

# DISSOLUÇÃO DO FÓSFORO E DO POTÁSSIO DO ORGANOMINERAL PRODUZIDO COM CASCALHO DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO ONSHORE

*Data de aceite: 01/04/2024*

### **Dieini Melissa Teles dos Santos**

Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo (UFRRJ)

### **Luane Lima Souza**

Graduada em Agronomia (UFRRJ)

### **Juliana Itaborahy da Costa**

Estudante de graduação em Agronomia (UFRRJ)

### **Heraldo Namorato de Souza**

Pesquisador do GENPES/PETROBRAS

### **Everaldo Zonta**

Professor do Departamento de Solos do Instituto Agronomia (UFRRJ)

### **Wagner de Souza Tassinari**

Professor do Departamento de Matemática do Instituto de Ciências Exatas (UFRRJ)

**RESUMO:** O objetivo do trabalho foi avaliar a dissolução dos nutrientes do fertilizante organomineral (FOM) produzido com cascalho de perfuração de poços de petróleo *onshore* como matriz mineral e torta de mamona como matriz orgânica. Os ensaios foram conduzidos no Laboratórios

de Estudos das Relações Solo-Planta da UFRRJ. Inicialmente, foi determinado os teores pseudototais dos resíduos. Em seguida, foi realizada a produção dos pellets do FOM. Para o ensaio de dissolução foi adotado um delineamento inteiramente casualizado com três fertilizantes (FOM, cloreto de potássio e superfosfato triplo) x cinco tempos (15, 30, 60, 120 e 240 min) x três repetições. Para o ensaio de dissolução foram pesadas triplicatas dos fertilizantes com massa conhecida de K e P e colocados em béquer com 500 mL de água destilada e à 50 rpm. Foi pipetado uma alíquota de 10 mL em cada tempo e em seguida, foi reposto 10 mL de água destilada. A determinação do K e do P foi realizada por espectrofotometria de chama e colorimetria, respectivamente. Foi realizado uma análise descritiva dos dados transformados por raiz e a ANOVA de uma via com medidas repetidas ( $p \leq 0,05$ ). As análises foram realizadas através do software R® v.4.3.1. Foi observado que os nutrientes do FOM são liberados lentamente. O tempo influencia na taxa de liberação dos nutrientes do FOM. O K manteve concentração constante de 1,9% após 60 min de dissolução do FOM. O P assumiu um comportamento de liberação gradativa ao longo do tempo.

**PALAVRAS-CHAVE:** ANOVA com medidas repetidas, cinética de liberação de nutrientes, fertilizante de liberação lenta, taxa de liberação

## DISSOLUTION OF PHOSPHORUS AND POTASSIUM FROM ORGANOMINERAL PRODUCED WITH GRAVEL FROM ONSHORE OIL WELL DRILLING

**ABSTRACT:** The objective of the work was to evaluate the dissolution of nutrients from organomineral fertilizer (FOM) produced with drilling gravel from onshore oil wells as a mineral matrix and castor bean cake as an organic matrix. The tests were conducted at the Soil-Plant Relations Studies Laboratories at UFRRJ. Initially, the pseudototal residue levels were determined. Then, the production of FOM pellets was carried out. For the dissolution test, a completely randomized design was adopted with three fertilizers (FOM, potassium chloride and triple superphosphate) x five times (15, 30, 60, 120 and 240 min) x three replications. For the dissolution test, triplicates of fertilizers with known mass of K and P were weighed and placed in a beaker with 500 mL of distilled water at 50 rpm. A 10 mL aliquot was pipetted at each time and then 10 mL of distilled water was replaced. The determination of K and P was carried out by flame spectrophotometry and colorimetry, respectively. A descriptive analysis of the root-transformed data and one-way ANOVA with repeated measures ( $p \leq 0.05$ ) were performed. The analyzes were carried out using the R® v.4.3.1 software. It has been observed that nutrients from FOM are released slowly. Time influences the rate of release of nutrients from FOM. K maintained a constant concentration of 1.9% after 60 min of FOM dissolution. P assumed a gradual release behavior over time.

