em laboratório, sua geração se dá a partir da ionização de um gás ou mistura de gases. Para ocorrer a ionização é necessário que haja um mecanismo externo que auxilie a conversão dos átomos em íons (FABRIS, *et al.* 2015), por isso, um campo elétrico é gerado entre dois eletrodos por meio de uma diferença de potencial, fornecido por um transformador, originando assim o plasma.

Apesar de alguns trabalhos na literatura terem estudado a produção de ácido nítrico por plasma frio (CHERKASOV *et al.* 2015, BIAN *et al.* 2012), o efeito do controle da temperatura ainda não foi investigado. Apesar de negligenciada em muitos estudos, a temperatura é um parâmetro fundamental a ser estudado pois tem um importante papel em constantes de velocidade observadas (k_{obs}) (Fabris *et al.* 2018) e constantes de equilíbrio (K) em todas as reações químicas. Deste modo, o objetivo do presente trabalho é investigar o efeito da temperatura na quantidade de espécies nitrogenadas (HNO_3 , HNO_2 e NH_4^+) produzidos em fase aquosa por um sistema de plasma frio de ar atmosférico, visando a obtenção de fertilizante nitrogenado.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Sistema de plasma frio

Os experimentos foram realizados utilizando-se um sistema de plasma representado pela Figura 1, composto pelo banho termostático (1) reator de plasma (2) e transformador de alta tensão (3). O reator é feito de vidro encamisado (2) com uma capacidade para 200 mL e possui duas tampas – uma inferior e outra superior – feitas de politetrafluoretileno (PTFE, teflon). A tampa inferior está fixada ao reator e possui acoplado ao seu centro um eletrodo. A tampa superior é removível e possui três orifícios sendo eles destinados à canula de amostragem, termômetro e um terceiro para a infusão de ar atmosférico dentro do reator. A tampa superior possui ainda em seu centro um eletrodo igual ao da tampa inferior.

A parte elétrica do experimento (3) consiste em um transformador de alta tensão (Neonena, 17kV, A.C., 30 mA, 60 Hz), conectado ao reator por fios de cobre revestidos. Os eletrodos acoplados ao reator são de tungstênio torinado (Energyarc, (\varnothing) = 2,4 mm, 2% Th) e foram escolhidos pelo alto ponto de fusão do tungstênio. O plasma foi gerado através de uma distância (gap) de 5 mm entre o eletrodo superior e a superfície aquosa, conforme a Figura 2 e esta distância foi mantida constante em todos os experimentos. A Figura 2 mostra o plasma de ar atmosférico produzido na superfície da solução submetida ao tratamento.

Para testar a produção das espécies reativas nitrogenadas, os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica e variando-se a temperatura nos valores de 5 e 25°C. Para que a temperatura fosse mantida constante durante todo o experimento um banho termostático (Microquímica, MQBMP-01, Florianópolis, Brasil) foi usado, como mostrado Figura 1 (1). O banho foi acoplado ao reator por meio de mangueiras conectadas a entrada e saída d'água, permitindo que a água circulasse pelas paredes ocas do reator, mantendo assim a temperatura desejada. O volume de água utilizado foi de 100 ml de água ultrapura (Mili-Q), utilizada com a finalidade de evitar interferências de outras possíveis espécies químicas nas análises.

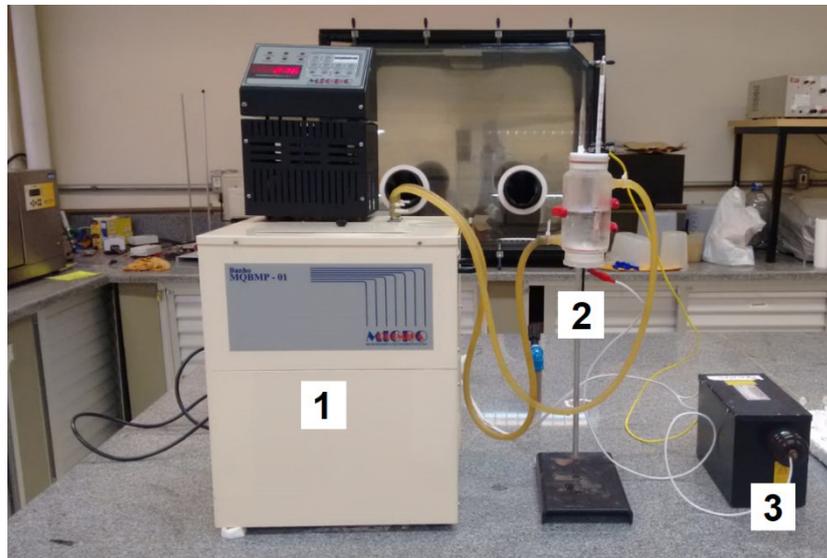


Figura 1. Esquema experimental para a produção de plasma frio de ar atmosférico, constituído por (1): Banho termostático; (2): Reator de plasma de vidro encamisado; (3): transformador de alta tensão (17 kV).



