



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VISANDO  
À PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS**

**MARIA CLARA MARTINS ANDRADE**

**UBERLÂNDIA – MG**

**2024**

MARIA CLARA MARTINS ANDRADE

**AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VISANDO  
À PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni

**UBERLÂNDIA - MG**

**2024**

MARIA CLARA MARTINS ANDRADE

**AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VISANDO À  
PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS**

Uberlândia, 26 de abril de 2024.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni  
Orientador - FEQUI/UFU

---

Dra. Amanda Carmelo da Rocha  
PPG/UFU

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Patrícia Angélica Vieira  
FEQUI/UFU

## AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus por sempre me dar forças quando tudo parecia estar perdido, me proteger em toda a caminhada durante a graduação e por proteger minha família em momentos desafiadores que não pude estar por perto.

Agradeço a toda minha família por todo o amor dedicado a mim, em especial meus pais, Lázaro e Lucimar, minha madrinha Susana e ao meu irmão Marcione pelo suporte emocional e financeiro, por acreditarem em mim e em meu potencial e celebrarem cada vitória ao longo dessa trajetória. Nada teria se concluído se não fosse pelo apoio de vocês.

Aos amigos de todos os âmbitos de minha vida, principalmente da graduação Thyago, Victor Hugo, Gilzza, Andressa e Diovanna que enfrentamos diversos desafios juntos, e criamos uma amizade para além da graduação, ao meu companheiro Pedro que sempre acreditou e me incentivou a nunca desistir dos meus sonhos.

A todos os professores desde o início de meu aprendizado, que se dedicaram desde a alfabetização até a graduação compartilhando conhecimentos, experiências e estendendo a mão sempre que fosse preciso a fim de contribuir com minha formação. Especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagani e coorientadora Prof. Dra. Patrícia Angélica Vieira por sempre estarem presente e me direcionando ao longo do desenvolvimento do trabalho, agradeço também pela oportunidade de ser orientanda de vocês.

Agradeço a convidada Amanda por dispor seu tempo para compor a banca de avaliação.

Por fim, a todos que de alguma forma foram essenciais em minha vida e contribuíram para que continuasse seguindo minha trajetória, obrigada!

*“Não vim até aqui  
Pra desistir agora  
Entendo você  
Se você quiser ir embora ...  
Eu vou até o fim.”*  
Humberto Gessinger

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Crescimento populacional e produção de alimentos.....	4
2.2	Fertilizantes.....	7
2.2.1	Definição.....	7
2.2.2	Classificação dos fertilizantes.....	7
2.3	Fertilizantes nitrogenados.....	9
2.3.1	Nitrogênio.....	9
2.3.2	Tipos de fertilizantes nitrogenados.....	10
2.4	Processo de produção dos nitrogenados.....	12
2.4.1	Insumos.....	12
2.4.2	Gás natural.....	13
2.4.3	Produção da amônia anidra.....	14
2.4.3.1	Reforma do gás natural.....	15
2.5	Mercado Brasileiro de Fertilizantes.....	17
2.5.1	Panorama atual - Exportações e Importações.....	17
2.5.2	Desafios da produção nacional dos nitrogenados.....	22
2.5.2.1	O Hidrogênio.....	24
3	ESTUDO DE CASO: TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA GERAÇÃO DE AMÔNIA.....	27
3.1	Eletrólise da água.....	27
3.1.1	Processo Eletrolítico.....	27
3.1.2	Eletrodos.....	28
3.1.3	O uso da água na eletrólise.....	31
3.1.4	Utilização de vinhaça na eletrolise.....	31
3.2	Digestão anaeróbia.....	33

3.2.1	Estratégias para maximização da produção de hidrogênio pelo processo de digestão anaeróbia .....	35
3.2.1.1	Produção de hidrogênio em estágio único e em dois estágios .....	37
4	CONCLUSÃO E SUGESTÕES .....	43
4.1	Conclusão .....	43
4.2	Sugestão de trabalhos futuros.....	43
	REFERÊNCIAS .....	44

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Página retratando escassez de alimento no Brasil no ano de 1968.....	4
Figura 2 - Tamanho da população global e taxa de crescimento anual: estimativas, 1950-2022, e cenário médio com intervalos de previsão de 95 por cento, 2022-2050.....	6
Figura 3 - Emissão de CO <sub>2</sub> por unidade de energia (Kg de CO <sub>2</sub> /milhão de BTU) .....	13
Figura 4 - Etapas da produção dos nitrogenados.....	15
Figura 5 - Processo de geração da amônia .....	17
Figura 6 - Relação mensal de fertilizantes entregues para o Brasil em toneladas.....	19
Figura 7 - Relação anual de fertilizantes entregues para o Brasil em toneladas .....	19
Figura 8 - Importação mensal de fertilizantes intermediários e complexos.....	20
Figura 9 - Importação anual de fertilizantes intermediários e complexos.....	20
Figura 10 - Produção e dependência externa de fertilizantes .....	21
Figura 11 - Representação do processo de eletrolise da água .....	27
Figura 12 - Célula eletrolítica com eletrodos alcalinos .....	29
Figura 13 - Célula eletrolítica com SOEC (Óxido sólido) .....	30
Figura 14 - Célula eletrolítica com PEM (Membrana de troca de prótons) .....	30
Figura 15 - Fases da digestão anaeróbia.....	33
Figura 16 - Diagrama esquemático da configuração do biorreator laboratorial.....	38

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Custos de diferentes matérias primas para produção da amônia.....	12
Tabela 2 - Participações dos setores brasileiros nas importações .....	18
Tabela 3 - Dados de importação de fertilizantes entre 2018 e 2023.....	22
Tabela 4 - Maiores exportadores de fertilizantes nitrogenados para o Brasil .....	23
Tabela 5 - Relação produção de H <sub>2</sub> e emissão de CO <sub>2</sub> em cada rota tecnológica.....	25
Tabela 6 - Tipos de eletrolisadores e suas características .....	28
Tabela 7 - Faixas de operação de temperatura no processo de digestão anaeróbia.....	34
Tabela 8 - Avaliação de parâmetros de processos e geração de H <sub>2</sub> estágio único e simultâneo.....	40

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BPUFs	Boas Práticas para Uso Eficiente de Fertilizante
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COP	Conferência das Partes
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DESA	Department of Economic and Social Affairs
DQO	Demanda química de oxigênio
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization
FBN	fixação biológica do nitrogênio
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
IEA	Instituto de Economia Agrícola
IFA	International Fertilizer Industry Association
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NH <sub>3</sub>	Gás amônia/ Amônia Anidra
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônio
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
S	Enxofre
TCO	Taxa de carregamento orgânico
TRH	Tempo de retenção hidráulico

## RESUMO

O uso de fertilizantes na agricultura resulta no aumento da produtividade das culturas e, conseqüentemente no abastecimento de alimentos para a população. Sendo assim, à medida que a população aumenta é preciso produzir mais em menores espaços e por isso o uso correto dos fertilizantes é crucial. Os fertilizantes nitrogenados são responsáveis pelo crescimento e desenvolvimento das plantas, o nitrogênio presente nestes adubos é o macronutriente requerido em maior quantidade pelas culturas e responsável pela geração de proteína. Dessa maneira, primeiramente, este trabalho elencou os principais conceitos e fundamentos a respeito da classificação e produção de fertilizantes. Em seguida, foram apresentados os principais aspectos diante da economia brasileira em que foi possível averiguar que o Brasil é um grande consumidor de fertilizantes, no entanto, o volume de produção dos adubos nitrogenados é pequeno, isso faz com que o país fique dependente de importações. Diante disso, o estudo de caso envolve a análise de técnicas de obtenção do hidrogênio, o qual é o principal insumo para a produção dos nitrogenados, como chave para a produção nacional e ainda contribua com as metas ambientais, como promoção da economia circular e de baixo carbono. Foram avaliadas, a eletrólise da água, fontes alternativas e a digestão anaeróbia com o uso de resíduos industriais, como a vinhaça e soro do queijo, tornando uma alternativa sustentável para o processo de produção. Através do estudo, foi possível concluir que a eletrolise é de fato um método convencional e eficiente para a geração de hidrogênio, porém, em escala industrial o uso da água se torna preocupante. Com isso, alternativas como o uso de águas subterrâneas, residuais e água do mar veem sendo avaliadas para que o processo seja economicamente viável e sustentável. Além disso, estudos brasileiros trazem como alternativa o uso da vinhaça ao invés de água na eletrolise, o sistema ainda está em fase de escala piloto e trazem grandes expectativas como uma alternativa promissora. A respeito da digestão anaeróbia, através do estudo da influência dos parâmetros no processo, tem se que, a maior taxa de produção de hidrogênio foi obtida em um pH mantido entre 4,5 e 5,5, taxa de carregamento orgânico do substrato entre 80 e 90 g DQO/Ld e que, o uso de co - substratos e o controle do processo favorece a produção.

**Palavras-chave:** adubos nitrogenados, meio ambiente, resíduos, produção, digestão anaeróbia.

## ABSTRACT

The use of fertilizers in agriculture results in increased crop productivity and, consequently, in the supply of food for the population. Therefore, as the population increases it is necessary to produce more in smaller spaces and therefore the correct use of fertilizers is crucial. Nitrogen fertilizers are responsible for the growth and development of plants, the nitrogen present in these fertilizers is the macronutrient required in greatest quantities by crops and responsible for the generation of protein. Therefore, firstly, this work listed the main concepts and fundamentals regarding the classification and production of fertilizers. Next, the main aspects of the Brazilian economy were presented in which it was possible to ascertain that Brazil is a large consumer of fertilizers, however, the production volume of nitrogen fertilizers is small, which makes the country dependent on imports. Therefore, the case study involves the analysis of techniques for obtaining hydrogen, which is the main input for the production of nitrogen, as a key to national production and also contributes to environmental goals, such as promoting the circular economy and low carbon. Water electrolysis, alternative sources and anaerobic digestion using industrial waste, such as vinasse and cheese whey, were evaluated, making it a sustainable alternative for the production process. Through the study, it was possible to conclude that electrolysis is in fact a conventional and efficient method for generating hydrogen, however, on an industrial scale the use of water becomes worrying. As a result, alternatives such as the use of groundwater, wastewater and seawater are being evaluated so that the process is economically viable and sustainable. Furthermore, Brazilian studies offer the use of vinasse instead of water in electrolysis as an alternative. The system is still in the pilot scale phase and brings great expectations as a promising alternative. Regarding anaerobic digestion, through the study of the influence of parameters on the process, the highest hydrogen production rate was obtained at a pH maintained between 4.5 and 5.5, substrate organic loading rate between 80 and 90 g DQO/Ld and that the use of co-substrates and process control favors production.

**Keywords:** nitrogen fertilizers, environment, waste, production, anaerobic digestion.

# 1 INTRODUÇÃO

As projeções a respeito do crescimento populacional trazem consigo desafios para a garantia da segurança alimentar e qualidade de vida. Até 2050, há perspectivas que o número de habitantes alcançará cerca de 10 bilhões e para suprir as necessidades futuras, a agricultura combinada com práticas sustentáveis e precisas, é parte do processo para a produção de alimentos mais saudáveis, nutritivos e de forma a contribuir com a diminuição dos impactos ambientais (ONU, 2020).

Em setembro de 2015, representantes dos 193 Estados-membros da Organização das Nações Unidas (ONU), reunidos em Nova York, adotaram o documento “Transformando o Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável”. Os participantes se comprometeram a tomar medidas ousadas e transformadoras para promover o desenvolvimento sustentável nos próximos 15 anos. Nesse sentido, a Agenda 2030 tornou-se um guia para a comunidade internacional e um plano de ação para colocar o mundo em um caminho mais sustentável até 2030. O plano indica 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, os ODS, e 169 metas para erradicar a pobreza e promover vida digna para todos, dentro dos limites do planeta. Como exemplo, a ODS 2 “Fome zero e agricultura sustentável” estabelecida juntamente com os demais 16 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável pela ONU (2015), a qual estabelece metas para o aumento da produtividade agrícola combinada com técnicas sustentáveis (Movimento ODS SC, [s.d.]).

Nesse contexto, o uso de fertilizantes é um importante aliado na corrida contra o desabastecimento de alimentos. Ainda em 1970, o *International Fertilizer Industry Association* (IFA), revelou que se os fertilizantes deixassem de serem usados a produtividade das culturas iriam cair de 40 a 50%, e, em especial, a respeito dos fertilizantes nitrogenados estima-se que 40% da proteína adquirida pela população vem do nitrogênio (ISHERWOOD, 2000). Além disso, o nitrogênio é um dos macronutrientes mais requeridos pelas plantas e mais importante para o desenvolvimento das culturas (MESSIAS *et al.*, 2008).

O processo da síntese da amônia foi baseado no processo desenvolvido por Haber-Bosch. A obtenção da amônia anidra, base dos fertilizantes nitrogenados, parte da reação do H<sub>2</sub>, obtido de diversas fontes como o gás natural, nafta, gás de refinaria entre outros materiais oriundos do petróleo e com o nitrogênio disponível na atmosfera (CUNHA,

2017). No passado, o Brasil, através da Petrobrás na Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados (Fafen), localizada em Sergipe e na Bahia, a qual utilizava o gás natural como insumo e, outra fábrica no Paraná que utilizava os resíduos de refinaria para a produção. Com tais polos industriais, o país foi um grande produtor de adubos nitrogenados, amônia e ureia. No entanto, devido à falta de investimentos na produção nacional e, por um curto período, não apresentava vantagem econômica importar o gás natural para processá-lo em amônia e ureia sendo, naquele momento, mais interessante importar a amônia e o gás natural na forma líquida (GNL) (SAUER, 2022).

Importar ao invés de investir no crescimento da produção nacional de fertilizantes nitrogenados trouxe grandes obstáculos para o Brasil, como os altos preços dos insumos para a produção dos nitrogenados após o conflito do Leste Europeu (TORTORELLA, 2023). Sendo assim, estudos relacionados a técnicas para geração de amônia, de forma sustentável, se torna fator fundamental para diminuir a dependência do país quanto as importações e, coopere com as metas mundiais a respeito do meio ambiente.

O investimento em inovações tecnológicas e novas rotas de produção, como a implementação do uso de fontes renováveis nos processos, são caminhos para aumentar a produção nacional dos adubos. Como exemplo, a eletrólise e a digestão anaeróbia em que, tais métodos podem cooperar com a produção dos nitrogenados, afim de garantir a quantidade necessária de adubos e, com a minimização dos impactos ambientais.

A eletrólise, técnica aperfeiçoada por volta de 1869 pelo belga Zenobe Gramme, a qual tem como princípio a quebra da molécula de água por meio de uma corrente elétrica em um sistema em que ocorre reações de oxirredução gerando  $O_2$  e  $H_2$  é estudada para produções em larga escala (GOMES, 2022).

