

JOANA VAZ  
FIGUEIRA

**ENSAIOS DE FORMULAÇÃO DE  
ADUBOS LÍQUIDOS E RESPETIVAS  
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS**

Relatório de Estágio do Mestrado em  
Engenharia Biológica e Química

**ORIENTADORA**

Professora Doutora Lurdes Gameiro

**SUPERVISORES**

Licenciada Paula Matos  
Mestre Carlos Rosa

Novembro de 2025

JOANA VAZ  
FIGUEIRA

**ENSAIOS DE FORMULAÇÃO DE  
ADUBOS LÍQUIDOS E RESPECTIVAS  
ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS**

**JÚRI**

*Presidente:* Professora Doutora Ana Cláudia Cavaco  
de Sousa Coelho, ESTBarreiro/IPS

*Supervisor:* Mestre Carlos Eduardo de Sousa Rosa,  
Laboratório SOPAC

*Vogal:* Professora Doutora Natália Maria Ferreira  
Rebelo de Melo Osório, ESTBarreiro/IPS

## **Agradecimentos**

Quero agradecer à minha família, aos meus pais e aos meus irmãos por me terem acompanhado durante esta fase. Quero agradecer também ao meu namorado, João Pedro Romão Coelho, pelo apoio que me deu ao longo deste percurso.

Agradeço à Engenheira Paula Alves e ao Engenheiro Carlos Rosa por toda a dedicação e empenho para comigo durante estes quatro meses.

Agradeço à Professora Doutora Maria Gameiro pelo seu apoio e ajuda que me prestou durante a licenciatura e o mestrado.

Quero ainda agradecer também aos meus colegas do laboratório, em especial à Engenheira Guida Ramos e Engenheira Sofia Oliveira, por todo o apoio e aprendizagem proporcionada durante estes quatro meses.



## Resumo

Na atualidade tem-se verificado um aumento populacional, o que leva a uma grande procura de alimentos. Esta procura não é facilmente colmatada através de métodos agrícolas tradicionais, o que conduz à utilização de adubos.

Os adubos podem apresentar-se em forma líquida ou sólida. No presente trabalho aborda-se o tema dos adubos líquidos. Os adubos líquidos podem ser minerais, orgânicos ou organominerais. Os adubos minerais sempre foram os mais utilizados, mas, atualmente, procura-se recorrer aos adubos orgânicos devido à poluição dos solos e ao uso excessivo de químicos.

Para analisar a composição dos adubos líquidos, utiliza-se o método de fluxo contínuo segmentado, através do equipamento Auto analisador *SKALAR*.

Para garantir um melhor controlo de qualidade, recorre-se às cartas de controlo dos resultados obtidos através da análise de fluxo contínuo segmentado.

A temperatura de cristalização é uma propriedade física importante nos adubos líquidos, pois permite determinar se o adubo pode ser utilizado de forma eficaz.

Verificou-se que os lotes do adubo *Profertil* estão em conformidade com os limites de controlo e com a regulamentação portuguesa. Para o produto 12-3-5 NA, verificou-se que 4 lotes se apresentaram fora das linhas de controlo da carta de controlo, significa isto que existiram parâmetros no processo produtivo que estiveram alterados e fora de controlo. A maioria dos adubos que foram analisados cristalizaram-se. A cristalização dos adubos analisados pode ter sido causada por fatores como a qualidade das matérias-primas, a água usada, a forma e ordem de adição dos componentes, o tempo e a temperatura de solubilização, além dos equilíbrios de sais em solução e das impurezas presentes.

Palavras-chave: Adubos, Auto analisador, cartas, controlo, cristalização



## **Abstract**

Currently there is a population increase, which leads to a greater demand for food. This demand is not easily supplied with traditional farming methods, which leads to the use of fertilizers.

Fertilizers can be liquid or solid. This work addresses the topic of liquid fertilizers. Liquid fertilizers can be mineral, organic or organo-mineral. Mineral fertilizers have always been the most widely used, but nowadays attempts are being made to use organic fertilizers due to soil pollution and excessive use of chemicals.

To analyze the composition of liquid fertilizers, the segmented continuous flow method is applied using the SKALAR Auto analyzer equipment.