Figura 2. Plasma frio de ar atmosférico gerado na superfície aquosa.

2.2 Amostragem

Para o desenvolvimento do estudo sobre a produção de espécies nitrogenadas ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ e $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$) amostragens foram realizadas na cânula de amostragem com o auxílio de uma seringa. Coletou-se um total de 11 amostras nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Em cada amostragem uma alíquota de 1 ml (para análise de HNO_3 e HNO_2) ou 2 mL (para análise de NH_4^+) era coletada e imediatamente transferida para um microtubo (Axygen). Posteriormente todas as amostras foram analisadas num espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, Genesys 10S) para aquisição do espectro de varredura de 200 a 700 nm, empregando-se cubetas de quartzo.

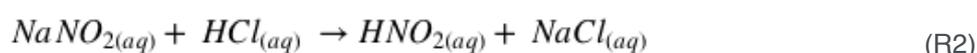
2.3 Medidas de pH

O pH foi medido no início ($t = 0$) e no final de cada experimento ($t = 180$ min), utilizando-se instrumentos calibrados previamente.

2.4 Determinação de HNO_3 e HNO_2

Para caracterização e quantificação do $\text{HNO}_3(\text{aq})$, foi empregado ácido nítrico (HNO_3 , Sigma-Aldrich, 70%), em que soluções foram preparadas a partir de diluições sucessivas. A curva de calibração foi linear no intervalo de 0,6 a 10,0 g/L.

Para caracterização e quantificação do $\text{HNO}_2(\text{aq})$, foi preparada uma solução através da mistura equimolar entre nitrato de sódio (NaNO_2 , Synth, 97%) e ácido clorídrico (HCl , Synth, 37%), R2:



A curva de calibração foi linear no intervalo de 0,1 a 1,4 g/L. Foram obtidos os espectros de varredura entre 200 e 700 nm, para todas as amostras analisadas.

2.5 Determinação de NH_4^+

Os íons amônio produzidos foram quantificados utilizando o reagente de Nessler. O mesmo reage com a amônia em meio básico para produzir um complexo de coloração alaranjada, que foi medido em 415 nm. Um volume de 1,9 mL de solução amostrada foi misturado com 0,1 mL de reagente de Nessler, em um microtubos (Axygen). A curva de calibração foi preparada utilizando-se cloreto de amônio (NH_4Cl , Sigma-Aldrich, 99,5%), e foi linear no intervalo de concentração de 0,5 a 2,5 mg/L.

Em virtude do pH das soluções analisadas ser menor do que o pK_a do íon amônio (9,24), a espécie mais estável produzida neste estudo foi sempre o íon amônio, sendo a concentração de amônia extremamente baixa e portanto negligenciada.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de produção de espécies nitrogenadas

A Figura 3 mostra o espectro de varredura de UV-Vis das amostras obtidas pelo tratamento por plasma, a 5°C , em função do tempo. Pode-se observar a formação de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ e $\text{HNO}_2(\text{aq})$, que foram caracterizados a partir da comparação do espectro de varredura das amostras com os espectros obtidos do $\text{HNO}_2(\text{aq})$ e $\text{HNO}_3(\text{aq})$ preparados separadamente.

