

**Ana Beatriz Ramos Moreira
Abrahão**

*Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho - FEG/UNESP*
anabeatriz@aedu.com

Joaquim Matheus Ferreira

Universidade de São Paulo - EEL/USP
joaquim@dequi.eel.usp.br

Durval Rodrigues Júnior

Universidade de São Paulo - EEL/USP
durval@demar.eel.usp.br

Heizir Ferreira De Castro

Universidade de São Paulo - EEL/USP
heizir@dequi.eel.usp.br

Anhanguera Educacional Ltda.

Correspondência/Contato
Alameda Maria Tereza, 4266
Valinhos, São Paulo
CEP 13.278-181
rc.ipade@aesapar.com

Coordenação
Instituto de Pesquisas Aplicadas e
Desenvolvimento Educacional - IPADE

Artigo Original
Recebido em: 13/10/2011
Avaliado em: 14/10/2011

Publicação: 25 de maio de 2012

EFEITO DA MOAGEM EM FASE LÍQUIDA NA MICROESTRUTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA¹

RESUMO

A atividade agrícola tem sido responsável por grande parte da geração de riquezas, portanto, grande interesse de pesquisa tem sido dedicado para aumentar a produtividade nas áreas já agricultáveis. Uma das linhas de pesquisa que apresenta grande perspectiva de desenvolvimento visando atingir essa meta é referente ao uso de fertilizantes a base de metais como o zinco, manganês, cobre, molibdênio, cobalto, entre outros. O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito da moagem em fase líquida em óxidos de cobre, zinco e manganês para posterior aplicação na agricultura. Os óxidos foram adquiridos comercialmente e submetidos a um processo industrial de formulação consistindo de uma dispersão destes óxidos contendo os elementos de interesse para a agricultura e surfactantes, seguida de moagem em fase líquida, estruturação, adensamento e finalização. Depois da moagem foram realizadas as análises de microestrutura dos óxidos, em relação à morfologia por microscopia eletrônica de varredura e aos tamanhos de partículas por dispersão a laser. Constatou-se melhores características dos óxidos em relação à homogeneidade e tamanhos de partículas, características desejáveis para utilização como fertilizantes para agricultura.

Palavras-Chave: óxido de zinco; óxido de manganês; óxido de cobre; microscopia eletrônica; moagem.

ABSTRACT

The agricultural activity has been responsible for the production of the largest part of renewable resources; therefore, great research effort has been dedicated to increase crop productivities in the already cultivated areas. One of the research lines with good promise perspectives to be developed is referred to the use of fertilizers based on metals as zinc, manganese, copper, molybdenum, cobalt, among others. The objective of this work was to describe the effect of milling on copper, zinc and manganese oxides in liquid phase, for further application in crop fields. The oxides were acquired commercially and submitted to an industrial process for fertilizer formulation consisting of dispersion of these oxides in surfactants together with the element of interest for agriculture, followed by milling in the liquid phase, structuring, densification and finishing. After milling, the microstructure of the oxides was analyzed by scanning electron microscopy, to determine the morphology, and laser dispersion, to determine the particle size distribution. The best characteristics of the oxides were found in relation to homogeneity and smaller particle sizes, needed characteristics to use the fertilizers in agriculture.

Keywords: zinc oxide; manganese oxide; copper oxide; electron microscopy; milling; laser diffraction.

¹ Este trabalho foi apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos para a fabricação de fertilizantes a base de óxidos metálicos (zinco, manganês, cobre, molibdênio, cobalto, entre outros) usados como micronutrientes com fins agrícolas, para o crescimento de plantas, constitui um tema emergente desta indústria visando atingir uma melhor qualidade da produção (VALE, 2000).

Micronutrientes, também conhecidos como elementos-traços, incluem aqueles nutrientes que são requeridos em quantidades extremamente pequenas por culturas vegetais, animais e seres humanos (FERREIRA, 2001).