**KEYWORDS:** nutrient release kinetics, release rate, slow release fertilizer

## INTRODUÇÃO

A agricultura no Brasil é um dos setores com maior participação no crescimento do PIB respondendo a 21% da soma de riquezas produzidas, um quinto dos empregos e 43,2% das exportações (EMBRAPA, 2020). Todavia, existe um gargalo quanto ao suprimento de fertilizantes produzidos nacionalmente que atendam a demanda do país, sendo a maior parte dele, importada. De acordo com dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), em 2022 foram descarregadas 4.552 mil toneladas representando 26% do total importado pelos portos.

Os fertilizantes são produtos que podem ser obtidos a partir de fontes orgânicas como restos culturais e dejetos animais ou a partir de fontes minerais, combinados ou não que tem como objetivo suprir os nutrientes que são essenciais para o desenvolvimento das plantas (ZONTA, 2021). No que tange os fertilizantes organominerais (FOMs), estes são constituídos de uma parte mineral e outra orgânica. Os FOMs possuem uma quantidade significativa de nutrientes como N, P e K, portanto, sua quantidade demandada pode ser substancialmente semelhante em comparação a fertilizantes comuns, gerando economia (DINIZ, 2019).

Além da reutilização de subprodutos para a formulação, outros benefícios são atribuídos ao uso dos organominerais, como a liberação gradual dos nutrientes. Um fertilizante de liberação lenta fornece os nutrientes de acordo com a demanda da planta, minimiza perdas de nutrientes por lixiviação e volatilização, reduzindo o impacto ambiental e os custos de produção (SHAJI et al., 2021).

O objetivo do trabalho foi avaliar a dissolução dos nutrientes do fertilizante organomineral produzido com cascalho de perfuração de poços de petróleo *onshore* como matriz mineral e torta de mamona como matriz orgânica.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos no Laboratórios de Estudos das Relações Solo-Planta (LSP) do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica – RJ. O trabalho foi desenvolvido em três etapas e os resíduos utilizados na produção do FOM foram a torta de mamona e o cascalho de perfuração de poços de petróleo *onshore*. Na primeira etapa, foi realizado a caracterização dos teores pseudototais de fósforo (P) e potássio (K) presente nos resíduos por meio da metodologia USEPA 3050b (1996). O K do extrato foi determinado por espectrofotometria de chama e o P por colorimetria. Com base nas concentrações de cada elemento, foram calculadas as massas necessárias para a condução do ensaio de dissolução. Na segunda etapa, foi realizada a formulação do FOM na proporção de quatro partes de cascalho para seis partes de torta de mamona. O equipamento utilizado foi a peletizadora modelo CSF 200/260 mm com capacidade de produção de até 350 kg h<sup>-1</sup>, capaz de produzir pellets com diâmetro de 2 mm e comprimento de 0,5 mm. Na terceira etapa, foi realizado o ensaio de dissolução do FOM, em delineamento inteiramente casualizado com três fertilizantes (FOM, cloreto de potássio e superfosfato triplo) x cinco tempos (15, 30, 60, 120 e 240 min) x três repetições. Foram pesadas triplicatas com massa conhecida de 0,294 g de K<sub>2</sub>O e 0,190 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para a realização do ensaio as amostras foram colocadas em béquer com volume de 500 mL de água destilada e deionizada. Para avaliar a taxa de liberação do K e P, foi pipetado uma alíquota de 10 mL dos extratos nos tempos estabelecidos. Após cada pipetagem, foi repostado 10 mL de água destilada e deionizada. Após cada pipetagem, os extratos foram filtrados e acondicionados em tubo falcon de 50 mL. A determinação dos teores de K e P foi realizado por espectrofotometria de chama e colorimetria, respectivamente, conforme o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (MAPA, 2017). O equipamento utilizado foi o dissolutor Jar-test 218/2LDB, com haste em aço inox em uma velocidade de 200 rpm, para o presente ensaio foi utilizado a rotação de 50 rpm. Foi avaliado a normalidade dos resíduos pelo teste de Shapiro-Wilk e a identificação de *outliers*. Em seguida foi realizado a Análise de Variância de uma via com medidas repetidas no tempo por meio da estatística de teste F, utilizando a biblioteca “ez” (LAWRENCE, 2016)