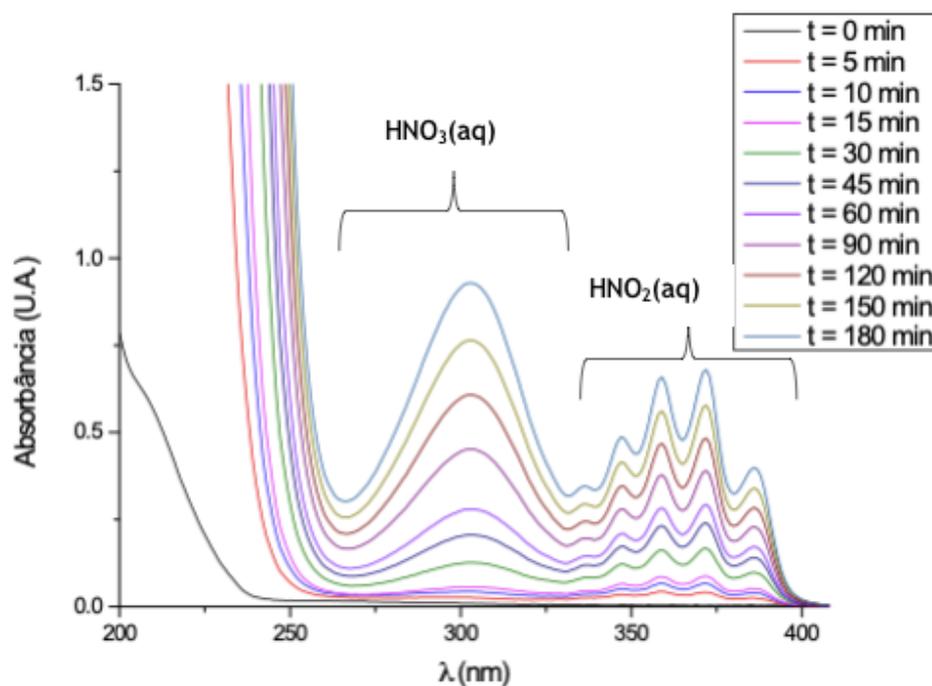


Figura 3. Espectro de UV-Vis das amostras submetidas ao plasma de ar atmosférico à 5°C, produzindo HNO₃(aq) e HNO₂(aq).

A Figura 4 mostra a concentração de HNO₃(aq) e HNO₂(aq) produzidos durante o tempo de experimento, a 5°C. Pode-se observar uma relação linear entre a concentração das espécies e o tempo, o que caracteriza uma cinética de reação de ordem 0 para ambas espécies, sendo este resultado de acordo com a literatura (FABRIS, *et al.* 2018, LUKES *et al.* 2014).

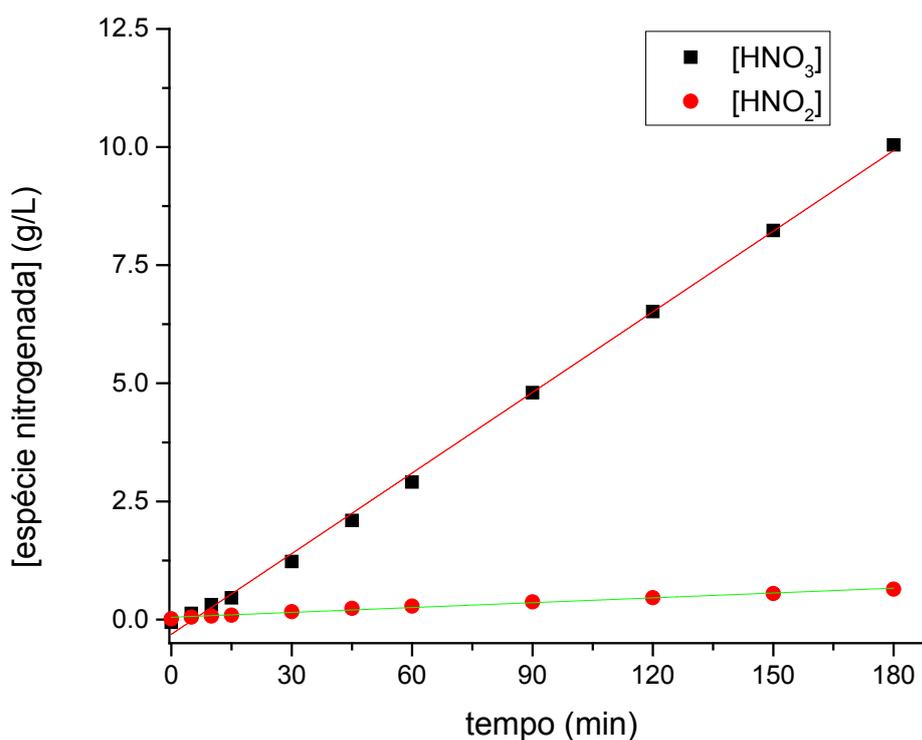


Figura 4. Perfil da concentração de HNO₃(aq) e HNO₂(aq) em função do tempo, T = 5 °C

A partir do coeficiente angular da curva de concentração da espécie em função do tempo, foi possível extrair a constante de velocidade observada (k_{obs}). O valor de k_{obs} aumentou com a diminuição da temperatura para ambas espécies. Para a produção de $HNO_3(aq)$, k_{obs} foi de $56,88 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), diminuindo para $35,26 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a produção de $HNO_2(aq)$, $k_{obs} = 3,42 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), diminuindo para $1,31 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Deste modo, deve-se diminuir a temperatura para favorecer uma maior produção destas espécies nitrogenadas.