Os micronutrientes desempenham funções vitais no metabolismo das plantas, quer como parte de compostos responsáveis por processos metabólicos e/ou fenológicos, quer como ativadores enzimáticos. A falta desses elementos pode ser percebida pelo aparecimento de sintomas típicos nas plantas, os quais provocam uma queda de produtividade das lavouras (OLIVEIRA, 2003). Assim surge a necessidade de pesquisa, desenvolvimento e produção de formulações que possuam concentrações mais adequadas de elementos essenciais para as plantas.

As fontes de micronutrientes variam de modo considerável com sua forma, reatividade química, custo e eficiência agrônômica. Este último aspecto, que integra os demais, é resultado também das doses utilizadas, da filosofia de aplicação e do efeito residual de várias fontes (FERREIRA, 2001). A Tabela 1 mostra os dados de alguns Micronutrientes em relação com a forma, concentração e fonte.

Tabela 1. Composição das plantas e classificação de nutrientes.

Micronutrientes			
Elemento	Forma Disponível	Concentração base seca (mmol/Kg)	Fonte Natural
Cloro	Cl ⁻	3,0	Solo
Boro	BO ₃ ³⁻	2,0	Solo
Ferro	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	2,0	Solo
Manganês	Mn ²⁺	1,0	Solo
Zinco	Zn ²⁺	0,3	Solo
Cobre	Cu ²⁺	0,1	Solo
Níquel	Ni ²⁺	0,05	Solo
Molibdênio	MoO ₄ ²⁻	0,001	Solo

Fonte: (FERREIRA, 2001).

De forma abrangente as fontes de micronutrientes são agrupadas em fontes inorgânicas, quelatos sintéticos, complexos orgânicos e óxidos silicatados. Das fontes inorgânicas são incluídos os sais metálicos, que são solúveis em água, e os óxidos, que são insolúveis em água. No caso dos óxidos metálicos um dos fatores determinantes para eficiência agrônômica é a homogeneidade e tamanho de partícula do produto, pois sua aplicação será na forma granulada (LOPES, 1999). O principal problema encontrado com a aplicação desta forma sugere a ocorrência de segregação durante a mistura, e subsequentemente durante o manuseio e aplicação (MORTVEDT, 2001). Diversos estudos apontam que os principais fatores da segregação estão relacionados com a diferença do tamanho, forma e densidade das partículas (LOPES, 1999).

A principal causa da segregação é a diferença de tamanhos das partículas. Desta forma, a redução e homogeneização desses óxidos, é uma necessidade para garantir a sua eficiente absorção pelas plantas, uma vez que a velocidade das reações que envolvem partículas sólidas é diretamente proporcional a superfície de contato (DAMONTE et al., 2004). Uma solução tecnológica para este problema pode ser o aumento da superfície específica desses óxidos através do processo conhecido como “moagem líquida” usando moinhos de bolas.

O conhecimento do tamanho e da distribuição dos tamanhos de partículas é um pré-requisito fundamental para muitas operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados. A distribuição dos tamanhos de partículas influi de maneira significativa em várias etapas de produção (transporte, compactação, sinterização, etc.) e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós (PAPINI, 2003).

A difração a laser é uma técnica que utiliza a difração de luz para determinar a distribuição dos tamanhos de partículas de uma amostra. Esta técnica consiste em um feixe de luz que é enviado em direção à amostra em estado líquido. Quando o feixe é colimado encontra as partículas, parte da luz é difratada e depois focada por meio de lentes para um detector. Os dados da distribuição de tamanhos de partículas gerados são apresentados nas formas de tabelas e gráficos, em base volumétrica ou mássica (RAMALHO; OLIVEIRA, 1999).