Já a digestão anaeróbica consiste em um processo metabólico em que em que microrganismos na ausência de oxigênio degradam a matéria orgânica produzindo biogás e dióxido de carbono. A fermentação anaeróbia caracteriza-se por apresentar quatro etapas, sendo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese e cada uma dessas requer diferentes grupos de microrganismos e condições operacionais específicas (KUNZ *et al.*, 2022).

Objetivo geral do trabalho foi avaliar as diversas técnicas de produção de hidrogênio, bem como os parâmetros que afetam essa produção.

Já os objetivos específicos foram:

- Descrever sobre os principais fertilizantes e sua importância;

- Detalhar sobre a produção de fertilizantes nitrogenados;
- Descrever e analisar sobre as principais rotas de produção de hidrogênio;
- Avaliar estudo de caso;

Visando facilitar a compreensão da ordem cronológica de apresentação desse trabalho. No capítulo dois, é apresentada a revisão bibliográfica abordando aspectos gerais sobre fertilizantes nitrogenados bem como o processo de produção e os insumos necessários para a fabricação da amônia anidra, a qual é a base para a geração dos demais fertilizantes, em seguida, o cenário brasileiro a respeito de importações e desafios da produção dos nitrogenados.

O capítulo três, compreende o estudo de caso em que se trata do uso da eletrólise e suas limitações quanto a produção em larga escala para a geração de hidrogênio e alternativa tecnológica brasileira, a qual está em fase de testes em escala piloto. Além disso, diferentes trabalhos experimentais na área de digestão anaeróbia avaliados em termos de geração de hidrogênio e como os parâmetros de processo afetam a produção.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CRESCIMENTO POPULACIONAL E PRODUÇÃO DE ALIMENTOS

Antes de adentrar no campo global da produção de alimentos x aumento da população, toma-se a publicação da Embrapa que aborda a história da agricultura no Brasil. E, nessa abordagem evidencia que a agricultura até meados do século passado era rudimentar e o país já passou grandes problemas de abastecimento da população, retratados inclusive como capa de jornal no ano de 1968. Na Figura 1, está ilustrado uma notícia do ano de 1968, período que o Brasil passou por uma escassez alimentar (BRASIL, 2018).

**Figura 1- Página retratando escassez de alimento no Brasil no ano de 1968**



Fonte: Brasil (2018)

Segundo a Embrapa (1968), a situação fez com que fosse adotado medidas governamentais que levassem a políticas específicas para aumentar a produção e a produtividade agrícola, incluindo investimentos públicos em pesquisa e desenvolvimento, extensão rural e crédito farto. Foi um verdadeiro início do intenso processo de modernização que a agricultura brasileira experimentaria nas décadas

seguintes, envolvendo investimento, pesquisa, inovações tecnológicas e insumos (BRASIL, 2018).

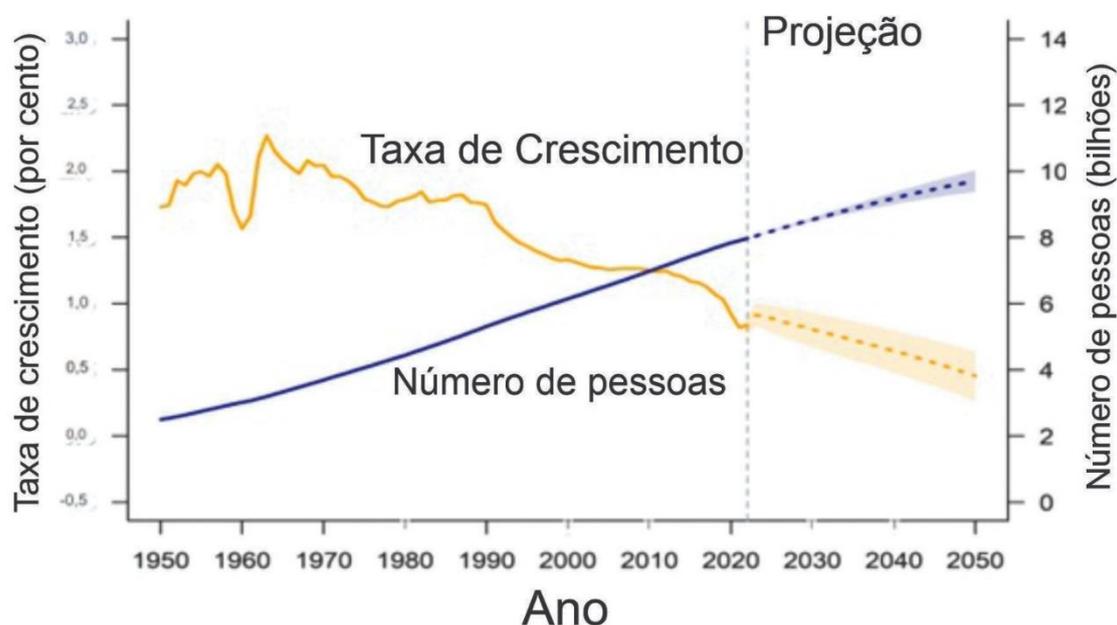
Na publicação de Saat e Fachinello (2018), afirma-se que o problema de insegurança alimentar existente teve como importante fato a impossibilidade das classes mais pobres de terem acesso aos alimentos necessários para uma alimentação saudável e balanceada. No entanto, para além da questão social de acesso a alimentos, os autores chamam a atenção para as projeções de crescimento populacional, às quais apontam o aumento do consumo per capita, a expansão das cidades e restrições no uso de terra nas próximas décadas, fatores estes que se fazem mais presentes no debate sobre a incapacidade de atender às necessidades humanas por alimentos.

Com relação ao Brasil, os autores supracitados destacam que a produtividade da agropecuária brasileira apresentou crescimento contínuo e acentuado após a década de 1970, período no qual se observou um intenso aperfeiçoamento das técnicas de produção. No entanto, advertem que as mudanças ocorridas trazem preocupação diante da questão entre abastecimento de alimentos e o aumento da demanda (população). A esse respeito advertem para a seguinte realidade:

No passado, o aumento acelerado da produtividade, junto à expansão da fronteira agrícola, deu conta de evitar a falta generalizada de alimentos. Mais recentemente, o crescimento das áreas agropecuárias teve intensa desaceleração e os limites estão muito próximos. Além disso, aumentos de produtividade como observados no passado não devem se repetir; podendo ainda ser reduzidos por problemas relacionados ao clima. Isso acrescenta mais um desafio na garantia da segurança alimentar da população mundial.  
(SAAT; FACHINELLO, 2018, p. 11)

O cenário atual e futuro torna-se preocupante quanto ao abastecimento de alimentos e qualidade de vida em todo o mundo, segundo *Department of Economic and Social Affairs* (DESA), a população mundial em 2030 poderá chegar em 8,5 bilhões e aumentar nas duas décadas seguintes cerca de 1,18 bilhões, alcançando cerca de 9,7 bilhões de pessoas no mundo em 2050. Pode-se notar na Figura 2, que apesar da taxa de crescimento apresentar um decréscimo ao longo dos anos, e em contrapartida, o número de pessoas aumentar, isso se dá pelo fato de que a expectativa de vida está crescendo enquanto a taxa de fertilidade diminui (DESA, 2022).

**Figura 2 - Tamanho da população global e taxa de crescimento anual: estimativas, 1950-2022, e cenário médio com intervalos de previsão de 95 por cento, 2022-2050**



Fonte: Adaptado de DESA (2022)

Além disso, a FAO (*Food and Agriculture Organization*) em 2021, trouxe que o número de pessoas subnutridas após a pandemia do COVID 19 aumentou 132 milhões e a mesma instituição atentou em 2015, se para a situação que “se o ritmo de consumo continuar, em 2050 o mundo precisará de 60% mais alimentos e 40% mais água” (FAO, 2015; FAO 2021). Dessa maneira, para que a segurança alimentar e a qualidade de vida sejam um patamar alcançável o uso eficiente de fertilizantes e o desenvolvimento de rotas tecnológicas e sustentáveis, como a geração da amônia verde para a produção de adubos nitrogenados, são pontos cruciais.

Sendo assim, o uso correto de adubos minerais, produtos compostos por minerais, como nitrogênio, fósforo e potássio, desenvolvidos para suplementar nutrientes do solo, é capaz de produzir o dobro de alimentos básicos do que seriam produzidos se não fossem usados e mais espaços florestais teriam de serem desmatados para a produção das culturas. Além disso, mais de 48% das pessoas estão vivendo devido ao aumento de produção de alimentos alcançado pela aplicação de fertilizantes nitrogenados (REETZ, 2017).

## 2.2 FERTILIZANTES

### 2.2.1 Definição

De acordo com a legislação brasileira, fertilizante é definido como “substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas”, Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 (BRASIL, 2004). Com relação ao quesito de importância destes, tomou-se a contribuição de Reetz (2017), em que o autor afirma que são responsáveis por aproximadamente metade da produção mundial das culturas, fornecendo alimento, forragem, fibra, e combustível alternativo para uma população global. Esse mesmo autor ressalta que os fertilizantes são responsáveis pela manutenção da produção das culturas que dependem de uma viável e eficiente indústria de fertilizantes no mundo, para ajudar a fornecer os nutrientes certos, na dose certa, na época certa e no local certo. Por assim ser, chama a atenção para a importância desse desafio ser enfrentado de uma forma que seja econômico em todas as fases, desde a mina ou da fábrica de fertilizante até o campo, com respeito ao meio ambiente.

Os elementos minerais necessários para o desenvolvimento das culturas são divididos em macronutrientes primários, macronutrientes secundários e micronutrientes. Esta classificação está relacionada com a quantidade requerida pelas plantas desses elementos, sendo os macronutrientes em maiores ordens de quantidade e assim respectivamente (MENDES, 2007). Nesse contexto, os macronutrientes são Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), macronutrientes secundários Enxofre (S), Cálcio e Magnésio (Mg). A respeito dos micronutrientes tem-se: Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Cloro (Cl) e Boro (B) (MESSIAS *et al.*, 2008).

### 2.2.2 Classificação dos fertilizantes

Para o auxílio do agricultor um conjunto de leis, decretos e instruções normativas compõe informações sobre o comércio, fiscalização, uso e classificação dos adubos. De acordo com o Decreto nº 8.384, de 29 de dezembro de 2014, Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980 (Brasil, 2004) os fertilizantes são classificados como:

- **Fertilizante mononutriente:** contém somente um dos elementos dos macronutrientes primários.

- **Fertilizante binário:** contém dois elementos dos macronutrientes primários.
- **Fertilizante ternário:** contém os três elementos dos macronutrientes primários.
- **Fertilizante mineral:** produto obtido por meio de processo físico, químico, físico-químico de origem mineral, natural ou sintético fornecedor de um ou mais nutrientes de plantas.
  - ✓ Mineral simples: produto formado, fundamentalmente por um composto químico, contendo um ou mais nutrientes de plantas.
  - ✓ Mineral misto: produto resultante da mistura física de dois ou mais fertilizantes minerais.
  - ✓ Mineral complexo: produto formado de dois ou mais compostos químicos, resultante da reação química de seus componentes, contendo dois ou mais nutrientes.
- **Fertilizante orgânico:** produto de origem orgânica, obtido através de processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias primas de origem vegetal ou animal, industrial, urbana ou rural rico ou não em nutrientes minerais.
  - ✓ **Orgânico simples:** produto de origem vegetal ou animal, contendo um ou mais nutrientes de plantas.
  - ✓ **Orgânico misto:** produto de natureza orgânica, resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes orgânicos simples, contendo um ou mais nutrientes de plantas.
  - ✓ **Orgânico composto:** produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas.

Os fertilizantes orgânicos são indicados quando se precisa que os nutrientes sejam liberados de forma mais lenta e gradual, para as culturas, beneficiando também o solo. Diferente dos fertilizantes minerais, que a absorção é quase imediata favorecendo o crescimento da planta (ZONTA et al., 2021).

- **Biofertilizante:** produto que contém princípio ativo ou agente orgânico, isento de substâncias agrotóxicas, capaz de atuar, direta ou indiretamente, sobre o todo ou

parte das plantas cultivadas, elevando a sua produtividade, sem ter em conta o seu valor hormonal ou estimulante (ZONTA et al., 2021).

- **Fertilizante organomineral:** produto que resulta da mistura física ou combinada de fertilizantes minerais e orgânicos.

Os adubos organominerais por ser uma mistura da matéria orgânica com os minerais se torna mais eficaz quanto a absorção de nutrientes, aumenta a retenção de água devido a ação da matéria orgânica e microrganismos, reduz custos de produção e ainda contribui com a economia circular devido ao aproveitamento de resíduos (SANTOS, 2022).

Quanto a natureza física define-se que os fertilizantes possam ser classificados como:

- ✓ Pó: fertilizantes simples ou misto moídos na forma de pó.
- ✓ Farelado: fertilizantes que apresentam grânulos desuniformes.
- ✓ Granulado: fertilizantes na forma de grânulos.
- ✓ Líquido: fertilizantes na forma líquida.

Nesse sentido a seleção do tipo de fertilizantes baseia principalmente no custo e em necessidades técnicas da cultura e do solo. O adubo deve ser aplicado de maneira a aumentar a produtividade e dessa maneira as boas práticas é um fator primordial para que se alcance os objetivos futuros já mencionados anteriormente. O fundamento das Boas Práticas para Uso Eficiente de Fertilizante (BPUFs) tem como intuito combinar oferta de nutrientes a demanda das culturas evitando o desperdício, assegurar o desenvolvimento das plantas, melhorar a rentabilidade e minimizar efeitos negativos no meio ambiente. (ZONTA et al., 2021).

## 2.3 FERTILIZANTES NITROGENADOS

### 2.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio ( $N_2$ ) é responsável pelo processo de fotossíntese das plantas através da molécula de clorofila, produção de proteínas e desenvolvimento das culturas, pois está ligado a composição dos aminoácidos, ácidos nucleicos e enzimas fundamentais ao crescimento. Como já citado o nitrogênio é o componente que as plantas requerem em

maior quantidade, pois participa de todas as etapas das culturas: crescimento, floração e frutificação (RAMOS, 2020).

A grande maioria das plantas não conseguem absorver quantidades necessárias de nitrogênio ( $N_2$ ) disponível no ar na forma de gás, pois os átomos das moléculas são formadas por três ligações covalentes o que se torna extremamente difícil quebra-lás em condições normais de temperatura e pressão, com exceção das de plantas da família Leguminosae conseguem realizar a fixação biológica do nitrogênio (FBN) através da associação com bactérias conhecidas como ribózio (HASHIMOTO DA SILVA *et al.*, 2024). Dessa forma, o nitrogênio passa por transformações no solo, o qual pode absorver o elemento de diversas formas como por meio de compostos orgânicos, inorgânicos, e é incorporado pelas plantas na forma de nitrato ( $NO_3^-$ ) ou amônio ( $NH_4^+$ ) (VIEIRA, 2017).