Uma vez que tanto o $HNO_3(aq)$ quanto o $HNO_2(aq)$ obedeceram a uma cinética química de ordem 0, é possível calcular (ou prever) a concentração de cada espécie em qualquer intervalo de tempo, bastando multiplicar o valor de k_{obs} pelo tempo (em minutos) em que se deseja determinar a concentração da espécie.

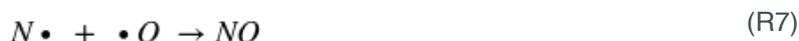
A produção das espécies nitrogenadas dá-se através das descargas que ocorrem no ar atmosférico presente, rico em nitrogênio. Assim, o N_2 pode tomar parte do processo químico que ali ocorre e produzir assim compostos nitrogenados (BIAN, *et al.* 2012).

As seguintes reações são responsáveis pelas dissociações de moléculas neutras (R3-R6), reações entre espécies ativas (R7-R13), formação de HNO_2 (R14-R18) e formação de HNO_3 (R19-R23):

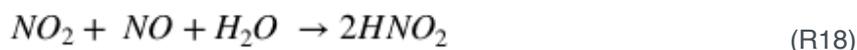
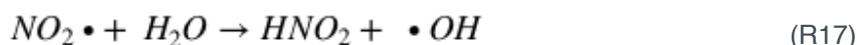
Reações de dissociação de uma molécula neutra, através do impacto de elétrons:



Reações entre espécies ativas:



Reações de formação de HNO_2 :



Reações de formação de HNO_3 :



Não foi possível determinar a ordem de reação de formação do íon amônio. No entanto, sua concentração também aumentou com a diminuição da temperatura, assim como $\text{HNO}_3(\text{aq})$ e $\text{HNO}_2(\text{aq})$, discutido na seção 3.2.

3.2 Quantificação das espécies nitrogenadas produzidas por plasma

A Tabela 1 mostra a quantidade de ácido nítrico, íons nitrato, nitrito, amônio e nitrogênio elementar total, produzidos ao final de 180 min de tratamento da água ultrapura por plasma, em função da temperatura. Pode-se observar que entre os íons produzidos, o íon nitrato é o composto nitrogenado produzido em maior quantidade, independentemente da temperatura utilizada. Uma vez que nitrogênio absorvido pela planta é primariamente na forma de nitrato a produção majoritária deste íon é favorável na obtenção de um fertilizante nitrogenado. Apesar das raízes poderem absorver amônio, esta forma é ligada fortemente ao solo, e não se move facilmente para as raízes (Pittenger, 2014).

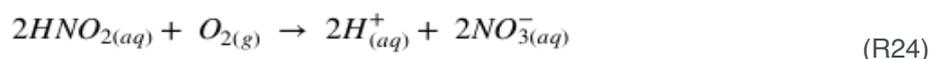
T (°C)	[HNO_3] (%)	[NO_3^-] (g/L)	[NO_2^-] (g/L)	[NH_4^+] (mg/L)	N elementar total (%)
5,0	1,00	9,9	0,6	2,1	0,24
25,0	0,61	6,0	0,2	0,6	0,15

Tabela 1. Quantificação das espécies nitrogenadas produzidas por plasma frio de ar atmosférico, em função da temperatura.

A quantidade de nitrogênio elementar total produzida neste estudo foi indicada em porcentagem de massa por volume (m/v), comumente encontrada em rótulos de fertilizantes líquidos comerciais. É possível observar que a diminuição da temperatura

de 25 para 5 °C aumentou a concentração de todas as espécies nitrogenadas produzidas. Conseqüentemente, a quantidade de nitrogênio elementar total passou de 0,15 para 0,24 %, com a diminuição da temperatura. Neste sentido, a diminuição da temperatura favorece a obtenção de um fertilizante nitrogenado com maior teor de nitrogênio elementar total.