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que é capaz de gerar ampliações muito maiores que a técnica de microscopia óptica, que tem o limite superior na ordem de 4000 de ampliação. Portanto, alguns elementos estruturais mais finos ou

pequenos têm sua observação impossibilitada através de microscopia óptica. A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta de investigação útil para a análise da superfície preparada de amostras de materiais. A superfície da amostra a ser examinada é varrida por um feixe de elétrons, que interage com a amostra e gera sinais que podem ser coletados por detectores específicos e transformados em micrografias (imagens). As micrografias podem ser digitalmente armazenadas e apresentam características da amostra. (CALLISTER, 2008).

O presente trabalho apresenta os resultados de um estudo sobre a influência da moagem em fase líquida na microestrutura de óxidos metálicos de zinco, manganês e cobre, por meio de caracterizações com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espalhamento de laser.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foram usadas amostras comerciais de óxidos de zinco, cobre e manganês, fornecidos pela empresa COMPO S/A, Lorena-SP, Brasil. Para a formulação dos fertilizantes a base destes óxidos, foram utilizados surfactantes e biocidas, cujos tipos e fonte não podem ser revelados por se tratar de segredo industrial da COMPO S/A do Brasil.

2.2. Procedimento Experimental

A primeira etapa do processo consistiu na dispersão dos diversos surfactantes e dos ativos em água, com uma repetição de três vezes para cada amostra. O sólido foi extraído e caracterizado por espalhamento de luz e por microscopia eletrônica de varredura, visando à determinação do tamanho médio de partículas e de suas características morfológicas, respectivamente.

Preparação dos óxidos

Os componentes foram adicionados separadamente para uma melhor homogeneidade. Para a dispersão utilizou-se um agitador da marca KIKA modelo RW16 Basic com haste de aço inox e velocidade variável. Finalizada esta etapa, iniciou-se a moagem, utilizando-se um moinho de bolas descontínuo de bancada, marca NETZSCH, modelo PE 075, com câmara de moagem de 0,5L. As esferas utilizadas na moagem foram de vidro com diâmetro de 1,2 e 1,5 mm. Em sequência foram realizadas etapas de estruturação e adensamento das amostras. Neste contexto, após a moagem a suspensão foi levada ao

banho-maria para evaporação dos solventes, obtendo-se então somente a parte sólida do produto (óxidos) dentro da cápsula de inox. O sólido foi extraído e caracterizado por espalhamento de luz e por microscopia eletrônica de varredura, visando à determinação do tamanho médio de partículas e a de suas características morfológicas, respectivamente.

Análise pela técnica de espalhamento de laser (Light Scattering)

Amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo durante a etapa de moagem e caracterizadas para determinar a distribuição média dos tamanhos de partículas. O equipamento usado foi Light Scattering (modelo Mastersizer 2000) da Malvern Instruments.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a geração de micrografias, as amostras foram polvilhadas sobre fitas de carbono de dupla-face previamente dispostas em porta- amostras. O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1450 VP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise pela Técnica de Espalhamento de Laser

Como mostrado na Tabela 2, dentre os óxidos comerciais analisados, o óxido de cobre apresentou a menor distribuição de tamanhos de partículas.

Tabela 2. Análise de tamanho médio de partículas espalhamento de laser.

Amostra dos óxidos comerciais	Tamanho médio de partículas (μm)	
	Antes da moagem	Após a moagem
ZnO	6,32	1,05
Mn ₃ O ₄	12,30	1,52
Cu ₂ O	3,23	1,01

A redução no tamanho médio de partículas após a moagem foi de 83,4% para o óxido de zinco (ZnO), 87,6% para o óxido de manganês (Mn₃O₄) e de 68,7% para o óxido de cobre Cu₂O. Portanto, com estes resultados, foi possível verificar nos tamanhos de partículas na microestrutura dos óxidos após a moagem. Dentre os óxidos preparados, o óxido de manganês (Mn₃O₄) foi o que apresentou a maior redução do tamanho médio das partículas depois do processo de moagem.

Foi observado adicionalmente que, independente do tamanho de partícula para os três óxidos analisados depois de submetidos ao processo de moagem, eles

apresentaram tamanhos de partículas na faixa de 1,0 a 1,52 μm , evidenciando homogeneidade independente do tipo de óxido.