O nitrogênio está sendo continuamente transformado devido a inúmeras reações químicas, físicas e biológicas e isso faz com que o manejo do nutriente seja difícil e acarrete a perda do nitrogênio dos sistemas de produção. Estas perdas podem acontecer de diversas formas: através do solo ou das plantas em desenvolvimento liberando gás amônia ( $NH_3$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ) ou pelos óxidos de azoto ( $NO_x$ ) para a atmosfera e pelo processo de lixiviação, perdido como nitrato ( $NO_3^-$ ) por escoamento na superfície ou na água do solo (REETZ, 2017).

A deficiência da molécula de nitrogênio nas plantas afeta no crescimento, na coloração das folhas, número de folhas além de acarretar problemas na formação de proteínas, ácidos nucleicos e clorofila (AZIMI, KAUR, 2021). Em adição, segundo estudo dirigido por Hashimoto da Silva *et al* (2024), na avaliação da relação entre o nitrogênio e o desenvolvimento das plantas, o autor concluiu por meio de fontes bibliográficas que “nenhuma deficiência nutricional é tão dramática e visível quanto a deficiência de nitrogênio”.

### **2.3.2 Tipos de fertilizantes nitrogenados**

Os fertilizantes nitrogenados são produzidos com diferentes formulações e classificados em quatro grupos, os amoniacais em que o nitrogênio está presente na forma amoniacal- os nítricos, nitrogênio na forma nítrica, nítricos amoniacais, nitrogênio na forma nítrica e amoniacal e os amídicos, o nitrogênio está presente na forma amídica (MESSIAS *et al.*, 2008).

Os fertilizantes nitrogenados mais utilizados pelos produtores em todo o mundo são descritos abaixo:

**Amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ):** é o fertilizante comercial mais concentrado em nitrogênio, formulado com 82% de N. Neste caso, a fonte de energia convencional para a produção de amônia é o gás natural (metano) as indústrias de produção de amônia são geralmente localizadas próximas aos provimentos de gás natural pois deve ser transportada como líquido a fim de mantê-la abaixo do seu nível de ebulição evitando assim perdas por volatilização (REETZ, 2017). Devido a essas perdas a amônia simples não é mais aplicada diretamente como fertilizante, a mesma é somente utilizada como matéria prima para produção de outros fertilizantes nitrogenados ( FERNANDES, 2022).

**Aquamônia:** mistura de amônia com água (20 a 24% de N), pode ser usada na irrigação como uma forma alternativa de aplicação (REETZ, 2017).

**Ureia:** fertilizante convencional mais comercializado no mundo formulado com devido a elevada concentração de nitrogênio, cerca de 45% e é comercializado principalmente como solido granulado ou pastilha (BRASIL, 2018).

A ureia é a principal fonte de N pelo fato de possuir maior concentração de nitrogênio em relação as demais formulações e isso faz com que tenha um menor custo quanto ao transporte e armazenagem, baixa corrosividade além de ser compatível com outros adubos. No entanto, algumas desvantagens como a alta solubilidade estimula a perda por lixiviação, no solo passa pelo processo de hidrolise enzimática ocasionando perdas devido a liberação da amônia (RIBEIRO, 2015).

**Sulfato de amônio [ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ]:** produzido a partir da combinação de ácido sulfúrico e amônia com concentração de 21% de N e 24% de S é bastante usado como um carreador para a aplicação de herbicidas e apresenta perdas relativamente menores por volatilização, desnitrificação ou lixiviação ( PAULA, 2020; REETZ, 2017).

**Nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ):** o fertilizante contém cerca de 33% a 34% de N e comercializado em estado solido, perolado ou granulado, é um importante fertilizante devido ao radical nítrico e amoniacal. Além disso, as perdas por volatilização são menores quando comparado aos demais e tem menor ação na acidificação do solo (FRANCO, SARAIVA, 2007).

## 2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS NITROGENADOS

### 2.4.1 Insumos

Como já descrito anteriormente, a amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ) é a matéria prima para a produção dos demais fertilizantes nitrogenados, então a geração deste suprimento e o processo da síntese da amônia foi desenvolvido por Carl Bosch e Fritz Haber e foi baseado na reação catalítica do hidrogênio com nitrogênio (VIANNA, 2017).

O processo ocorre com a reação do  $\text{H}_2$ , obtido de diversas fontes como o gás natural, nafta, gás de refinaria entre outros materiais oriundos do petróleo e com o nitrogênio disponível na atmosfera (CUNHA, 2017). A reação para a síntese da amônia ocorre em uma proporção de 1:3 de nitrogênio e hidrogênio, respectivamente (Equação 1), a obtenção do produto pode ser maximizada operando a pressões elevadas e temperaturas mais baixas no vaso onde acontece a reação. (RIBEIRO, 2013):



Dentre os processos da amônia a reforma a vapor do gás natural é a mais comumente usada, cerca de 85% de toda a produção, isso se dá pelo custo de benefício da implementação e operação da planta em comparação com outras técnicas. A oxidação parcial de óleos pesados ou carvão também é uma técnica comum, mas quando comparada a custos a reforma do gás natural se torna a opção mais viável como mostrado na Tabela 1 (BARROS, FARIA, 2015).

**Tabela 1 - Custos de diferentes matérias primas para produção da amônia**

	Reforma a vapor		Oxidação parcial
	Gás natural	Óleo pesado	Carvão
Custo de investimento	1,0	1,5	2,5
Custo de energia	1,0	1,3	1,7
Custo de produção	1,0	1,2	1,7

Fonte: Adaptado de Barros e Faria (2015)

## 2.4.2 Gás natural

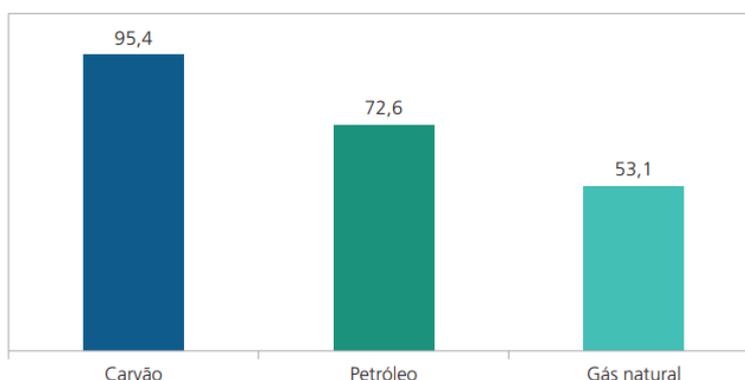
A origem do gás natural se dá a milhões de anos atrás quando restos de animais e plantas acumularam em grossas camadas na superfície da terra e no fundo dos oceanos, grande parte misturado com areia, lodo e carbonato de cálcio e ao passar do tempo parte da matéria orgânica sob alta pressão e calor, foi convertida em carvão, petróleo e gás natural (VEGRO; ANGELO, 2023).

O gás natural é composto por hidrocarbonetos, sendo o metano ( $\text{CH}_4$ ) o principal componente da substância com teores acima de 70%, logo depois é o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e em menores concentrações o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), em condições atmosféricas normais os hidrocarbonetos estão em fase gasosa (ANP, 2020).

No cenário mundial o gás natural dentre os derivados do petróleo foi o combustível que apresentou maior destaque na matriz energética na última década sendo 23% em 2019 da demanda mundial de energia primária. Além disso, o gás natural é o combustível chave para a transição para a economia de baixo carbono, sendo ressaltado na COP (Conferência das Nações Unidas) 2021, pois é o combustível fóssil de queima mais limpa quando comparados a outros produtos de origem petrolíferas contribuindo com as metas quanto a emissões de gases efeito estufa (GEE) e para a qualidade do ar (TEIXEIRA et al., 2021).

A Figura 3 mostra a comparação entre as eficiências das fontes primárias de energia, sendo utilizado um indicador de emissão por unidade de energia *British thermal unit – BTU*. Ao analisar esses dados nota-se que o gás natural emite cerca de 44% menos  $\text{CO}_2$  que o carvão e 27% do que o petróleo.

**Figura 3 - Emissão de  $\text{CO}_2$  por unidade de energia (Kg de  $\text{CO}_2$ /milhão de BTU)**



Fonte: Adaptado de Teixeira *et al* 2021, com base em EIA (2016)

O gás natural pode ser encontrado na forma convencional o qual é aquele encontrado nas grandes fissuras e camadas subjacentes das rochas; gás não convencional, desenvolve em pequenos poros dentro de formações de xisto, arenito e outras rochas sedimentares. Existe também o chamado gás associado que é aquele que ocorre em depósitos de petróleo bruto. Vale salientar, que os depósitos de gás natural advêm do fundo dos oceanos, mares e terra (VEGRO; ANGELO, 2023).

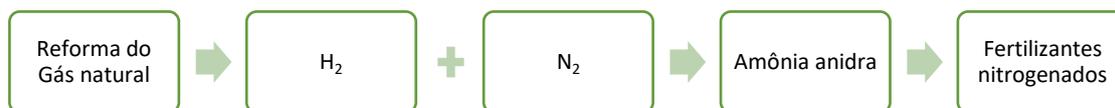
No Brasil, parte da obtenção e reservas do gás natural está associada a produção de petróleo extraído de campos marítimos em águas profundas a maioria das extrações são lideradas Petrobras (GUTIERREZ, 2022). Já nos Estados Unidos, o gás produzido é o gás não convencional ou também chamado de gás de xisto. O processo denominado fraturamento hidráulico acontece sob alta pressão forçando água, produtos químicos e areia a descenderem sob um poço rompendo as formações rochosas liberando o gás natural e dessa maneira, o gás flui para os poços subindo até a superfície. O gás é coletado no topo do poço através de dutos coletores e enviados para usinas de processamento (LAGE et al., 2013; GUTIERREZ, 2022).

### **2.4.3 Produção da amônia anidra**

A técnica desenvolvida por Fritz Haber em 1909, na Alemanha, se baseia no princípio de Le Chatelier é um dos processos mais conhecidos no mundo e a invenção mais importante do século XX. Antes da produção industrial o cientista Haber conseguiu completar o processo de produção da amônia com sucesso, no entanto, em pequena escala, então, Bosch, químico industrial ajudou a desenvolver o processo para a escala industrial e a síntese da amônia teve impacto direto na primeira guerra mundial pois supriu a necessidade dos insumos necessários na Alemanha para a fabricação de explosivos que estavam bloqueados pelos adversários para a importação (CHAGAS, 2007).

O processo se inicia com a reforma do gás natural para a geração de hidrogênio, em seguida acontece a reação do gás de síntese, a qual é a reação do hidrogênio com o nitrogênio proveniente do ar gerando a amônia anidra e assim a partir do composto é possível produzir os fertilizantes nitrogenados como é ilustrado na Figura 4 (REETZ, 2017).

**Figura 4 - Etapas da produção dos nitrogenados**



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

#### 2.4.3.1 Reforma do gás natural

A reforma a vapor do gás natural é dividida nas etapas de eliminação de contaminantes ou hidrocarbonetos, ou seja, purificação do gás natural, produção do gás de síntese e a remoção de CO e CO<sub>2</sub> no produto gerado (EPE, 2022).

- **Purificação do gás natural:** etapa onde ocorre a remoção de compostos indesejáveis como enxofre, ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), mercaptanas (R-SH), sulfeto de carbonila (COS) e os tiofenos (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) os quais estão presentes na corrente de insumo e provoca o envenenamento dos catalisadores da reforma e também da síntese. O hidrogênio em excesso causa a redução catalítica dos compostos contaminantes, em seguida, o ácido sulfídrico é removido através do leito de óxido de zinco (ZnO) (BARROS, FARIA, 2015).

A Equação 2 e 3 descrevem respectivamente as etapas:



- **Produção do gás de síntese**

O processo de fabricação do gás de síntese ou também chamado de reforma se inicia com a reforma primária do metano, em que os hidrocarbonetos reagem e formam óxidos de carbono e hidrogênio e em seguida a reforma secundária a qual acontece a oxidação parcial, desagregação e remoção de CO e CO<sub>2</sub>, também é adicionado o nitrogênio do ar atmosférico para suprir o oxigênio para que a combustão ocorra. Sendo

assim, torna-se necessário duas etapas pois na primeira somente cerca 60% do gás alimentado é convertido em gás de síntese (BARROS, FARIA, 2015;DEFREIN, 2021).

As reações dessa etapa seguem descritas pelas Equações 4 e 5:



- **Desagregação e remoção de CO e CO<sub>2</sub>**

A presença de CO e CO<sub>2</sub> afetam de forma negativa na atuação catalítica e na deposição de carbonato de amônio. Sendo assim, a remoção inicia pela etapa de reação do monóxido de carbono com a água resultando na produção de mais hidrogênio e dióxido de carbono (Equação 6). A reação acontece em dois estágios a fim de alcançar a mínima concentração de CO ao final do processo. O primeiro estágio acontece a alta temperaturas (*HTS – High Temperature Shift*) e faz se o uso de catalisadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrO<sub>3</sub>, já o segundo estágio ocorre em baixa temperatura (*LTS – Low Temperature Shift*) e o catalisador de CuO/ZnO/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de forma a favorecer o equilíbrio químico.

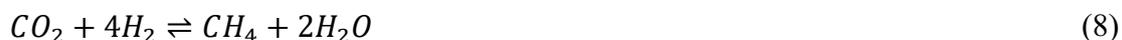


A remoção de CO<sub>2</sub> ocorre por processo de absorção física ou química. Para o método físico é utilizado dimetil éter de polietilenoglicol, metanol entre outros.

- **Metanação**

A metanação, uma etapa complementar a anterior é uma parte importante para a remoção eficiente de CO e CO<sub>2</sub> que ainda restaram na corrente dos gases com a finalidade de comprometer o processo da síntese da amônia.

As Equações 7 e 8 representam a metanação:

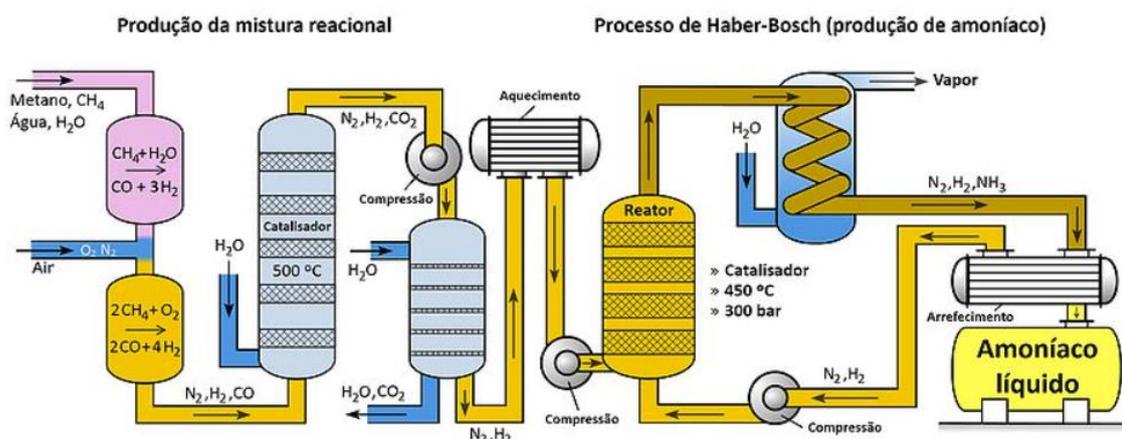


- **Síntese da amônia**

Por fim após uma série de purificações a corrente de hidrogênio é transportada para compressores operando com resfriadores entre estágios para atingir a pressão de processo.