To ensure better quality control, control charts are used for the results obtained through segmented continuous flow analysis.

Crystallization temperature is an important physical property in liquid fertilizers, because it allows determining whether the fertilizer can be used effectively.

The Profertil fertilizer batches were found to comply with the control limits and Portuguese regulations. For the 12-3-5 NA product, four batches were found to be outside the control lines of the control chart, indicating that parameters in the production process were altered and out of control. Most of the fertilizers analyzed crystallized. The crystallization of the analyzed fertilizers may have been caused by factors such as the quality of the raw materials, the water used, the method and order of addition of the components, the solubilization time and temperature, as well as the balance of salts in solution and the impurities present.

**Keywords:** Fertilizers, Auto analyzer, charts, control, crystallization



## Índice

|                                                     |      |
|-----------------------------------------------------|------|
| Agradecimentos .....                                | i    |
| Resumo .....                                        | iii  |
| Abstract .....                                      | v    |
| Índice de Figuras .....                             | viii |
| Índice de Equações .....                            | x    |
| Símbolos e Abreviaturas .....                       | xi   |
| 1. Introdução .....                                 | 1    |
| 1.1. Objetivos de estágio .....                     | 1    |
| 1.2. Caracterização da Empresa .....                | 1    |
| 1.3. Tipificação das atividades desenvolvidas ..... | 2    |
| 1.4. Cronograma de estágio .....                    | 2    |
| 2. Fundamentos teóricos .....                       | 3    |
| 2.1. Composição dos solos .....                     | 3    |
| 2.2. Caracterização dos adubos .....                | 4    |
| 2.2.1. Adubos sólidos e líquidos .....              | 4    |
| 2.2.2. Adubos Minerais .....                        | 5    |
| 2.2.3. Adubos orgânicos .....                       | 7    |
| 2.2.4. Adubos Organominerais .....                  | 8    |
| 2.2.5. Composição dos adubos .....                  | 9    |
| 2.2.6. Temperatura de Cristalização .....           | 12   |
| 2.2.7. Tipos de aplicação .....                     | 15   |
| 2.2.8. Impacto Ambiental .....                      | 19   |
| 3. Fluxograma do processo .....                     | 23   |
| 4. Materiais e Métodos .....                        | 25   |
| 5. Controlo de qualidade .....                      | 35   |
| 6. Resultados e Discussão .....                     | 41   |
| 7. Conclusão .....                                  | 51   |
| Bibliografia .....                                  | 53   |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Adubo <i>Nutrifluid</i> 12-3-5. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 7  |
| Figura 2- Adubo <i>Profertil</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Figura 3- Gráfico <i>Miers and Isaac</i> [39]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 12 |
| Figura 4- Cristais de um adubo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 13 |
| Figura 5- Método de irrigação A) [62], B) [63]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 16 |
| Figura 6- Aplicação foliar. A) [65], B) [66]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 17 |
| Figura 7- <i>Bandapplication</i> [68]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 18 |
| Figura 8- Aplicação <i>Broadcast</i> [70]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 18 |
| Figura 9- Aplicação em taxa variável [73]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 19 |
| Figura 10- Fluxograma do procedimento da análise dos adubos líquidos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 23 |
| Figura 11- Fluxograma do procedimento dos ensaios. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 24 |
| Figura 12- A) Pipetar amostra de adubo para um balão de 500 mL, B) Encher o balão volumétrico com água desmineralizada até ao traço, C) Filtração da solução, D) Após a filtração, coloca-se uma porção do filtrado no amostrador do <i>Skalar</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 26 |
| Figura 13- A) Colocar 100 mL da amostra num <i>erlenmeyer</i> , B) Colocar o <i>erlenmeyer</i> no banho termostaticado. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 27 |
| Figura 14- A) Pesar a quantidade água necessária, B) Pesar a quantidade de matéria-prima necessária, C) Filtrar a solução, D) Pipetar amostra de adubo para um balão de 500 mL, E) Encher o balão volumétrico com água destilada até ao traço, F) Filtração da solução, G) Após a filtração, coloca-se o filtrado no amostrador do <i>SKALAR</i> , H) Após a análise no <i>SKALAR</i> , analisa-se no ICP caso a solução tenha micronutrientes, I) Colocar 100 mL de amostra num balão <i>erlenmeyer</i> , J) Colocar o balão <i>erlenmeyer</i> no banho termostaticado. .... | 28 |
| Figura 15- A) Medição do pH a partir de uma fita de pH. B) Medição do pH a partir do potenciómetro. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 29 |
| Figura 16- A) Colocar um balão de 100 mL na balança e tarar, B) Encher o adubo até ao traço no balão de 100 mL, C) Pesar o balão de 100 mL. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 30 |
| Figura 17- Equipamento <i>SKALAR</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 30 |
| Figura 18- Esquema do funcionamento do Auto analisador [83]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 30 |
| Figura 19- Funcionamento da amostra com as bolhas [90]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 31 |
| Figura 20- Equipamento ICP-OES. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 34 |
| Figura 21- Carta de controlo [112]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 37 |
| Figura 22- Zonas das cartas de controlo [113]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 38 |
| Figura 23- Carta de controlo que representa um ponto fora dos limites de controlo [112]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 39 |
| Figura 24- Carta de controlo que representa 7 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central [112]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 39 |
| Figura 25- Carta de controlo que representa 7 ou mais pontos consecutivos, no sentido ascendente ou descendente [112]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 39 |
| Figura 26- Carta de controlo que representa um exemplo em que não há um padrão definido [112]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 40 |
| Figura 27- Carta de controlo da composição do potássio dos adubos <i>Profertil</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 41 |
| Figura 28- Carta de controlo do azoto amoniacal do adubo 12-3-5 NA. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 42 |
| Figura 29- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do azoto Nítrico. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 |
| Figura 30- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do Azoto Total. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 43 |
| Figura 31- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do Fósforo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| Figura 32- Carta de controlo do Adubo 12-3-5 NA do potássio. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 45 |