3.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da microestrutura dos óxidos foi feito por microscopia eletrônica de varredura, gerando as micrografias mostradas nas Figuras 1 a 9.

A Figura 1 apresenta a micrografia da amostra de óxido de zinco, antes da moagem e a Figura 2 ilustra o mesmo óxido depois de passar pelo processo de moagem a líquido.

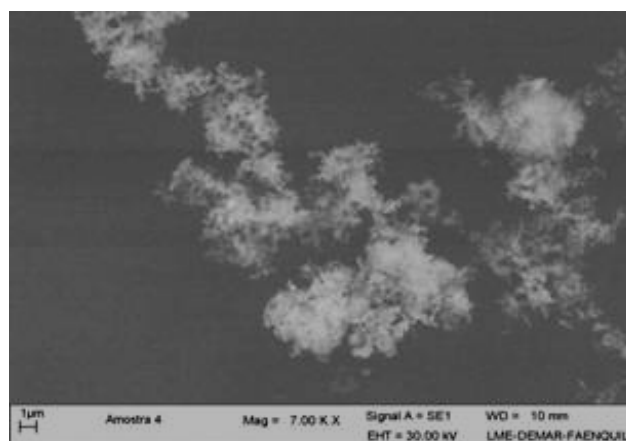


Figura 1. Micrografia obtida por MEV de uma amostra de óxido de zinco comercial, ampliação 7000X, modo de elétrons secundários.

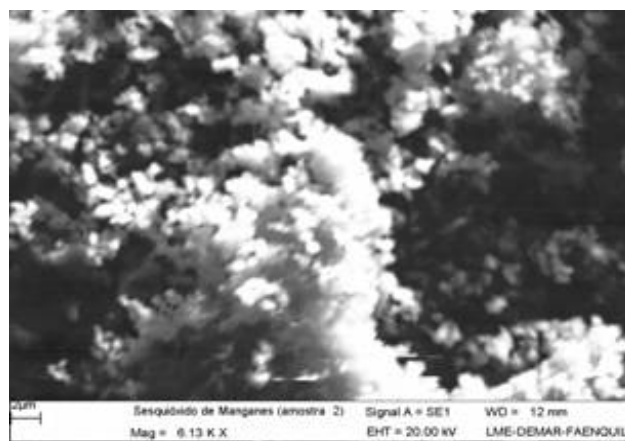


Figura 2. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de Óxido de zinco após moagem, aumento de 6130X, modo de elétrons secundários.

Comparando-se a micrografia ilustrada pela Figura 1 com a micrografia para o mesmo óxido após o processo de moagem (Figura 2), nota-se uma redução acentuada do tamanho médio de partículas e uma melhor homogeneidade na distribuição dos tamanhos.

As Figuras 3 e 4 apresentam micrografias do óxido de manganês antes e após a moagem, respectivamente, mostrando um comportamento similar àquele observado para o óxido de zinco.

A micrografia apresentada na Figura 3 exibe partículas em forma de lâminas, com uma distribuição relativamente estreita de tamanhos. No caso da micrografia mostrada na Figura 4, após moagem, as partículas apresentam-se esferoidais e aglomeradas. Os diferentes formatos das partículas aglomeradas evidenciados nas imagens mostraram-se dependentes do método de processamento dos óxidos.

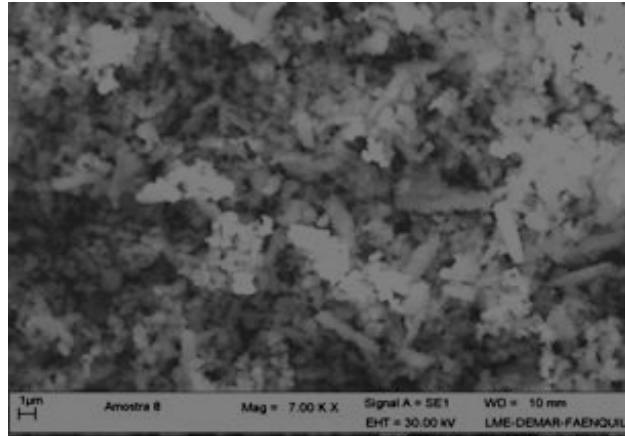


Figura 3. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de sesquióxido de manganês comercial, ampliação de 7000X, modo de elétrons secundários.