Sendo assim, concluído todos os ciclos para geração e purificação do hidrogênio os reagentes  $N_2$  e  $H_2$  passam por um reator. A reação é altamente exotérmica, compreendida entre  $350 - 550^\circ C$ , após reagirem a corrente de saída é resfriada e condensada tendo como produto a amoníaco líquido, além disso, a conversão dos reagentes em produtos não é total se fazendo necessário a adição de um reciclo para aumentar a conversão do processo (DEFREIN, 2021). Na Figura 5 está ilustrado todo o processamento da síntese da amônia, a primeira parte diz respeito a obtenção do  $H_2$  e a segunda parte a obtenção da amônia em si.

**Figura 5 - Processo de geração da amônia**



Fonte: Ribeiro (2013)

## 2.5 MERCADO BRASILEIRO DE FERTILIZANTES

### 2.5.1 Panorama atual - Exportações e Importações

O Brasil tem papel importante na garantia da segurança alimentar mundial por estar entre os maiores exportadores de commodities agrícolas no mundo. O país é responsável pela produção de mais de 250 milhões de toneladas de grãos por ano, lidera a produção de soja no ranking mundial, carne bovina, açúcar, suco de laranja e café. Apesar do setor agronegócio no Brasil apresentar relativa estabilidade geral no que tange

as exportações, em comparação com o ano anterior o setor continua com saldo positivo em relação aos demais setores econômicos do país resultando em um superávit de US\$ 144,55 bilhões Também em 2023, o país mostrou um aumento de 28,6% no valor exportado do açúcar em comparação ao ano de 2022 (FERREIRA et al., 2023).

Através da Tabela 2 pode-se verificar a importância do setor de agronegócio na economia do país resultando em saldo positivo desde agosto de 2021 a julho de 2023 enquanto os demais bens sofreram um déficit de -68,43 entre agosto de 2021 a julho de 2023 e agosto de -69,09 nos meses de agosto de 2022 a julho de 2023. No entanto, o agronegócio apresentou crescimento de 15,58% de 2021 a 2023, outro fator importante a ser analisado são as importações brasileiras que também sofreram variação positiva de 5,3% (FERREIRA et al., 2023).

**Tabela 2 - Participações dos setores brasileiros nas importações**

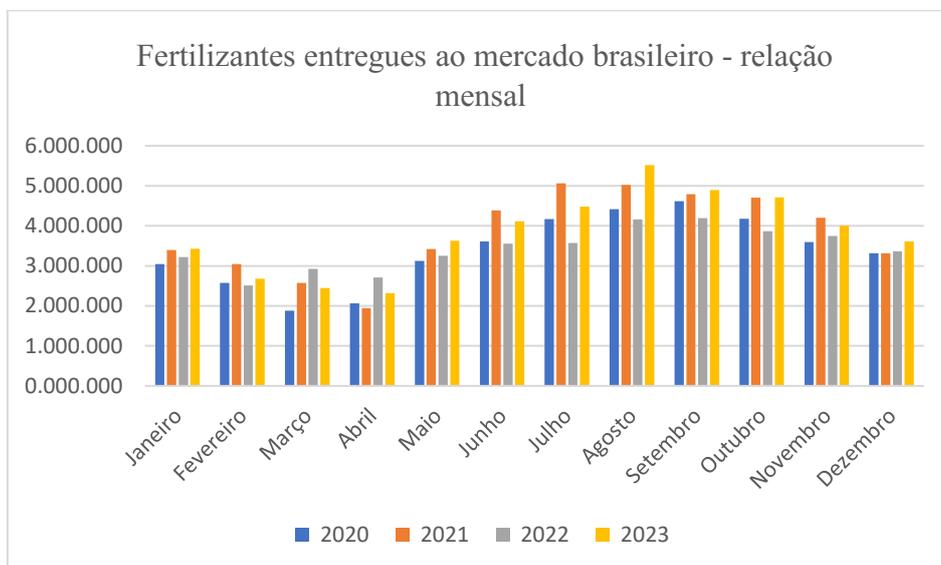
Setores	Importações						Saldo	
	08/21 a	08/22 a	Variação	08/21 a	08/22 a	Variação	08/21 a	08/22 a
	07/22	07/23		07/22	07/23		07/22	07/23
(US\$ bilhões)	(US\$ bilhões)	(%)	(US\$ bilhões)	(US\$ bilhões)	(%)	(US\$ bilhões)	(US\$ bilhões)	
<b>Total</b>	313,04	334,42	6,8	256,40	258,96	1,0	56,64	75,47
<b>Agronegócio</b>	141,46	161,82	14,4	16,39	17,27	5,3	125,07	144,55
<b>Demais bens</b>	171,59	172,61	0,6	240,01	241,69	0,7	-68,43	-69,09

Fonte: Ferreira et al., (2023)

As importações de adubos é uma preocupação para o Brasil pois apesar de liderar a exportações de algumas commodities e desempenhar um grande papel a respeito da garantia ao acesso aos alimentos no mundo, o alto consumo de adubos, cerca de 8% do consumo mundial, ocupando a quarta posição, deixa o país dependente dos insumos necessários para a produção de alimentos e suscetíveis as grandes flutuações econômicas (BERTOLINI et al., 2023).

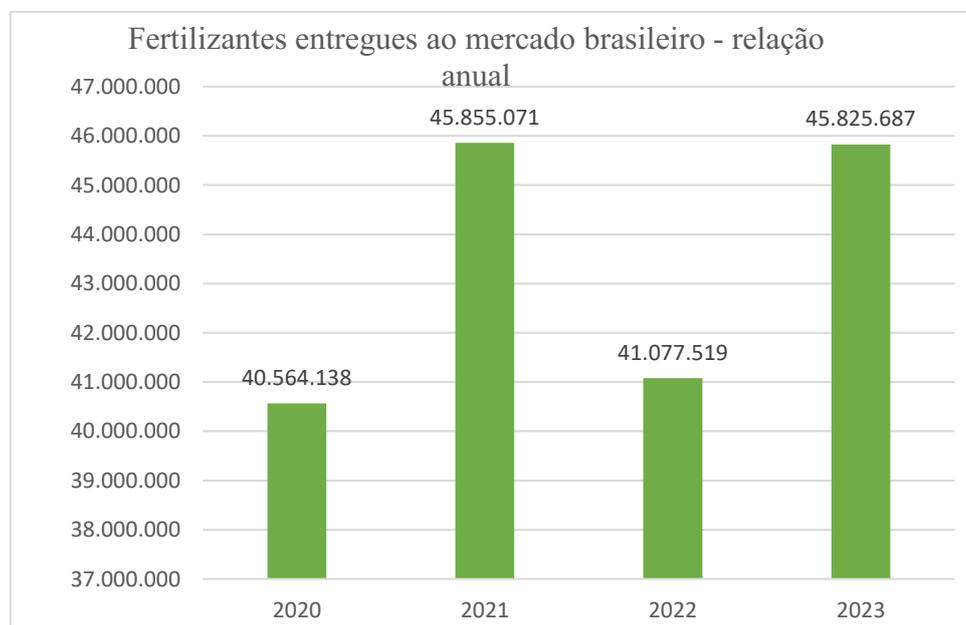
Através de dados disponibilizados pelo setor de “Pesquisa Setorial” da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) foi possível desenvolver e analisar graficamente a quantidade de produtos que abastecem o Brasil, Figuras 6 e 7 e são importados pelo mercado brasileiro, Figura 8 e 9 (SILVESTRI, 2024)

**Figura 6 – Relação mensal de fertilizantes entregues para o Brasil em toneladas**



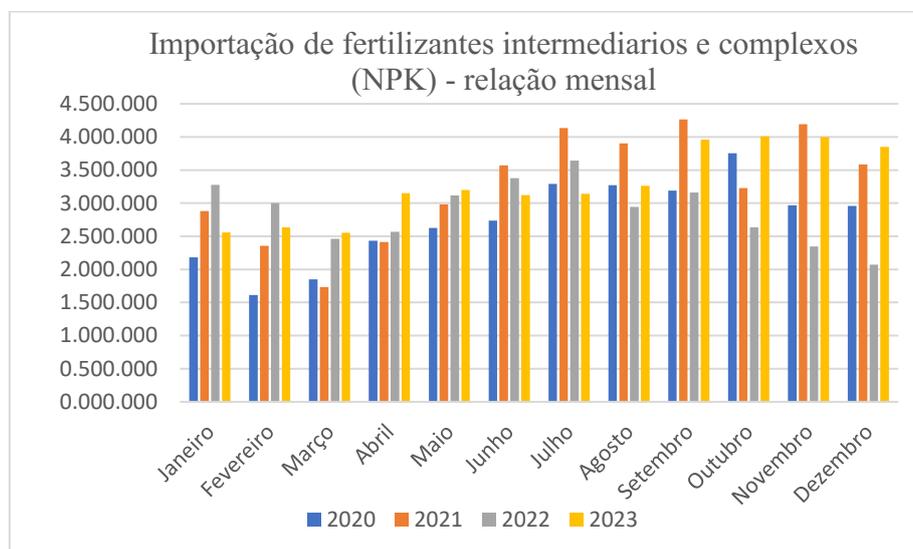
**Fonte:** Autora baseado nos dados da ANDA (2024)

**Figura 7 - Relação anual de fertilizantes entregues para o Brasil em toneladas**



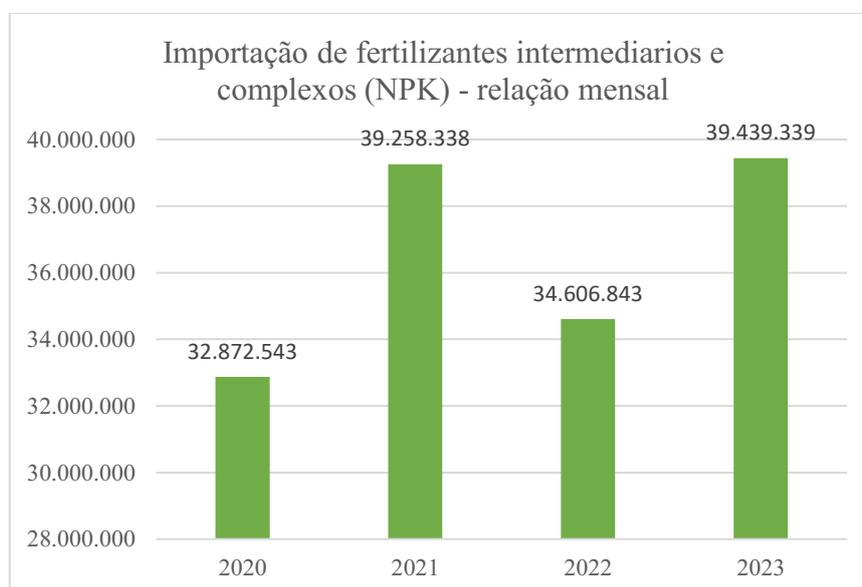
**Fonte:** Autora baseado nos dados da ANDA (2024)

**Figura 8 – Importação mensal de fertilizantes intermediários e complexos**



**Fonte:** Autora baseado nos dados da ANDA (2024)

**Figura 9 - Importação anual de fertilizantes intermediários e complexos**

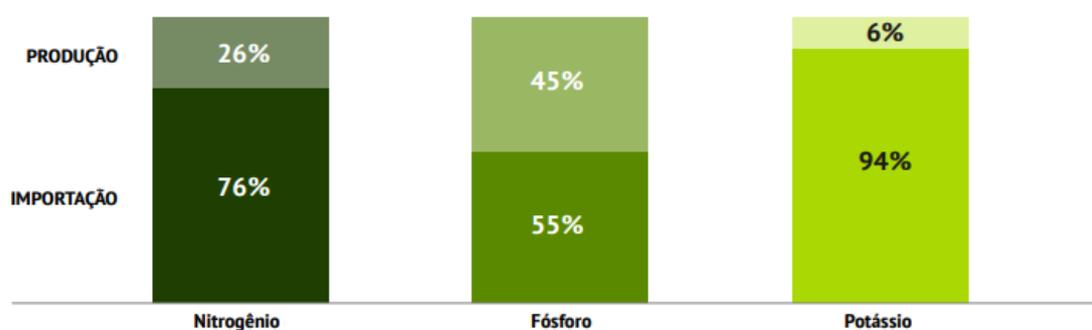


**Fonte:** Autora baseado nos dados da ANDA (2024)

Através das Figuras 8 e 9, pode-se notar o quanto o Brasil é um grande importador de fertilizantes e apesar do ano de 2022 haver uma leve queda na quantidade de adubos importados e esse número volta a crescer em 2023 e mantendo um crescente consumo como nos de 2020 e 2021. Sendo assim, os principais nutrientes consumidos no Brasil são: potássio, cálcio e nitrogênio. O potássio com o maior índice de consumo, 38% em seguida cálcio, com 33% e nitrogênio, com 29%. O País produz apenas 20% da demanda necessária e importa 80% e somente os fertilizantes nitrogenados foram responsáveis por 35% do volume total de adubos estrangeiros (SAE-PR,2020).

Ao analisar a Figura 10, fica evidente a discrepância entre produção e importação dos fertilizantes, sendo assim, sobre os nitrogenados, a importação é quase 3 vezes maior do que a produção, e em relação aos adubos potássicos cerca de 15,7 tendo afirmado mais uma vez a grande dependência do país para suprir suas demandas e a necessidade de investir em novas tecnologias no setor e o uso e eficiente dos adubos.

**Figura 10 - Produção e dependência externa de fertilizantes**



Fonte: Curione (2021)

Segundo o Instituto de Economia Agrícola (IEA), a origem dos fertilizantes importados para o Brasil é principalmente da Rússia, o qual o Brasil no ano de 2022 importou 8,03 milhões de toneladas de fertilizantes, seguido por Canadá e China. Além disso, o conflito Russo e Ucraniano, que ocorreu em fevereiro de 2022 e a pandemia da COVID foram acontecimentos cruciais para agravar ainda mais o quadro brasileiro, pois a partir disso a disponibilidade dos nutrientes necessários a produção dos fertilizantes se tornou mais restritos devido a dependência do fluxo do comércio estrangeiro e com altos

incrementos nos valores pagos pelos produtos trazendo incertezas para a economia (VEGRO; ANGELO, 2023).