Estudos anteriores deste grupo de pesquisa mostraram todo nitrito é convertido em nitrato após 7 dias, (FABRIS, *et al.* 2018) reduzindo sua concentração a 0, aumentando assim a concentração de nitrato final. Isto se deve a instabilidade do nitrito em meio ácido, conforme a reação (R24). Entretanto, a quantidade de nitrogênio elementar total é constante, pois há apenas uma conversão de espécie nitrogenada. Deste modo, o fertilizante nitrogenado produzido neste estudo pode ser diretamente absorvido pelas plantas, não sendo necessário o processo de nitrificação, ou seja, a conversão prévia de íons nitrito em nitrato por bactérias que vivem no solo denominadas *Nitrobacter*, (TORTORA *et al.* 2017).



Comparando-se com resultados da literatura (BIAN, *et al.* 2012), em que foi estudado a fixação de nitrogênio em HNO_3 por descarga pulsada de alta voltagem, após 36 minutos, foi obtido HNO_3 com concentração de 2,215 mmol L^{-1} , equivalente a 0,14 g L^{-1} . Neste estudo, foi obtido uma concentração de 2,01 g L^{-1} (5 °C) neste mesmo intervalo de tempo (36 min x 55,88 mg $\text{L}^{-1} \text{min}^{-1}$), ou seja, uma quantidade 14,3 vezes maior. Neste sentido, o sistema de plasma empregado neste trabalho parece promissor, e futuramente será investigada a eficiência energética do processo, visando sua aplicação prática.

A concentração máxima de $\text{HNO}_3(aq)$ obtida foi de 1,00 % (m/v) na temperatura de 5 °C, conforme a Tabela 1. A produção de ácido nítrico e nitroso foi acompanhada pela diminuição do pH da solução, de 7,3 (água ultrapura) para 0.6 (t = 180 min) nesta temperatura. Para aplicação direta como fertilizante, o $\text{HNO}_3(aq)$ produzido deve ser neutralizado com a adição de uma base como o KOH (comercializado como “ph up”), produzindo um fertilizante rico em N e K. Ainda é possível a utilização de hidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4) para ajustar o pH da solução, obtendo-se assim um fertilizante rico em todos macronutrientes (NPK). O $\text{HNO}_3(aq)$ ainda pode ser empregado como material de partida para produção de outros fertilizantes, através das reações listadas no esquema 1.

4 | CONCLUSÕES

Desde o início do século XX, o processo de Haber-Bosch ocupa o cenário mundial como a principal fonte de produção de fertilizantes nitrogenados. Porém, por

mais que esse processo tenha um custo baixo de produção, é preocupante o nível de degradação ao meio ambiente que ele proporciona. Emissões excessivas de CO_2 , além do fato de o processo depender de combustíveis fósseis para ser eficiente, levam a pensar em maneiras alternativas para a produção de fertilizantes, tão importantes no cenário agrícola atual. O processo de produção de fertilizantes nitrogenados por sistema de plasma frio é uma grande alternativa para a indústria, pois apesar de requerer energia elétrica, tal energia pode ser obtida através de fontes renováveis – como a que provém de usinas eólicas e de painéis fotovoltaicos – diminuindo os custos que poderiam surgir. Outro fator que contribui para que a produção por plasma seja uma alternativa a ser adotada é o fato de ser um processo “limpo”, ou seja, não há a formação de espécies que sejam prejudiciais ao meio ambiente, como é o caso do CO_2 , um dos gases que mais contribui para o efeito estufa atualmente. A obtenção de fertilizantes por meio de plasma ainda possui a vantagem da obtenção direta do HNO_3 , evitando assim que se tenha a necessidade de transformar-se a amônia obtida no processo de H-B em ácido nítrico pelo processo de Ostwald, o que demanda maior energia despendida.

O sistema de plasma empregado neste estudo para produção de fertilizante líquido nitrogenado parece promissor, produzindo uma quantidade de $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 14,3 vezes maior do que o registrado na literatura. O processo de produção de fertilizantes por plasma ainda é pouco explorado, possibilitando ainda muito desenvolvimento. Neste sentido, as perspectivas futuras para este projeto são de se realizar estudos sobre a eficiência energética (economia do processo), além de se buscar a produção $\text{HNO}_3(\text{aq})$ mais concentrado, que foi o produto principal, obtido em maior quantidade neste estudo.

REFERÊNCIAS

BIAN, W.; SONG, X.; SHI, J.; YIN, X. **Nitrogen fixed into HNO_3 by pulsed high voltage discharge**, Journal of Electrostatics (2012) (317-326).

CHANG, R., GOLDSBY, K. A., **Química**, 11ª edição, (2013) (173-174).