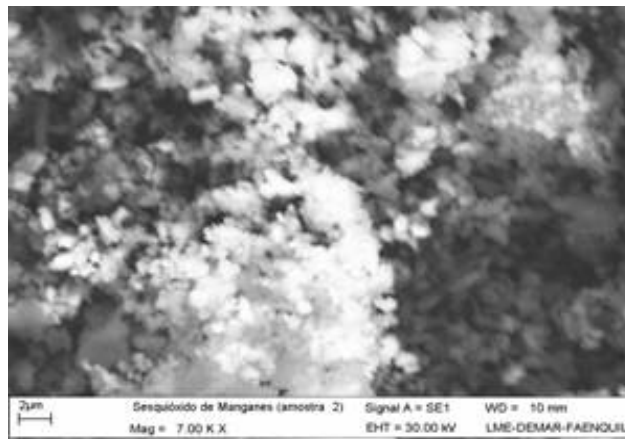


Figura 4. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de sesquióxido de manganês comercial após moagem, aumento de 7000X, modo de elétrons secundários.

Em análise comparativa das Figuras 3 e 4 observa-se aumento da superfície aparente das partículas do sesquióxido de manganês, com aumento da homogeneidade dos tamanhos de partículas.

A Figura 5 apresenta uma micrografia de uma amostra de óxido de cobre antes da moagem. Com a ampliação de uma estrutura escolhida da micrografia na Figura 5 pode-se verificar na Figura 6, que algumas estruturas dos óxidos se definem como aglomerados de partículas segregadas.

A Figura 7 apresenta a micrografia de uma amostra de óxido de cobre após a moagem onde, uma vez mais, pode-se notar o refinamento dos tamanhos de partículas com a moagem.

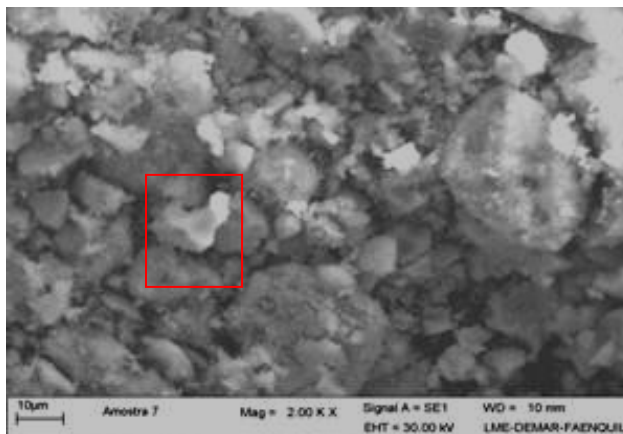


Figura 5. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de amostra de óxido de cobre (I) comercial, ampliação de 2000X, modo de elétrons secundários.

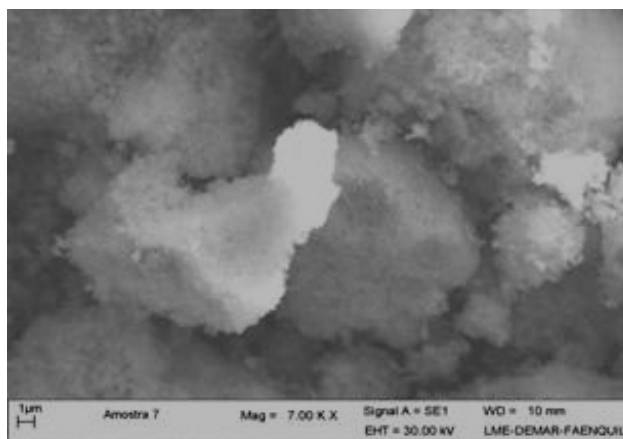


Figura 6. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de amostra de óxido de cobre (I) comercial, ampliação de 7000X, modo de elétrons secundários.