Em 2022, apesar do volume de importações de fertilizantes ter pequena queda em comparação com o ano de 2021, como os dados da ANDA mostraram os preços pagos pelos fertilizantes aumentaram em 63,14%. O preço médio em 2022 atingiu US\$ 649,00 por tonelada de adubo, sendo 77,92% a mais do que 2021. Já em 2023, de acordo a rede informativa *farmnews* o preço dos fertilizantes caiu cerca de 44,9% quando avaliado ao ano de 2022, no entanto, o volume de importação volta a crescer A Tabela 3 exhibe informações no que diz respeito aos preços dos suprimentos importados pelo Brasil nos períodos de 2018 a 2023 (FORMIGONI,2023)

**Tabela 3 - Dados de importação de fertilizantes entre 2018 e 2023**

Ano	US\$, Bilhões (\$)	Var. ano (%)	Var. acum. (%)	Milhões tons.	Var. ano (%)	Var. acum.	US\$ por Kg (\$)	Var. Ano (%)	Var. Acum. (%)
<b>2018</b>	8,62	-	-	29,54	-	-	0,29	-	-
<b>2019</b>	9,15	6,1	6,1	31,14	5,4	5,4	0,29	0,7	0,7
<b>2020</b>	8,03	-12,2	-6,9	34,25	10,0	15,9	0,23	-20,2	-19,7
<b>2021</b>	15,16	88,9	76,0	41,57	21,4	40,7	0,36	55,6	25,0
<b>2022</b>	24,74	63,1	187,1	38,12	-8,3	29,0	0,65	77,9	122,4
<b>2023</b>	14,67	-40,7	70,2	41,00	7,6	38,8	0,36	-44,9	22,6

Fonte: Adaptado de Formigoni, com base de dados de COMEX (2023)

## 2.5.2 Desafios da produção nacional dos nitrogenados

De acordo com o anuário desenvolvido pela GlobalFert (2023), após o conflito ocorrido no Leste Europeu o fornecimento dos insumos, gás natural e amônia, para a produção dos principais nitrogenados acarretou problemas para os países dependes destas matérias primas pois os preços aumentaram de forma exponencial, cerca de 104% a mais do que em 2021, ultrapassando marcas históricas e em 2022 o Brasil importou 11,03 milhões de toneladas de fertilizantes nitrogenados (TORTORELLA, 2023).

A Tabela 4, traz em porcentagem do volume total de importações a origem dos nitrogenados mais utilizados no Brasil em 2022.

**Tabela 4 - Maiores exportadores de fertilizantes nitrogenados para o Brasil**

<b>Exportadores</b>	
<b>China</b>	31,3%
<b>Rússia</b>	15,5%
<b>Omã</b>	13,2%

Fonte: Elaborado pela autora com dados de Tortorella (2023)

Os principais adubos nitrogenados importados pelo Brasil são Ureia, Nitrato de Amônio e Sulfeto de amônio. No ano de 2022, o valor agregado da Ureia aumentou 67% e 84% do volume total de Ureia importada foi entregue ao mercado brasileiro. A respeito do nitrato de amônia, as entregas para o Brasil se concentram na Rússia e em 2022 devido aos bloqueios feitos pelo governo russo, prejudicou a demanda brasileira e isto fez com que em meados de maio o país importou produtos dos EUA e da Europa cujo valor é em média 31% mais caro do que os produtos vindos da Rússia. Por fim, o sulfato de amônia vindo principalmente da China também passou por altos acréscimos devido ao custo de produção com a amônia, produzindo menos Sulfato e a alta demanda com pouca produção fez com que os preços aumentassem (GFNOTICIAS, 2024).

Com o intuito de diminuir a dependência brasileira e cumprir com as metas estabelecidas, em março de 2021, foi lançado o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF), que teve como objetivo reduzir em 45% a submissão de produtos importados. O plano baseou-se na busca de investimentos para exploração de recursos brasileiros, gerar informações para os produtores rurais além de opções mais tecnológicas com intuito de aumentar a eficiência dos fertilizantes aplicados e assim reduzindo o volume de adubos utilizados nas culturas. Dessa maneira, a comunidade científica será fundamental para superar desafios e alcançar os resultados propostos (VENDRAMINI, 2021).

O Plano Nacional de Fertilizantes contempla diversas metas e estratégias para diminuir a dependência dos macronutrientes primários (NPK), dentre as linhas de ação, está investimentos em: Ciência, Tecnologia e Inovação e Sustentabilidade ambiental. (GONÇALVES, 2021)

Inovações tecnológicas e novas rotas de produção, como a implementação do uso de fontes renováveis nos processos, são caminhos para aumentar a produção nacional dos

adubos pois é evidenciado o quanto os líderes mundiais de exportações de fertilizantes lideram também o mercado de inovação e tecnologia do âmbito. Além de proporcionar crescimento no volume produzido, novas tecnologias contribuem para o melhor aproveitamento das matérias primas e também de resíduos do processo e nos produtos finais, evitando desperdícios e colaboram para controlar e solucionar problemas relacionados ao meio ambiente.

Sobre a cadeia de produção dos nitrogenados, o ponto que mais dificulta a fabricação nacional é o hidrogênio que é obtido a partir do gás natural. No entanto, de acordo com o Programa Novo Mercado de Gás o qual propende a criação de um mercado que utiliza recursos convencionais e não convencionais para a produção do gás com intuito de gerar um mercado competitivo, diverso com maior concorrência e redução nos preços do insumo (MATTOS, 2019).

O programa nacional do hidrogênio abrange diversas formas para a produção de hidrogênio com visão de um futuro sustentável e com recursos capazes para o desenvolvimento social, econômico e ambiental do país. É possível se obter o hidrogênio de diversas maneiras como reforma do gás natural como já comentado, através de processos biológicos e eletrolise da água (SAE, 2021).

#### 2.5.2.1 O Hidrogênio

As diferentes formas de obtenção do hidrogênio precedem a produção da amônia, insumo para as demais formulações de adubos nitrogenados.

A classificação do hidrogênio, se dá quanto a origem de produção da molécula, a companhia McKinsey & Company, mais antiga e maior consultoria estratégica do mundo, a partir do estudo Hidrogênio Verde: uma oportunidade de geração de riqueza com sustentabilidade, para o Brasil e o mundo (2021), define quatro principais fontes de hidrogênio que podem agregar na economia de baixo emissões de gases efeito estufa (GEE). As fontes são classificadas como:

- Hidrogênio Cinza: produção convencional a partir da reforma do gás natural, consiste na decomposição do gás em  $H_2$  e  $CO_2$ .
- Hidrogênio Azul: o processo se diferencia do hidrogênio cinza quanto a captura ou armazenamento de  $CO_2$ .

- Hidrogênio Musgo: obtido através de biocombustível ou biomassa, abrange digestão anaeróbica, reforma catalítica ou gaseificação.
- Hidrogênio Verde: gerado a partir da água e parte da decomposição da mesma em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> utilizando um eletrolisador operado a partir de fontes renováveis de energia.

A quantidade de CO<sub>2</sub> gerado é um ponto importante a ser monitorado para alcançar maneiras de produções que contribuem para a produção sustentável. De acordo com a normativa ABNT NBR ISO 14064, (2007), o gás de efeito estufa é definido como componente gasoso que absorve e emite radiação de comprimentos de ondas específicos, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) está incluído na lista desses gases que contribuem para agravamento das mudanças climáticas, grave problema ambiental (AMORIM JUNIOR *et al.*, 2016).

A cada forma de obtenção pura do H<sub>2</sub> é produzida também uma quantidade de CO<sub>2</sub> correspondente. A Tabela 5 evidencia a quantidade de CO<sub>2</sub> gerado para cada 1 kg de H<sub>2</sub> produzido.

**Tabela 5 – Relação da produção de H<sub>2</sub> e emissão de CO<sub>2</sub> em cada rota tecnológica**

<b>Tecnologia</b>	<b>Geração de Carbono (kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>)</b>
Reforma a vapor do metano	10,1 – 17,2
Gaseificação do carvão	14,7 – 26,1
Biomassa	0,3 – 8,6
Eletrólise – Fonte Eólica	0,5 – 1,1
Eletrólise – Fonte Solar	1,3 – 2,5

Fonte: Adaptado de Carvalho, com base dos dados EPE (2022)

Novas fontes de produção de amônia, como a amônia verde produzida através do hidrogênio, gerado a partir de fontes renováveis, pode ser uma alternativa para usar o hidrogênio verde ao invés do gás natural na produção de fertilizantes nitrogenados (ARMIJO; PHILIBERT, 2019). Além disso, os estudos da McKinsey & Company, mostra o grande potencial do Brasil na geração de energia limpa, o país ocupa o 3º lugar no ranking de produção de energia renovável. As fontes de energia renovável do Brasil

provêm principalmente da hidrelétrica, seguida do crescimento das fontes eólicas, biomassa e solar. Sendo assim, o país está entre os locais que competem a produção e exportação de hidrogênio.

Com isso, a análise de produção de hidrogênio é uma forma de contribuir para uma produção economicamente viável e ambientalmente correta. A produção a partir da eletrólise da água e digestão anaeróbia com foco no aproveitamento de resíduos será discutido no capítulo seguinte.

### 3 ESTUDO DE CASO: TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA GERAÇÃO DE AMÔNIA

Neste tópico foi abordado as técnicas de produção de hidrogênio selecionados para geração de amônia levando em consideração processo convencional (eletrólise da água) e processos alternativos (utilização de vinhaça na eletrólise e digestão anaeróbia). A partir dessas descrições realizar uma análise técnica da potencialidade do processo alternativo digestão anaeróbia como forma sustentável de produção de hidrogênio.

#### 3.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

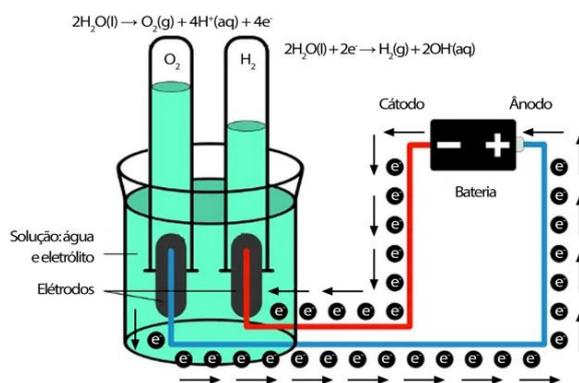
##### 3.1.1 Processo Eletrolítico

A eletrólise é um processo de origem eletroquímica não espontânea em que a passagem da corrente elétrica promove reações de oxirredução nos eletrodos, os íons que recebem elétrons são chamados de cátions enquanto os ânions doam elétrons.

A eletrólise da água acontece quando a passagem da corrente elétrica, aplicada de maneira contínua causa a separação da molécula de H<sub>2</sub>O em seus elementos constituintes, hidrogênio e oxigênio, na presença de um eletrólito. Este processo foi estudado inicialmente por Alessandro Volta e Humphry Davy em meados de 1800. Em 1869, Zenobe Gramme desenvolveu a máquina que foi batizada como Gramme e um método de produção mais econômico (GOMES, J, 2022).

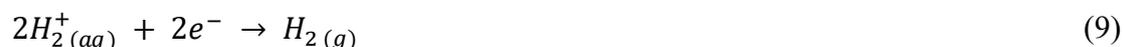
A Figura 7 representa o esquema da célula eletrolítica.

**Figura 11 - Representação do processo de eletrólise da água**



Fonte: Gomes, J (2022)

Na eletrolise da água, o catodo é carregado negativamente e o anodo positivamente, contrário do convencional. No catodo acontece a reação de redução e a formação do hidrogênio gasoso, Equação 9:



Enquanto no ânodo ocorre a reação de oxidação, Equação 10:



Reação global do processo, Equação 11:



### 3.1.2 Eletrodos

Segundo Silva (2023), os eletrodos são de extrema importância, pois neles são produzidos o hidrogênio e oxigênio separados e em estado gasoso. O tipo de eletrodo definirá a dinâmica do processo como a entrada de água, a movimentação dos íons, o eletrólito pelo qual o íon percorre e reações intermediárias.

A Tabela 6 mostra os principais eletrolisadores normalmente utilizados para a produção de H<sub>2</sub>.

**Tabela 6 - Tipos de eletrolisadores e suas características**

<b>Alcalinos</b>	<p>Solução alcalina como eletrólito;</p> <p>Processo ocorre em baixas temperaturas (65 a 100°C) e pressão entre 25 – 30 bar;</p> <p>Não utiliza metais preciosos;</p> <p>Baixos custos de produção quando comparado a outros modelos;</p> <p>Tecnologia bem consolidada.</p>
------------------	--

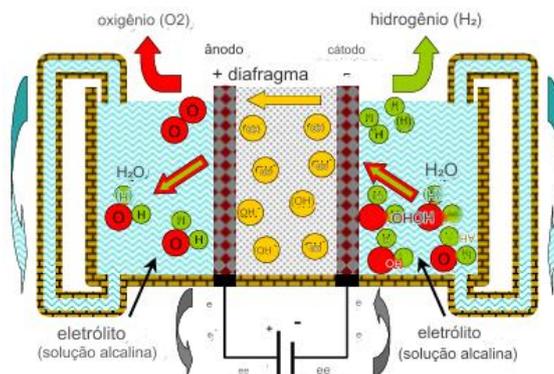
<p><b>Óxidos sólidos (SOEC)</b></p>	<p>Altas temperaturas (500 a 1000°C) e pressão no máximo 30 bar;</p> <p>Eletrólito cerâmico sólido;</p> <p>Grande potencial devido à alta eficiência de produção e menores custos;</p> <p>Tecnologia em fase de desenvolvimento.</p>
<p><b>Membrana de troca de prótons (PEM)</b></p>	<p>Equipamento menos volumoso e mais flexível;</p> <p>Temperaturas entre 80 – 150°C e altas pressões (até 400 bar);</p> <p>Parâmetros importantes: custo, desempenho e durabilidade;</p> <p>Hidrogênio produzido com alta pureza;</p> <p>Uso de metais preciosos;</p> <p>Custo mais elevado.</p>

Fonte: Adaptado de Montezuma (2023)

As Figuras 12,13 e 14 representam o esquema de eletrólise aplicada aos três tipos de eletrolisadores:

A Figura 12, representa o esquema dos eletrolisadores alcalinos, em que a célula consiste em dois eletrodos separados por um diafragma. Normalmente, é imerso em uma solução de hidróxido de potássio para aumentar a condutividade iônica (URSUA, 2011).

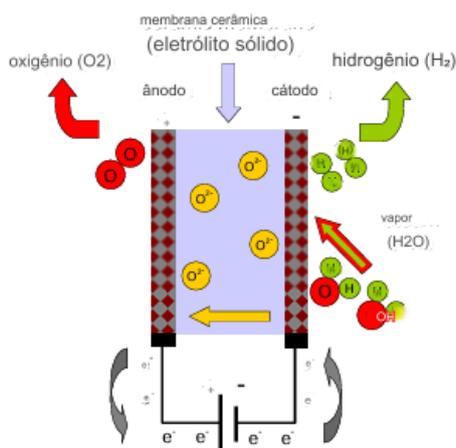
**Figura 12 - Célula eletrolítica com eletrodos alcalinos**



Fonte: Adaptado de Ursua (2011)

A Figura 13, ilustra o funcionamento dos eletrodos de Óxido sólido, em que o vapor e o hidrogênio reciclados são alimentados no cátodo, onde ocorre a redução da água para a geração de hidrogênio (URSUA, 2011).