para avaliar a diferença estatística entre a mesma medida analisada em mais de dois momentos. Inicialmente, foi verificada a esfericidade dos dados pelo teste de Mauchly, e não havendo esfericidade foi realizada a correção dos dados pelo teste de Greenhouse-Geisser. Os dados esféricos foram submetidos ao teste t pareado corrigido pelo ajuste de Bonferroni para comparação entre pares. Os dados foram transformados por raiz quadrada e foi considerado um nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ). As análises foram realizadas através do software R® v.4.3.1 (R CORE TEAM, 2023).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar a distribuição da taxa de liberação dos nutrientes por grupo, de maneira geral, nota-se que o K apresentou pouca variabilidade entre os tratamentos (Figura 1). Observa-se também que houve menor liberação do elemento no FOM quando comparado ao mineral. Em um estudo conduzido em casa de vegetação com solo incubado, realizado por PIASSA (2020), observou uma liberação mais lenta de K em fontes de base orgânica, resultando em tratamento que apresentam diferenças significativas em relação às fontes minerais.

Com relação ao P, de maneira geral observa-se que os tratamentos apresentaram grande variabilidade e presença de *outliers* no tratamento mineral. Quanto a concentração do nutriente em solução, nota-se que o teor de P foi menor no organomineral quando comparado ao mineral (Figura 1).

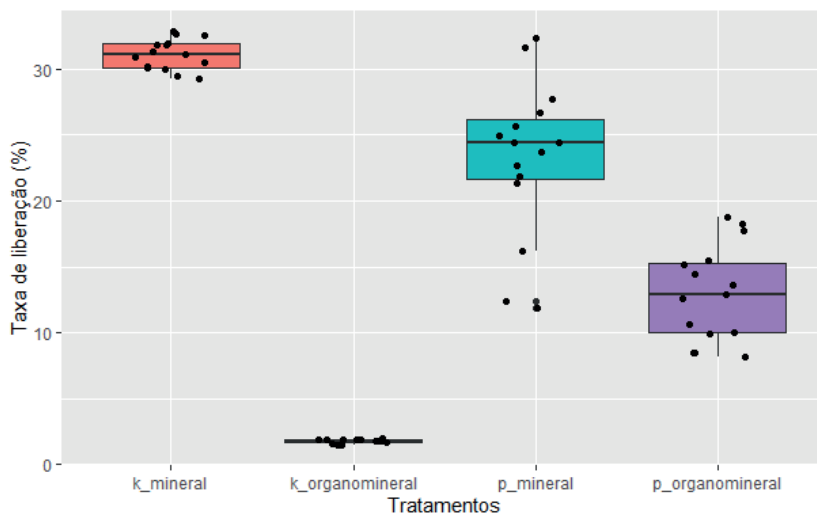


Figura 1: Taxa de liberação média dos nutrientes do fertilizante organomineral e mineral.

Com relação ao K do organomineral, nota-se que houve aumento até 60 min e posterior estabilização da concentração do nutriente na solução (Figura 2). Esses resultados demonstram que após 1 h ocorre a saturação da solução, sendo necessário adicionar e/ou renovar o solvente para que possa ser liberado mais nutriente para o meio. Nessas condições, a planta seria capaz de absorver o K da solução, e à medida que entra água no solo ocorre a liberação do K para a solução, assim a planta absorveria o nutriente de forma gradual conforme sua necessidade. De acordo com MIRANDA et al. (2013) o aumento da reserva de potássio no solo pode ser alcançado através do uso de fontes menos solúveis evitando perdas de K por percolação ou lixiviação.

No que tange o teor de K mineral, foi observado uma taxa de liberação de 31,9% logo nos primeiros 15 min. No entanto, após 30 min houve uma redução do elemento em solução, apresentando 32,4, 31,4, 30,2 e 29,6% nos tempos de 30, 60, 120 e 240 min, respectivamente (Figura 2).

Esses resultados podem ser explicados em virtude do efeito térmico que acompanha a dissolução do precipitado. A dissolução do cloreto de potássio ocorre pelo processo endotérmico, ou seja, a dissolução é favorecida em temperaturas mais elevadas (OLIVEIRA et al., 2009). Durante a condução do presente experimento não houve o controle da temperatura, então ao iniciar a dissolução do fertilizante ocorreu o processo de resfriamento da solução, o que levou a precipitação do K do meio.