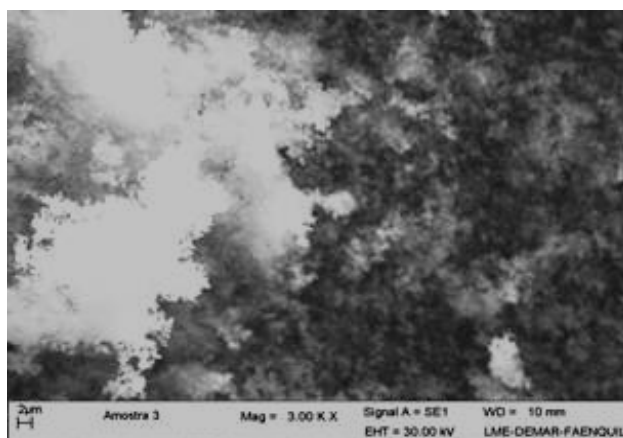


Figura 7. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de óxido de cobre (I) após moagem, ampliação de 3000X, modo de elétrons secundários.

A Figura 8 mostra a análise da mistura (*blend*) dos óxidos de Zinco e Manganês e a Figura 9 ilustra a mistura dos óxidos de manganês e cobre ambas após a moagem.

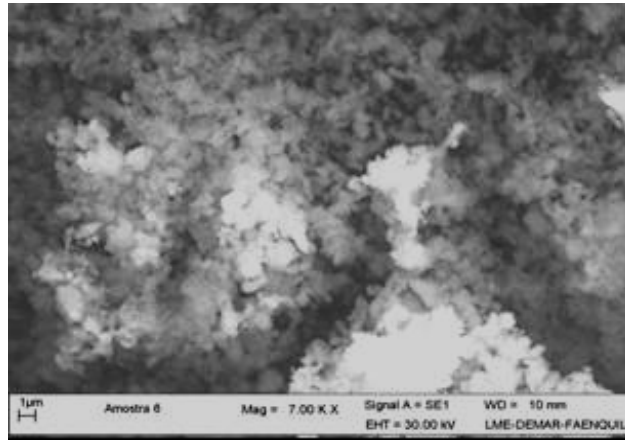


Figura 8. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de mistura de óxido de zinco e sesquióxido de manganês após moagem, ampliação de 7000X, modo de elétrons secundários.

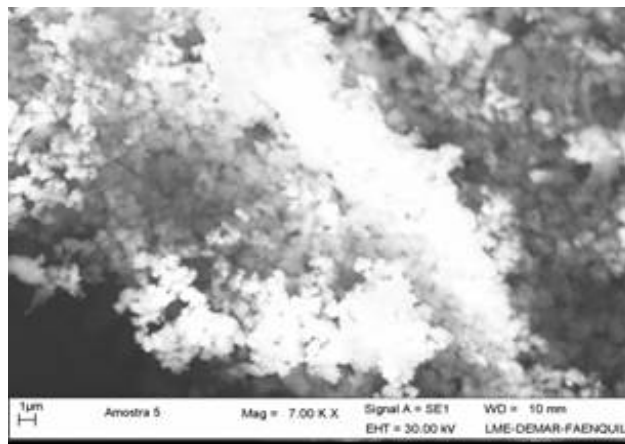


Figura 9. Micrografia obtida em MEV de uma amostra de mistura de sesquióxido de manganês e óxido de cobre (I) após moagem, ampliação de 7000X, modo de elétrons secundários.