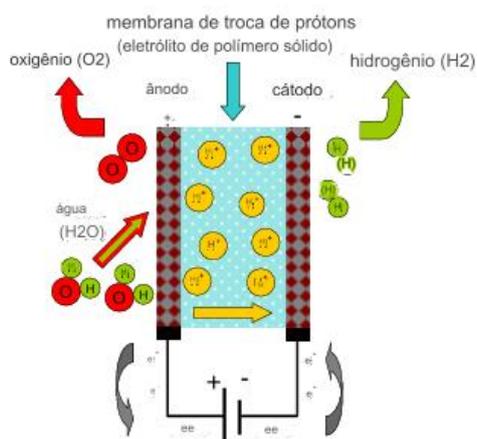
**Figura 13 - Célula eletrolítica com SOEC (Óxido sólido)**



Fonte: Adaptado de Ursua (2011)

A Figura 14, apresenta o funcionamento da célula de Membrana de troca de prótons, em que no ânodo ocorre a oxidação da água para produzir oxigênio, enquanto os prótons e elétrons circulam por meio da membrana até o cátodo, concluir o ciclo e gerar hidrogênio (URSUA, 2011).

**Figura 14 - Célula eletrolítica com PEM (Membrana de troca de prótons)**



Fonte: Adaptado de Ursua (2011)

### 3.1.3 O uso da água na eletrólise

O uso da água para a geração do hidrogênio traz consigo muitas questões voltadas ao consumo hídrico pois na produção em larga escala o uso da água potável como é usada em escalas pilotos se torna inviável do ponto de vista ambiental e também do princípio que a água adequada para ser usada na eletrolise é a chamada água ultrapura. Essa nomenclatura é empregada pois o processo é facilmente influenciável pela qualidade da água e em termos de quantidade é necessário cerca de nove litro de água para produzir 1kg de hidrogênio. Por isso para aplicações industriais a principal fonte da água advém de águas subterrâneas, água do mar e águas residuais previamente tratadas (MADSEN, 2023).

Para cada fonte de água há também um pré-tratamento adequado (MADSEN, 2023):

- Águas subterrâneas: filtragem convencional alcançando eficiência > 98% no tratamento.
- Água do mar: processo mais trabalhoso e com alta demanda de energia, podendo necessitar de 3 a 4 vezes mais energia do que o tratamento aplicado as águas residuárias e subterrâneas e a além disso a eficiência fica entre 40-50%.
- Águas residuais: processo de ultrafiltração com eficiência entre 90% a 95.

### 3.1.4 Utilização de vinhaça na eletrolise

Lopes (2023), pesquisador e professor da Escola Politécnica da USP coordenam projetos para a geração de hidrogênio e o estudo que se destaca é a geração da molécula através da vinhaça aplicada ao processo de eletrolise.

A vinhaça contém em sua composição cerca de 95% de água, alta carga orgânica e potássio, o resíduo é aproveitada pelo setor como adubo aplicando diretamente nos solos, no entanto essa prática pode levar a grandes poluições no solo e nos lençóis freáticos. Com isso o coordenador e pesquisadores do trabalho apostam em um reator eletroquímico que irá diminuir a concentração da água e gerar como produto hidrogênio e oxigênio.

O projeto ainda está em andamento, em escala piloto e segundo os pesquisadores se o processo suprir as expectativas pode se considerar um novo passo na evolução das indústrias sucroalcooleiras pois além da geração dos produtos convencionais, açúcar e álcool a produção de hidrogênio e oxigênio através do resíduo do processo pode abrir inúmeras portas ao setor.

➤ **A vinhaça como substrato:**

Segundo Araújo e Oliveira (2016), a vinhaça é um dos resíduos gerados na produção de etanol, em que a cada litro de etanol produzido são gerados também de 10 a 15 litros de vinhaça. O resíduo apresenta características como pH ácido, alta corrosividade, rica em matéria orgânica, altas cargas de DBO e DQO sendo assim altamente poluidora.

Dessa maneira, a vinhaça pode ser aproveitada de diversas formas como a fertilização dos solos, produção de biogás, complemento para a criação de gado, fertirrigação na própria cultura de cana de açúcar, no entanto o tratamento da vinhaça para diminuição dos impactos ambientais se faz necessário (FIALHO et al., 2019).

Segundo os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a estimativa para a produção de etanol na safra de 23/24 é de 27, 99 bilhões de litros a partir do esmagamento da cana, conseqüente mais de 270 bilhões de litros de vinhaça.

Com isso, o uso para a produção industrial de hidrogênio por meio da eletrólise ainda tem muitos obstáculos a serem superados principalmente pela exigência da qualidade da água, a qual afeta diretamente na vida útil dos eletrodos.

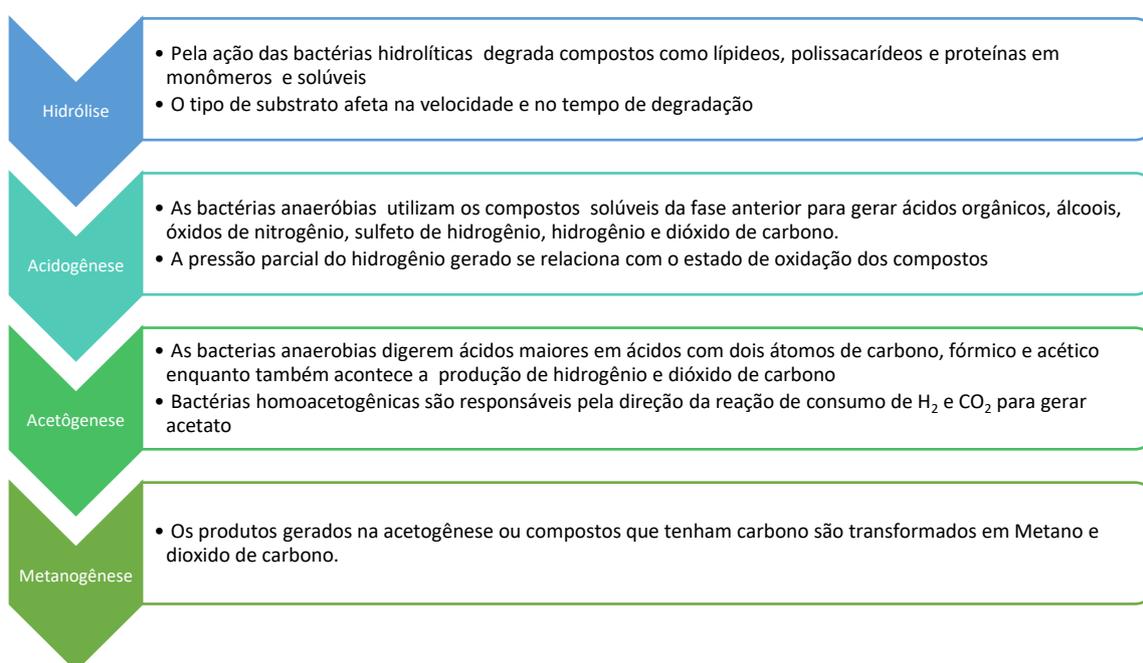
Além disso estudos sobre o uso de resíduos como a vinhaça ao invés do uso da água na eletrolise estão sendo explorados, os resíduos também devem passar por um pré-tratamento afim de garantir alta eficiência e não danificar os equipamentos presentes no eletrolisador ou reator eletrolítico. Como o estudo dirigido por Lopes (2023) em que existe grande potencial para o aproveitamento de resíduos colocando em prática a economia circular, caso os testes em escala piloto sejam positivos adaptar o processo para escala industrial será um grande desafio, mas também uma alternativa promissora para a geração de hidrogênio através da eletrolise.

### 3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é o processo da decomposição da matéria orgânica por microrganismos na ausência de oxigênio, a técnica é usada principalmente para tratar resíduos utilizando biorreatores e gerando energia através do biogás produzido (CAVALEIRO; ALVES *et al.*, 2020).

O processo acontece em 4 etapas, sendo explicitadas na Figura 15:

**Figura 15 - Fases da digestão anaeróbia**



Fonte: Elaborado pela autora com base nas informações de Kunz *et al.*, (2019)

Para que a fermentação aconteça de forma eficiente algumas variáveis de processo tem extrema importância, sendo controle de temperatura, pH, alcalinidade, tempo de retenção entre outras e as variáveis a respeito do desenvolvimento biológico, como o tipo de microrganismos para a degradação da matéria orgânica, substrato e nutrientes. Alguns desses parâmetros serão discutidos a seguir:

**Temperatura:** A temperatura é um dos parâmetros mais importantes do processo da fermentação anaeróbia, uma vez que a as bactérias metanogênicas sofrem com variações de temperaturas, principalmente com aumentos de temperatura (DE SOUZA, 1984).

O processamento da matéria orgânica pode ocorrer nas faixas mesofílica ou termofílica. A Tabela 7, ilustra as faixas em que o processo pode ser operado.

**Tabela 7 – Faixas de operação de temperatura no processo de digestão anaeróbia**

	Faixa de Temperatura
<b>mesofílica</b>	15 a 45 °C
<b>termofílica</b>	50 a 65 °C

Fonte: Adaptado de De Souza (1984)

Segundo Reichert (2005), a temperatura ótima para a faixa mesofílica é de 30 a 35°C. Já a termofílica a temperatura em que favorece o processo é compreendida entre 49 e 57°C (SOARES, 2017, apud METCALF E EDDY ,1991).

Operar na faixa termofílica resulta em maiores taxas de conversão e menor tempo de residência, conseqüentemente redução nos custos iniciais de produção, no entanto, a digestão que ocorre nesta faixa é descrita como mais crítica e mais sensível devido a vulnerabilidade das bactérias com variações de temperatura (PINTO, 1999).

- **pH:** O pH é um parâmetro extremamente importante para manter a eficiência global do processo e até mesmo fazer com que a digestão anaeróbia aconteça de fato até a produção do biogás. Cada grupo de microrganismo se adapta bem a algumas faixas de pH, sendo os fermentativos menos sensíveis a variações, pode se desenvolver entre pH 4,0 e 8,5, em que em pH baixo favorece a produção de ácidos que tende a reduzir o pH do meio reacional (KUNZ et al., 2019). As bactérias hidrolíticas e acetogênicas 7-7,4, no entanto, bactérias metanogênicas, as quais são responsáveis pela cinética global do processo são mais sensíveis a fatores ambientais e a variações do meio tem pH ótimo entre 6,6 e 7,7. (RIBEIRO, 1999, apud LEMA, MENDEZ, 1988; SZENDREY,1983).

**Alcalinidade:** responsável pelo tamponamento do meio para que não haja alterações bruscas de pH e é dada pelo somatório das concentrações de íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>), bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CaCO<sub>3</sub>). Se relaciona com outro parâmetro de monitoramento importante a relação AI/AP que se baseia na relação de acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e alcalinidade (KUNZ *et al.*, 2019).

- **Nutrientes:** Para o processo anaeróbio é necessário a relação de 350:5:1 de demanda biológica de oxigênio, nitrogênio e fosforo, respectivamente, mas os microrganismos contêm baixas proporções (KUNZ et al., 2019). Para isso, o resíduo a ser utilizado no processo deve compensar essa falta de nutrientes, se não deve ser adicionado os nutrientes. É necessário manter as proporções requeridas pois o excesso de nitrogênio total pode fazer com que ocorra a inibição da digestão anaeróbia DE SOUZA (1984).
- **Tempo de retenção hidráulico:** É o tempo médio que os reagentes passam dentro do reator/digestor, e essa duração afeta no grau de conversão. A equação 9 representa o cálculo para o tempo de retenção ideal. Os reatores ideais comumente têm tempo de retenção maior do que os reais (DAVIS, CORNWELL, 2012).

$$TRH = \frac{V}{v} \quad (9)$$

V = volume do reator;

v = vazão;

**Substrato:** O substrato é basicamente o resíduo em que se quer diminuir a carga orgânica e no caso de a digestão anaeróbia agregar valor com os produtos resultantes. Diversos substratos podem ser usados, é importante que o material orgânico atenda às necessidades dos microrganismos para se reproduzirem e concluírem o processo. O material deve conter elementos como oligoelementos e vitamina na, geralmente adiciona inoculo para auxiliar no consumo de substrato e acelerar a digestão, outro parâmetro importante para ser levado em consideração é a relação carbono e nitrogênio (C:N), em que se o nitrogênio estiver em excesso pode causar a inibição dos microrganismos, e esta relação varia com o substrato (KARLSSON, 2014).

### 3.2.1 Estratégias para maximização da produção de hidrogênio pelo processo de digestão anaeróbia

Como apresentado anteriormente a maior parte da produção do hidrogênio é na etapa que ocorre a acetogênese, muitas vezes o principal foco da digestão de matéria orgânica é a obtenção do biogás com seu uso aplicado principalmente na geração de energia. Porém, existem rotas tecnológicas que estudam a maximização da produção de

hidrogênio para diversos fins, um deles para ser usado na produção de fertilizantes nitrogenados de forma a diminuir ou substituir o uso do gás natural.

O desafio da produção de hidrogênio, a partir da degradação da matéria orgânica, é a geração do produto de interesse em volumes satisfatórios e economicamente viável além da contribuição ambiental com o aproveitamento de resíduos colocando em prática o conceito de economia circular, o qual se baseia no reaproveitamento, reciclagem e redução de desperdícios.

Com isso existem maneiras de maximizar essa produção de gás hidrogênio e que posteriormente pode ser usado na produção dos fertilizantes nitrogenados. Algumas formas de aumentar o volume de  $H_2$  encontrados na literatura baseia-se em interromper o processo de digestão anaeróbia e produção em dois estágios.

A produção de hidrogênio, dióxido de carbono e ácidos orgânicos acontece em fase intermediária da fermentação anaeróbia, após a geração de  $H_2$ , ele é consumido na próxima etapa (metanogênese), sendo assim para evitar que o processo prossiga é necessário perturbar o sistema fazendo com que a produção de  $H_2$  seja eficiente, o principal ponto para que consiga a interrupção da digestão está nas diferenças fisiológicas entre os grupos de microrganismos (SHIDA, 2008).

Diante do estudo exposto por Shida (2008), as bactérias acidogênicas são mais resistentes a variações ambientais devido a capacidade de formar esporos interno que agem como uma forma de proteção quando são expostos a elevadas temperaturas, meios extremamente ácidos ou alcalinos, podem se desenvolver em uma ampla faixa de pH e além apresenta rápida taxa de geração. Enquanto, as metanogênicas não conseguem formar esporos sendo sensíveis principalmente a variação de pH, não suportando condições ácidas. Outros fatores como pré-tratamento do inóculo, seleção de culturas específicas são aplicados ao processo para selecionar os microrganismos produtores de hidrogênio. A taxa de carregamento orgânico do substrato combinada com o tempo de detenção hidráulico também pode influenciar na produção, há uma fase em que o aumento da TCO (taxa de carregamento orgânico) é proporcional a produção de  $H_2$ .