CHERKASOV, N., IBHADON A. O., FITZPATRICK, P., **A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation**, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, (2015) 24-33.

ERISMAN, J.W., SUTTON, M.A., GALLOWAY, J., KLIMONT Z., WINIWARTER W., **How a century of ammonia synthesis changed the world**, Nat. Geosci. 1 (2008)

FABRIS, C., **Estudo cinético da degradação do Paraquat em meio aquoso através de um sistema de plasma frio**, (2015), 65 f., TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

FABRIS, C; BARONCELLO, G. B.; KHALAF, P.I. **Degradation of aqueous paraquat by surface air plasma: a kinetic study**, Journal of the Brazilian Chemical Society, (2018) 1917 – 1926.

LUKES, P.; DOLEZALOVA, E.; CLUPEK, M. **Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂**, Plasma Sources Science and Technology, (2014) 1-15.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M. Nitrogênio na agricultura brasileira. in: LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDONETO, J. (Ed.). **Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 211-255.

MCGRATH, J.M., SPARGO, J., PENN, C.J., **Soil Fertility and Plant Nutrition**, Encyclopedia of Agriculture and Food Systems, Vol. 5, San Diego: Elsevier; 2014. pp. 166-184

OSAKI, F., Índice de nutrição nitrogenada na cultura do **azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a região metropolitana de Curitiba**, Boletim Técnico N° 62, 19 f., (2000)

PATIL, B. S., WANG, Q., HESSEL V., LANG J., **Plasma N₂-fixation: 1900-2014**, Catalysis Today, (2015) (49-66)

PATIL, B. S., CHERKASOV, N., LANG, J., IBHADON A. O., HESSEL, V., WANG, Q., **Low temperature plasma-catalytic NO_x synthesis in a packed DBD reactor: Effect of support materials and supported active metal oxides**, Applied Catalysis B: Environmental, (2016) 123-133.

PENG, *et al.* **A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies**, Journal of Cleaner Production, (2018) 597-609.

PITTENGER, D.; **California master gardener handbook**, 2a Ed. Sausalito: University of California, 2014, pp 64.

SMIL, V., **Global population and the nitrogen cycle**, Sci. Am. (1997)

TORTORA, G. J.; CASE, C. L.; FUNKE, B. R. **Microbiologia** Artmed: Porto Alegre (2017).

YANG, J.; LI, T.; ZHONG, C.; GUAN, X.; HU, C. **Nitrogen fixation in water using air phase gliding arc plasma**, Journal of the Electrochemical Society, (2016) E288-E292.

SOBRE OS ORGANIZADORES

JORGE GONZÁLEZ AGUILERA Engenheiro Agrônomo (Instituto Superior de Ciências Agrícolas de Bayamo (ISCA-B) hoje Universidad de Granma (UG)), Especialização em Biotecnologia Vegetal pela Universidad de Oriente (UO), CUBA (2002), Mestre em Fitotecnia (UFV/2007) e Doutorado em Genética e Melhoramento (UFV/2011). Atualmente, é professor visitante na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) no Campus Chapadão do Sul. Têm experiência na área de melhoramento de plantas e aplicação de campos magnéticos na agricultura. Tem atuado principalmente nos seguintes temas: pre-melhoramento, fitotecnia e cultivo de hortaliças, estudo de fontes de resistência para estres abiótico e biótico, marcadores moleculares, associação de características e adaptação e obtenção de *vitroplantas*. Tem experiência na multiplicação “*on farm*” de insumos biológicos (fungos em suporte sólido; *Trichoderma*, *Beauveria* e *Metharrizum*, assim como bactérias em suporte líquido) para o controle de doenças e insetos nas lavouras, principalmente de soja, milho e feijão. E-mail para contato: jorge.aguilera@ufms.br

ALAN MARIO ZUFFO Engenheiro Agrônomo (Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT/2010), Mestre em Agronomia – Produção Vegetal (Universidade Federal do Piauí – UFPI/2013), Doutor em Agronomia – Produção Vegetal (Universidade Federal de Lavras – UFLA/2016). Atualmente, é professor visitante na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS no Campus Chapadão do Sul. Tem experiência na área de Agronomia – Agricultura, com ênfase em fisiologia das plantas cultivadas e manejo da fertilidade do solo, atuando principalmente nas culturas de soja, milho, feijão, arroz, milheto, sorgo, plantas de cobertura e integração lavoura pecuária. E-mail para contato: alan_zuffo@hotmail.com

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-042-1



9 788572 470421