Em análise comparativa, as micrografias dos óxidos individuais moídos (Figuras 2, 4 e 7) com os *blends* moídos evidenciados pelas Figuras 8 e 9, são observadas menores dimensões e maior homogeneidade nos aglomerados de partículas das amostras quando os óxidos foram misturados (*blends*).

4. CONCLUSÃO

Utilizando-se a técnica de espalhamento de laser foi possível verificar uma redução no tamanho médio das partículas dos óxidos após a moagem, sugerindo que a moagem em fase líquida mostrou-se um procedimento apropriado na fabricação dos fertilizantes à base de óxidos metálicos. Pode-se ainda ressaltar, por esta técnica, que os óxidos depois de submetidos ao processo de moagem chegaram a granulometria máxima de 1,5 µm, equivalente a uma redução de 68,7% do tamanho de partículas inicial.

Com as micrografias geradas por MEV foi possível observar aglomerados de partículas dos óxidos, revelando a microestrutura analisada. Posteriormente foi

evidenciado nas micrografias que houve a desagregação e diminuição dos tamanhos de partículas das amostras dos óxidos após a moagem. Adicionalmente foi possível observar que os *blends* (misturas de óxidos) apresentaram melhor distribuição e homogeneidade das partículas. Portanto a técnica de moagem a líquido mostrou-se eficaz para todos os óxidos estudados, proporcionando maiores superfícies de contato para utilização como fertilizantes para aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

- CALLISTER, W.D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- DAMONTE, L.C.; ZÉLIS, L.A.M.; SOUCASE B.M.; FENOLLOSA, M.A. **Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling**. Department of Physics, Universidad Nacional de La Plata, IFLP, 2004.
- FERREIRA, M.E. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal-SP: Editora Legis Summa Ltda-CNPq/ FAPESP/ POTAFOS, 2001.
- LOPES, A.S. Micronutrientes: Filosofias de aplicação, fontes, eficiência agrônômica e preparo de fertilizantes. In: **Micronutrientes na agricultura**. Potafos/CNPq, Piracicaba-SP, 1999.
- MORTVEDT, J.J. Tecnologia e Produção de Fertilizantes com Micronutrientes. Presença de Elementos tóxicos. In: **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. CNPq / FAPESP / POTAFOS. Jaboticabal, 2001.
- OLIVEIRA, E.C. **Introdução a biologia vegetal**. 2.ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- PAPINI, C.J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 129f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RAMALHO, J.B.V.S.; OLIVEIRA, M.C.K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim técnico Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 42, p. 72-76, 1999.
- VALE, F. **Avaliação e caracterização da disponibilidade do boro e zinco contidos em fertilizantes**. 2000. 91f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Ana Beatriz Ramos Moreira Abrahão

Possui graduação em Engenharia Industrial Química pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (2004) e mestrado em Engenharia Química pela Escola de Engenharia de Lorena (2007). Atualmente é doutoranda no Departamento de Materiais na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP).

Joaquim Matheus Ferreira

Graduação pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (2004).

Durval Rodrigues Júnior

Doutorado em Física pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil, em 1997, após realizar a parte experimental no Massachusetts Institute of Technology (MIT), em Cambridge, MA, EUA, como doutorado-sanduíche. Atualmente é professor livre-docente da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP), antiga Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), trabalhando no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) onde leciona Física básica e aplicada, Eletromagnetismo, Estrutura dos Materiais, Microscopia Eletrônica e Microanálise, Supercondutividade, e Ciência dos Materiais. Pesquisador de produtividade CNPq nível 2.

Heizir Ferreira De Castro

Concluiu o doutorado em Química Microbiológica - The Victoria University of Manchester (Reino Unido) em 1985. Atualmente é docente/pesquisador da Escola de Engenharia de Lorena/USP. Atualmente coordena 2 projetos de pesquisa. Atua na área de engenharia química, com ênfase em processos bioquímicos. Em suas atividades profissionais interagiu com 118 colaboradores em co-autorias de trabalhos científicos.