Quando avaliado a associação entre a taxa de liberação do P e o tempo de dissolução de ambos os fertilizantes, mineral e organomineral, nota-se uma tendência de associação positiva, logo, conforme aumenta-se o tempo de solubilização dos fertilizantes, aumenta-se também a concentração do nutriente na solução.

No tocante ao P organomineral, observa-se que houve um aumento crescente na solução em função do tempo, partindo de 8,4% com 15 min até 18,3% aos 240 min. Os dados apontam que houve uma liberação gradual do elemento para a solução e em baixas concentrações (Figura 2).

Segundo Souza et al. (2019), no organomineral a fixação dos minerais na parte orgânica causa a liberação gradual dos nutrientes. Diante do contato do solo com a matriz orgânica do FOM os nutrientes serão liberados para as plantas de forma gradual, garantindo menor perda de nutrientes em comparação a fertilizantes minerais.

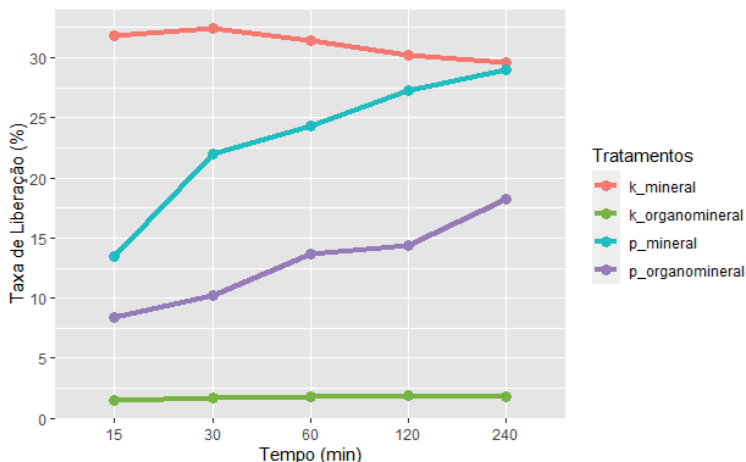


Figura 2: Taxa de liberação média dos nutrientes do fertilizante organomineral e mineral em função do tempo.

Foi aplicado uma ANOVA de uma via com medidas repetidas no tempo. Para observar se houve diferença significativa entre a liberação dos nutrientes nos diferentes tempos. Com base no resultado do teste de Mauchly com p-valor de 0,01454, logo rejeita  $H_0$  e assume-se que os dados não são esféricos, portanto, o p-valor de 3,145502e-09 da ANOVA não pode ser assumido pois não há esfericidade dos dados (Tabela 1).

Uma vez que não houve esfericidade dos dados, foi analisado a ANOVA de uma via com medidas repetidas corrigida, aplicando-se a correção de Greehouse-Geisser (GGe) observa-se um p-valor de 0,00013, então, rejeita  $H_0$  e assume-se que pelo menos um tratamento difere estatisticamente dos demais.

Tabela 1: Análise de variância com medidas repetidas corrigida da taxa de liberação média dos nutrientes do fertilizante mineral e organomineral com os dados transformados por raiz.

FV	GL	SQ	QM	F	p-valor
Tratamentos (Fertilizantes)	3	51,25	1,70	120,73	3,145502e-09*
Intercepto	1	290,58	1,35	863,82	7,979277e-06*
<b>Teste de Mauchly's</b>					
Tratamentos					0,01454*
<b>Teste de Greehouse-Geisser</b>					
Correção da esfericidade		<b>GGe</b>			<b>p-valor corrigido</b>
Tratamentos		0,391			0,00013*

Códigos de significância: 0 '\*\*\*\*' 0,001 '\*\*\*' 0,01 '\*\*' 0,05 '.' 0,1 '.' 1.

Ao realizar a comparação entre pares por testes t pareados corrigidos pelo ajuste de Bonferroni, nota-se que todos os tratamentos diferiram estatisticamente entre si (Tabela 2). Os dados indicam que há diferença significativa da taxa de liberação dos nutrientes em função do tempo de dissolução dos fertilizantes.