### 3.2.1.1 Produção de hidrogênio em estágio único e em dois estágios

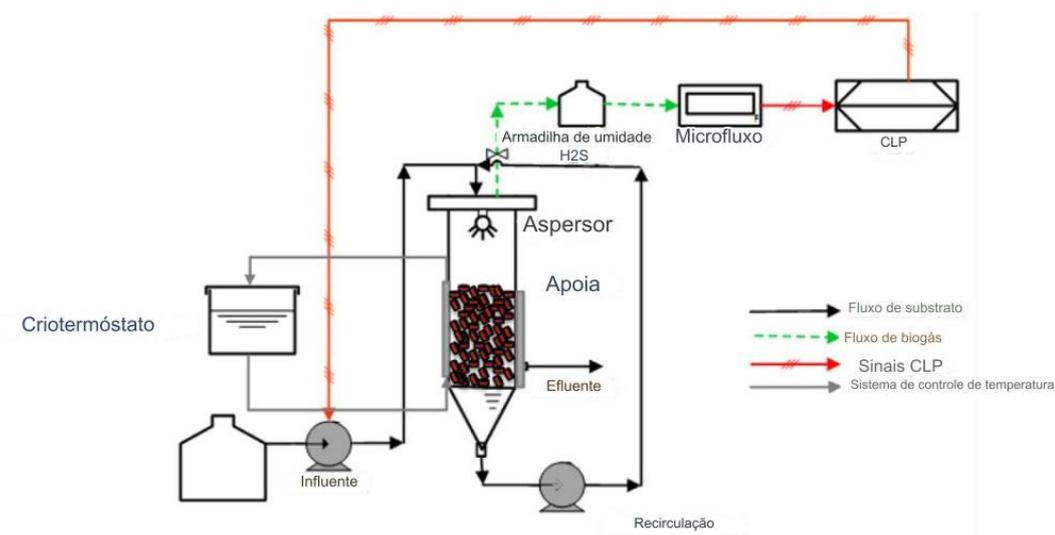
#### ➤ **Produção em Estágio único**

Garcia *et al.* (20) estudaram a digestão anaeróbia em um CSTR, reator contínuo com intuito de analisar como a taxa de carregamento orgânico do substrato e a imobilização da biomassa afeta na produção de H<sub>2</sub>, as concentrações de taxa de carga orgânica (TCO) de análise foram compreendidas entre 40 a 160 g DQO/Ld, o substrato de estudo foi referente a diferentes lotes de vinhaça proveniente de uma indústria de tequila já o inóculo utilizado foi lodo granular aplicado a tratamento térmico para a seleção das bactérias produtoras de hidrogênio. A melhor configuração foi obtida no estágio II, o qual começa a partir do dia 29º de operação e durou 32 dias com taxa de carregamento orgânico de 80 g DQO/Ld com lotes 3, 5 e 6. Foi notado a variação da produção entre os lotes em que na mudança do lote B3 para o lote B4 houve redução da geração de H<sub>2</sub> de 1,3 L H<sub>2</sub>/Ld para 0,9 L H<sub>2</sub>/ Ld, no entanto, entre os dias 35 e 47 a produção alcançou 1,2 L H<sub>2</sub>/Ld utilizado os lotes B5 e B6, no final chegando em uma geração 1,08±0,03 de LH<sub>2</sub>/Ld. Os autores concluíram, que apesar das variações do substrato o uso de carreadores e a conversão de ácidos carboxílicos pode ser uma vantagem para a produção estável de hidrogênio.

Méndez *et.al.*, avaliou o efeito do controle feedback aplicado ao reator de leito gotejante de acrílico em escala laboratorial. O processo foi mantido a temperatura por volta de 37°C e o pH ajustado em 5,5 e aplicado o controle o sistema alcançou rapidamente o ponto de operação para maximizar a produção de H<sub>2</sub>, o controlador agiu aplicando cargas de choque orgânicos periódicas e assíncronas tendo como base as medições e alternando entre dois valores de TRH. Dessa maneira, o tempo em média de 3,76 h elevou a produtividade de hidrogênio em 64% quando comparado ao tempo de 5,5 h resultando em 177,5 ± 12,3 mLH<sub>2</sub>/ L h, evidenciando que o uso do controlador foi eficiente para o processo laboratorial detectando picos de produtividade de H<sub>2</sub> durante as perturbações e reestabelecendo o processo para a operação definida.

Representação esquemática do processo está representado na Figura 16.

**Figura 16 - Diagrama esquemático da configuração do biorreator laboratorial**



Fonte: Adaptado de Mendez *et.al.* (2022)

Rashidi *et al.* estudaram a digestão da vinhaça e do bagaço de cana individualmente e em diferentes proporções (1:15, 1:30, 1:45). O reator usado no processo foi o reator batelada operando na fase termofílica (55°C) com o uso de uma camisa com banho maria para manter a temperatura ideal e pH 6,5. O inóculo recebeu tratamento térmico para inibir a atividade das bactérias metanogênicas e adicionado uma solução nutritiva para manter a relação necessária dos nutrientes. No estudo foi evidenciado que a proporção 1:15 de bagaço e vinhaça respectivamente obteve se a máxima produção de H<sub>2</sub> em termos de volume acumulado, 1.462,11 NmL de hidrogênio e taxa de produção de 81,25 NmL H<sub>2</sub>/L.h confirmando o efeito dos parâmetros e sendo constatado, que operar no pH de 6,5 e em faixa termofílica juntamente com os substratos analisados contribuem para elevar a produção de H<sub>2</sub>.

### ➤ Produção em Dois estágios

Diante do trabalho desenvolvido por Karp, Burgus *et al* (2022), além dos parâmetros de processo o tipo de biorreator usado na digestão pode otimizar o processo de obtenção do produto desejado. Além disso, os mesmos reatores utilizados para a produção do biogás também podem ser utilizados com foco na geração de H<sub>2</sub>, diferenciando na cultura dos microrganismos e inóculos.

Sendo assim, a produção em dois estágios em que no primeiro biorreator a produção de hidrogênio e em seguida no segundo a produção de biogás vem sendo desenvolvida cada vez mais, pois além de maximizar a produção do H<sub>2</sub> também se torna capaz a geração de um “subproduto” de grande valor agregado.

Govez Paz *et. al.*, utilizou a vinhaça diluída como substrato para a análise da geração de hidrogênio e metano simultaneamente. Foram usados transportadores de biomassa no CSTR no qual ocorre a produção de H<sub>2</sub> e em série conectado um reator de fluxo anaeróbico de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente (UASB). Foi avaliado como a produção se comporta com o aumento da taxa orgânica de substrato. O processo ocorreu em seis etapas e cada etapa com duração de seis semanas com ao aumento de carga orgânica de 10 para 15, 20, 25, 30 e 32 g DQO/L e assim suscetivelmente. O inóculo adicionado ao CSTR recebeu tratamento térmico para a seleção dos microrganismos produtores de hidrogênio enquanto no reator UASB que visa a geração de CH<sub>4</sub>. A maior taxa de hidrogênio obtido foi com 2,2 LH<sub>2</sub>/Ld com TRH de 4 horas e TCO- 108,3 g DQO/Ld e metano de 0,12 LCH<sub>4</sub>/Ld com TRH de 52,8 horas e TCO de 6,3 g DQO/Ld. Com isso os autores concluíram que o uso de carreadores de biomassa favoreceu a produção de hidrogênio a menor tempo de retenção hidráulica e evitando a eliminação das bactérias produtoras de H<sub>2</sub>.

Almeida (2021) avaliou o efeito da taxa de carregamento orgânico, temperatura e tempo de retenção hidráulico em um sistema de dois estágios de reatores de reator anaeróbico de leito fluidizado (RALF) utilizando como substrato o soro de queijo e glicerol. No primeiro estágio a variação da TCO foi verificada de 60 a 120 g DQO/Ld e o TRH de 4h, já no segundo mantido a variação de TCO de 2 a 20 g DQO/Ld e TRH 24h, no reator metanogênico (2º estágio) verificou se também o efeito das faixas de temperatura mesófila e termofilia. Com isso a autora concluiu, que realizar o processo com as seguintes condições: primeiro reator em condição termófila e o segundo em mesófila com cargas acima de 15 g DQO/Ld, com TCO's 90gDQO/Ld e 20 g DQO/Ld, respectivamente, TRH de 4 no primeiro estágio e 24h no segundo, é possível obter bom rendimento dos produtos desejados, cerca de 3,9 LH<sub>2</sub>/Ld.

A Tabela 8 relaciona a produção de H<sub>2</sub> com os parâmetros de processo avaliados em cada abordagem de estudo.

**Tabela 8 – Avaliação de parâmetros de processos e geração de H<sub>2</sub> estágio único e simultâneo**

<b>Tipo de reator</b>	<b>Substrato</b>	<b>Inoculo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>H<sub>2</sub> gerado</b>	<b>Referência</b>
CSTR	vinhaça proveniente de uma fábrica de tequila	lodo granular de um digestor anaeróbico proveniente de águas residuais de uma fábrica de tequila	faixa mesófila 38°C pH 5,5 TCO - 80 g DQO/L 32 dias de duração TRH – 6h	1,1–1,2 L H <sub>2</sub> /Ld	García (2023)
Reator de leite gotejante (TBR)	vinhaça vinícola	vinhaça vinícola fermentada com adição de efluentes para enriquecer o inóculo	faixa mesófila 37 °C pH 5,5 TCO - 82,9 ± 1,1 g DQO/L TRH – 3,76h	177,5 ± 12,3 mLH <sub>2</sub> / Lh	Méndez (2022)
Reator Batelada	bagaço e vinhaça proporção (1:15)	lodo da estação de tratamento de esgoto	faixa termófila 55±1 °C pH 6,5	81,25 NmL H <sub>2</sub> /Lh	Rashidi (2024)
1° CSTR 2° UASB	vinhaça de tequila	lodo granular (efluente da fábrica de tequila)	1° estágio faixa mesófila 38 °C TCO- 108,3 g DQO/Ld TRH – 4h 2° estágio faixa mesófila 38°C TCO - 6,3 g DQO/Ld TRH – 52,8	2,2 LH <sub>2</sub> /Ld 0,12 LCH <sub>4</sub> /Ld	Govea-Paz <i>et.al.</i> (2024)

continua

<b>Tipo de reator</b>	<b>Substrato</b>	<b>Inoculo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>H<sub>2</sub> gerado</b>	<b>Referência</b>
RALF (reator anaeróbio de leite fluidizado)	soro de queijo e glicerol	Cultura mista	1º estágio faixa termofilia pH 4 - 4,5 TCO – 90 g DQO/Ld TRH – 4h 2º estágio faixa mesofilo TCO – 20 g DQO/Ld TRH – 24h pH – 7,5 – 8,5	3,9 LH <sub>2</sub> /Ld 5,8 L CH <sub>4</sub> /Ld	Almeida (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Pode-se verificar após todas as avaliações dos estudos mencionados que o processo de produção de hidrogênio através da digestão anaeróbia tanto em um ou dois estágios de fato garantem a produção através de resíduos, colocando em prática a economia circular e gerando produtos de grande interesse no mercado, principalmente na indústria de fertilizantes.

Após avaliar as configurações de produção de hidrogênio observou se que a maior taxa de geração em estágio único foi obtida por Méndez (2022), cerca de  $177,5 \pm 12,3$  mLH<sub>2</sub>/ Lh (4,26 LH<sub>2</sub>/Ld) em TRH considerado baixo diante dos demais trabalhos apresentados (TRH – 3,76). O que evidencia que além dos parâmetros determinados é

importante manter o controle deles, no caso do trabalho o controle feedback. O trabalho abre caminhos para o quão pode ser benéfico bons ajustes dos principais parâmetros da digestão anaeróbia em conjunto com práticas de controle de processos para alcançar maiores produtividades e manter essas taxas.

Já na produção simultânea de hidrogênio e metano a configuração máxima obtida foi através do estudo de Almeida (2021) em que a máxima produção (3,9 L $H_2$ /Ld e 5,8 L  $CH_4$  /Ld) foi obtida através da adição de glicerol como co-substrato e a configuração dos reatores em que o primeiro opus na faixa termófila e o segundo mesófila.

## 4 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

### 4.1 CONCLUSÃO

A partir da revisão bibliográfica verificou-se que os fertilizantes nitrogenados são responsáveis por manter a produtividade das culturas e contribuir de forma direta com a demanda de alimentos.

Os principais adubos utilizados no mundo são: Ureia, Sulfato de amônio e Nitrato de amônio.

A produção convencional dos nitrogenados se dá a partir do processo de Haber Bosch, em que acontece a síntese da amônia empregando gás natural para a produção de hidrogênio, insumo importante para a processo convencional, mas é verificada a necessidade de buscar produções alternativas como novas fontes de geração de hidrogênio que seja mais sustentável e menos poluidora, principalmente para o Brasil.

A eletrolise da água, surgiu como alternativa para a geração de hidrogênio, mas técnicas como a utilização da vinhaça em detrimento a água vêm sendo avaliada.

Após a avaliação das técnicas empregadas no estudo de caso do processo alternativo e sustentável de digestão anaeróbia notou-se que alguns parâmetros foram essenciais para a maximização do hidrogênio como: o pH mantido entre 4,5 e 5,5, taxa de carregamento orgânico entre 80 e 90 g DQO/Ld, uso de co-substratos, como o glicerol e a importância do controle de processo.

### 4.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a adição de co-substratos em diferentes concentrações na produção de hidrogênio;
- Estudar além dos parâmetros que afetam a digestão, os tipos de controladores de processos para aumentar a eficiência e diminuir o tempo de retenção hidráulico;
- Estudar a aplicação em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

ADAMES, Luan Vieira et al. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de fluxo contínuo utilizando glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, p. e12968, 2021.

### **Agenda 2030 - Transformando Nosso Mundo | Movimento ODS SC.**

Disponível em: <<https://sc.movimentoods.org.br/agenda-2030/>>. Acesso em: 05 mar.2024.

AMORIM. De Baixo Carbono Em Pequenas E Médias Empresas, G. De A. P.

E. **Gestão De Emissões De Gases De Efeito Estufa**.2016. Disponível em:

<[https://www.abntonline.com.br/sustentabilidade/Documentos/ghg/METODOLOGIA\\_GuiaDeAcoes.pdf](https://www.abntonline.com.br/sustentabilidade/Documentos/ghg/METODOLOGIA_GuiaDeAcoes.pdf)>. Acesso em: 02 mar. 2024.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Processamento de Gás Natural**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural>>. 2020. Acesso em: 2 mar.2024.