Tabela 2: Taxa de liberação média dos nutrientes do fertilizante mineral e organomineral com os dados transformados por raiz.

Tratamentos (Fertilizantes)	Taxa de liberação média
	%
K organomineral – K mineral	< 0,05*
K organomineral – P mineral	< 0,05*
K organomineral – P organomineral	< 0,05*
P organomineral – P mineral	< 0,05*

\* - significativa. A comparação entre as médias foi obtida pelo teste de Bonferroni a 5% de significância.

De maneira geral a dissolução dos nutrientes é influenciada pelo tempo. Sendo que, houve uma liberação gradual dos nutrientes no fertilizante organomineral.

Dentre o mais amplo conceito, Shaviv; Mikkelsen (1993) afirmam que os fertilizantes de liberação lenta possuem dois principais benefícios: liberam os nutrientes de acordo com a demanda da cultura, e disponibilizam os nutrientes no sistema solo-planta influenciada pela interação/competição entre as reações químicas, raízes de plantas, microrganismos e vias de perda.

SHAJI et al. (2021) afirma que à medida que a liberação de nutrientes ocorre de maneira mais gradual, ocorre uma melhoria nas propriedades físicas globais do solo, resultando em uma disponibilidade mais sustentada dos nutrientes.

## CONCLUSÕES

Os nutrientes contidos no fertilizante organomineral são liberados mais lentamente com relação aos nutrientes dos fertilizantes minerais.

O tempo influencia na taxa de liberação dos nutrientes do organomineral.

O potássio manteve concentração constante em solução, cerca de 2%, a partir dos 60 min de dissolução do organomineral.

O fósforo assumiu um comportamento de liberação gradativa ao longo do tempo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA - Pesquisa setorial ano 2023/2022. Disponível em: <[https://anda.org.br/pesquisa\\_setorial/](https://anda.org.br/pesquisa_setorial/)> Acesso em: 18 Out. 2023.

DINIZ, D. A. Caracterização química do solo com o uso de fertilizante organomineral. p.23, Goiás, 2019.

EMBRAPA- VII Plano diretor da Embrapa 2020-2030 p.7, Brasília, 2020.

LAWRENCE, M. A. Easy Analysis and Visualization of Factorial Experiments. Package 'ez', 2016. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/web/packages/ez/ez.pdf>>. Acesso em: 15. out. 2023.

MAPA. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA, 240 p., 2017.

MIRANDA, M. C. C.; SANTOS, D. S.; PEREIRA, H. S.; SANTOS, J. C. G. Lixiviação de potássio proveniente de diferentes fontes de potássio em dois tipos de solo. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Florianópolis-SC, p.3, 2013.

OLIVEIRA, I. M. F.; SILVA, M. J. S. F.; TÓFANI, S. F. B. Fatores que afetam a solubilidade dos precipitados. Fundamentos de Química Analítica, 2009.

PIASSA, V. A. Solubilidade de fertilizantes organominerais peletizados à base de biossólido e torta de filtro. 2020. 30 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing, 2023. Disponível em: <https://www.r-project.org/>.

SHAJI, H.; CHANDRAN, V.; MATHEW, L. Organic fertilizers as a route to controlled release of nutrients. controlled release fertilizers for sustainable agriculture. School of Biosciences, Mahatma Gandhi University. p. 240-243. Kerala, 2021.

SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review. 35(1-2) p.1-12, 1993.

SOUZA, R.; HENRIQUE, B.; HENRIQUE, L.; HENRIQUE, H. Uso do fertilizante organomineral de liberação gradual de nutrientes na cultura da soja. The Journal of Engineering and Exact sciences, v.6, n.4. Uberlândia, 2019.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. EPA method 3050B. 12p. 1996.

ZONTA, E.; STAFANATO, J. B.; PEREIRA, M. G. Recomendações de calagem e adubação para abacaxi, acerola, banana, citros, mamão, mandioca, manga e maracujá. Fertilizantes minerais, orgânicos e organominerais. Cáp 14, p.263, Embrapa, 2021.