ARMIJO, Julien; PHILIBERT, Cédric. Flexible production of green hydrogen and ammonia from variable solar and wind energy: Case study of Chile and Argentina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1541-1558, 2020.

AZIMI, Shiva; KAUR, Taranjit; GANDHI, Tapan K. A deep learning approach to measure stress level in plants due to Nitrogen deficiency. **Measurement**, v. 173, p. 108650, 2021.

BARROS, K. M.; FARIA, S. de A. Avaliação de ecoindicadores para processos de síntese de amônia. Monografia (Monografia em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2015.

BERTOLINI, Andrea Curiacos; NETO, Stelito de Assis Reis; DE LIMA ANDRADE, José Roberto. Segurança alimentar nas políticas estratégicas da China e dos Estados Unidos: aportes para o Brasil. **Revista Tempo do Mundo**, n. 31, p. 319-343, 2023.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura.

BRASIL. Decreto nº 8.384, de 29 de dezembro de 2014, Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. A Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, Inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura.

BRASIL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **VISÃO 2030 O Futuro da Agricultura Brasileira**. Brasília – DF, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/10180/9543845/Vis%C3%A3o+2030+-+o+futuro+da+agricultura+brasileira/2a9a0f27-0ead-991a-8cbf-af8e89d62829>. Acesso 19 dez. 2023.

CARVALHO, Julia Finamor; GARCIA, José Victor da Silva. Hidrogênio verde: estudo de caso do Brasil. 2022. Monografia em Engenharia de Bioprocessos – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CAVALEIRO, A. J., Alves, M. M., (2020) *Digestão anaeróbia*, Rev. Ciência Elem., V8(1):009.

CHAGAS, Aécio Pereira. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química nova**, v. 30, p. 240-247, 2007.

CONAB. Produção de cana-de-açúcar cresce 10,9%, estimada em 677,6 milhões de toneladas na safra 2023/24. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5295-producao-de-cana-de-acucar-cresce-10-9-estimada-em-677-6-milhoes-de-toneladas-na-safra-2023-24>> Acesso em 19 mar. 2024.

CUNHA, L. G. S. Cenários e desafios da indústria de fertilizantes. - Monografia (Monografia em Engenharia Química) 63 f. - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

DA SILVA, Matheus Hashimoto et al. A relação do nitrogênio com o desenvolvimento das plantas e suas formas de disponibilidade. **Recima21-revista científica multidisciplinar-issn 2675-6218**, v. 5, n. 1, p. e514762-e514762, 2024.

DAVIS, M.; CORMWELL, D. Introduction to Environmental Engineering. [s.l.] **McGraw-Hill Higher Education**, 2012.

DE ARAUJO, Geraldo Jose Ferraresi; DE OLIVEIRA, Sonia Valle Walter Borges. Vinhaça-conceito, desafios e oportunidades: uma revisão bibliográfica. 2016.

DE SOUZA, Marcos Eduardo. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984.

DEFREIN, Bruna. Uso de processos industriais alternativos para promover a economia circular na indústria química: estudo de caso na indústria de fertilizantes. 2021. Dissertação – Universidade Federal de São Carlos.

DESA, United Nations Department of Economic and Social Affairs. Population Division (2022), 'World Population Prospects 2022: Summary of Results'. UN DESA/POP/2022/TR.

EMBRAPA. **Novo fertilizante deve reduzir custos no emprego de ureia**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/34227800/novo-fertilizante-deve-reduzir-custos-no-emprego-de-ureia>>. Acesso em: 11 fev. 2024.

EPE. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrog%C3%AAnio%20Cinza.pdf>>. 2022. Acesso em: 12 fev. 2024.

FAO, Food and Agriculture Organization. **Se o atual ritmo de consumo continuar, em 2050 mundo precisará de 60% mais alimentos e 40% mais água**. Disponível em:

<<https://brasil.un.org/pt-br/68525-fao-se-o-atual-ritmo-de-consumo-continuar-em-2050-mundo-precisar%C3%A1-de-60-mais-alimentos-e-40#:~:text=FAO%3A%20Se%20o%20atual%20ritmo>>. 2015. Acesso em: 5 fev.2024.

FAO, Food and Agriculture Organization. Strategic Framework 2022- 2031.2021 Disponível em: < [cb7099en.pdf \(fao.org\)](#)>. 2021.Acesso em: 2 fev.2024.

FERNANDES, Mariana Cristina Santos. Estudo da indústria de fertilizantes nitrogenados: fontes, produção, mercado e impacto ambiental. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

FERREIRA, D. et al. **CARTA DE CONJUNTURA Comércio exterior do agronegócio: julho de 2023.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.ipea.gov.br/cartadeconjuntura/wp-content/uploads/2023/08/230817\\_cc\\_60\\_nota\\_15.pdf](https://www.ipea.gov.br/cartadeconjuntura/wp-content/uploads/2023/08/230817_cc_60_nota_15.pdf)>. Acesso em: 09 mar. 2024.

FIALHO, Marcelito Lopes et al. O impacto da vinhaça produzida pela cana-de-açúcar na produção de etanol–poluição ambiental. **Intr@ ciência**, v. 17, p. 1-14, 2019.

FORMIGONI, I. **Preço dos fertilizantes importados pelo Brasil: dados anuais de 2018 a 2023.** Disponível em: <<https://www.farmnews.com.br/mercado/preco-dos-fertilizantes-importados-pelo-brasil-dados-anuais-de-2018-a-2023/#:~:text=dados%20da%20COMEX.->>>. Acesso em: 2 mar. 2024.

FRANCO, J. A. M.; SARAIVA NETO, Afonso. Produção de fertilizantes nitrogenados e suprimentos de matériaprima. **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira. Piracicaba, IPNI**, p. 73-107, 2007.

GARCÍA-DEPRAECT, Octavio et al. Effect of nitrogen and iron supplementation on the process performance and microbial community structure of a hydrogen-producing reactor continuously fed with tequila vinasse. *Fuel*, v. 334, p. 126736, 2023.

GFNOTICIAS. **Tendências no mercado global de Fertilizantes.** Disponível em: <<https://globalfert.com.br/colunistas/tendencias-no-mercado-global-de-fertilizantes/>>. Acesso em: 3 mar.2024.

GOMES, J. Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio. **Revista de Ciência Elementar**, v.10, n.2, 2022.

GOVEA-PAZ, Yeranny; ARELLANO-GARCÍA, Luis; AGUILAR-JUÁREZ, Óscar. Simultaneous hydrogen and methane production by tequila vinasses dark fermentation in series with anaerobic digestion. **Bioresource Technology Reports**, v. 25, p. 101779, 2024.

GURLIT, Wieland et al. Hidrogênio verde: uma oportunidade de geração de riqueza com sustentabilidade, para o Brasil e o mundo. **McKinsey & Company—Our Insights**, 2021.

GUTIERREZ, Maria Bernadete Gomes Pereira Sarmiento. **O setor de gás natural no Brasil: Uma comparação com os países da OCDE**. Texto para Discussão, 2022. Disponível em: < [EconStor: O setor de gás natural no Brasil: Uma comparação com os países da OCDE](#)> Acesso em: 11 mar.2024.

**IPEA.ODS 2 - Fome Zero e Agricultura Sustentável - Ipea - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/ods/ods2.html>>. Acesso em: 27 fev. 2024.

ISHERWOOD, K. E. O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente. **International Fertilizer Industry Association, United Nations Environment Programme. Trad. Associação Nacional para Difusão de Adubos. Paris, 2000.**

KARLSSON, Tommy et al. Manual básico de biogás. **Lajeado: Editora da Univates**, 2014.

KARP, Susan G. et al. Sugarcane: a promising source of green carbon in the circular bioeconomy. **Sugar Tech**, v. 24, n. 4, p. 1230-1245, 2022.

KUNZ, Airton; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; DO AMARAL, André Cestonaro. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. 2022.

LAGE, Elisa Salomão et al. Gás não convencional: experiência americana e perspectivas para o mercado brasileiro. **BNDES Setorial**, n. 37, mar. 2013, p. 33-88, 2013.

LOPES, Thiago; VARELA, Hamilton; SANTOS, Edmilson Moutinho dos. Centro atua em três grandes frentes de tecnologia para produção de hidrogênio: Produtos ou subprodutos do setor sucroalcooleiro, como o etanol e a vinhaça, são as matérias-primas usadas nos projetos em andamento. **Jornal da USP**, 2023.

MAGRINI, Flaviane Eva. Identificação e caracterização de consórcios microbianos produtores de hidrogênio e outros coprodutos a partir de vinhaça de cana-de-açúcar, após pré-tratamento do inóculo. 2019.

MATTOS, César. Novo mercado de gás no Brasil: desverticalizando para a concorrência. **Instituto de Pesquisa Avançada**.2022.

MENDES, Alessandra Monteiro Salviano. Introdução a fertilidade do solo. 2007. **Curso De Manejo E Conservação Do Solo E Da Água**, 2007, Barreiras. Palestras. Barreiras: MAPAS FA -BA: Embrapa Semi - Árido. Embrapa Solos - UEP Recife, 2007.

MESSIAS, A. S. et al. Fertilizantes. 2008. Disponível em: < [Infoteca-e: Fertilizantes. \(embrapa.br\)](#) >. Acesso em: 02 fev.2024.

MONTEZUMA. **Renováveis Renováveis APOIO ENERGIAS COMPLEMENTARES Capítulo VII Eletrolisadores: opções tecnológicas e novas tecnologias**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.oseletrico.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Edicao-198\\_FINALSIMPLES-35-42.pdf](https://www.oseletrico.com.br/wp-content/uploads/2023/10/Edicao-198_FINALSIMPLES-35-42.pdf)>. Acesso em: 20 fev.2024.

**ODS 2 - Fome Zero e Agricultura Sustentável - Ipea - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/ods/ods2.html>>. Acesso em: 2 fev.2024.

ONU. Programa para o Meio Ambiente, 2020. Como alimentar 10 bilhões de pessoas até 2050. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e->

[reportagens/reportagem/como-alimentar-10-bilhoes-de-pessoas-ate-2050](#). Acesso em 03 mar.2024.

PAULA, Ana Carolina Scalzer de. Diagnóstico estratégico da indústria de fertilizantes nitrogenados no Brasil. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PEREZ, Montserrat; SILLERO, Leonor; SOLERA, Rosário. Otimização da Codigestão Anaeróbica em Sistemas de Dois Estágios para Produção de Hidrogênio, Metano e Biofertilizantes. Produção de Metano e Biofertilizantes.

PINTO, Cláudio Plaza. Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável. **São Paulo, Faculdade de engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas**, 1999.

RAMOS, M. P. Estudo da cadeia produtiva de fertilizantes no Brasil. - Monografia (Monografia em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ. 2020.

REETZ, Harold F. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**. Trad. Alfredo S. Lopes. São Paulo: Anda, 2017. 178 p. PDF. Disponível em: <https://www.ufla.br/dcom/wp-content/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf>. Acesso 21 dez. 2023.

REICHERT, G. A. Aplicação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: uma revisão. 23. Campo Grande/MS:[sn]. 2005. p. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária**.

RIBEIRO, Daniel. Processo de Haber-Bosch. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 2013.

RIBEIRO, N. J. **Estudos dinâmicos do processo de digestão anaeróbia com vista ao desenvolvimento de um sistema inteligente de supervisão baseado em conhecimento**. 1999. Tese de Doutorado.

RIBEIRO, V. J. Fertilizantes nitrogenados estabilizados e de liberação lenta: volatilização e disponibilidade para planta. 2015. Dissertação – Universidade Federal do Espírito Santo.

SAAT, Kleverton Clovis de Oliveira; FACHINELLO, Arlei Luiz. **Revista Econ. Sociol. Rural** 56, abril – junho 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/resr/a/DdPXZbMzxby89xBDg3XCTgr/#>. Acesso 20 dez. 2023.

SAE. **PRODUÇÃO NACIONAL DE FERTILIZANTES Desenvolvimento Econômico**. 2020. Disponível em: [https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae\\_publicacao\\_fertilizantes\\_v10.pdf](https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf).

SANTOS, Tatiane Barbosa dos et al. Avaliação dos efeitos da aplicação de fertilizante organomineral bioativado na cultura da soja. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SAUER, Luís. **O Brasil tem capacidade de ser autossuficiente na produção de fertilizantes?** Disponível em: <https://jornal.usp.br/atualidades/o-brasil-tem-capacidade-de-ser-autossuficiente-na-producao-de-fertilizantes/>. Acesso 20 fev.2024.

SHIDA, Gessia Momoe. Produção de hidrogênio e ácidos orgânicos por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fluidificado. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA. **O que são eletrolisadores? – Mercurio Partners**. Disponível em: <https://mercuriopartners.com.br/o-que-sao-eletrolisadores/>. Acesso em: 05 fev.2024.

SILVESTRI, M. **Pesquisa Setorial**. Disponível em: [https://anda.org.br/pesquisa\\_setorial/](https://anda.org.br/pesquisa_setorial/). Acesso em 10 abr. 2024.

SOARES, Caroline Monique Tietz; FEIDEN, Armin; TAVARES, Sidnei Gregorio. Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás. **Nativa**, v. 5, p. 522-528, 2017.

TEIXEIRA, Cássio Adriano Nunes et al. Gás natural: um combustível-chave para uma economia de baixo carbono. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social**. 2021.

TORTORELLA, Ricardo. A IMPORTÂNCIA DOS FERTILIZANTES PARA O SUCESSO DO AGRO E DA ECONOMIA BRASILEIRA. Outlook Global Fert 4º Reporte anual do mercado de fertilizantes - 2023.

VEGRO, C. L. R.; ANGELO, J. A. Diversificação nas Origens de Fertilizantes Importados Suplanta a Escassez Causada pelo Conflito Russo-Ucraniano. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 1-8, mar. 2023. Disponível em: <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/ftpiea/AIA/AIA-13-2023.pdf>. Acesso 23 jan. 2024. Acesso em: 05 fev.2024

URSUA, Alfredo; GANDIA, Luis M.; SANCHIS, Pablo. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410-426, 2011.

VENDRAMINI, Teresa Cristina. Impacto sobre o mercado de fertilizantes. **AgroANALYSIS**, v. 42, n. 4, p. 47-47, 2022.

VIANNA, Carlos Eduardo Dall'Oglio. **Análise exérgica de processos químicos industriais: produção de amônia pelo processo de reforma a vapor**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VIEIRA, Rosana Faria. Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas. 2017.

ZAVALA-MÉNDEZ, Marcela; VARGAS, Alejandro; CARRILLO-REYES, Julián. Maximization of bio-hydrogen production from winery vinasses using on-line feedback control. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 78, p. 33259-33271, 2022.

ZONTA, Everaldo et al. Fertilizantes minerais, orgânicos e organominerais. **Recomendações de calagem e adubação para abacaxi, acerola,**

**banana, citros, mamão, mandioca, manga e maracujá. Brasília: Embrapa, p. 263-303, 2021.**