## Índice de Tabelas

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Cronograma de estágio.....                                                            | 2  |
| Tabela 2- Vantagens e desvantagens dos adubos minerais .....                                    | 6  |
| Tabela 3- Vantagens e desvantagens dos adubos organominerais .....                              | 9  |
| Tabela 4- Os macronutrientes e os micronutrientes .....                                         | 9  |
| Tabela 5- Vantagens e desvantagens do sistema de fertirrigação .....                            | 16 |
| Tabela 6- Vantagens e desvantagens da aplicação foliar .....                                    | 17 |
| Tabela 7- Vantagens e desvantagens do sistema <i>band application</i> .....                     | 17 |
| Tabela 8- Vantagens e desvantagens da aplicação <i>Broadcast</i> .....                          | 18 |
| Tabela 9- Vantagens e desvantagens da aplicação da taxa variável/agricultura de precisão .....  | 19 |
| Tabela 10- Características do padrão natural da carta de controlo .....                         | 38 |
| Tabela 11- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração de azoto ureico .....  | 45 |
| Tabela 12- Temperatura de cristalização de cada adubo com concentração de azoto amoniacal.....  | 46 |
| Tabela 13- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração de azoto nítrico ..... | 46 |
| Tabela 14- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração azoto total .....      | 47 |
| Tabela 15- Temperatura de cristalização de cada adubo com concentração do fósforo .....         | 47 |
| Tabela 16- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração do potássio .....      | 48 |
| Tabela 17- Temperatura de cristalização de cada adubo com a soma dos macronutrientes .....      | 48 |

## Índice de Equações

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| $\rho = mV$ - (Equação 1) [85].                                  | 29 |
| $I = KCS$ (Equação 2) [90]                                       | 32 |
| $A = \varepsilon lc$ (Equação 3) [92]                            | 32 |
| $LC (CL) = média$ (Equação 4) [111]                              | 37 |
| $LSC (UCL) = média + 3 \times desvio - padrão$ (Equação 5) [111] | 37 |
| $LIC (LCL) = média - 3 \times desvio - padrão$ (Equação 6) [111] | 37 |

## Símbolos e Abreviaturas

ATP- Trifosfato de adenosina

CL- *Central Line*

GPS - *Global Positioning System* (Sistema de Posicionamento Global)

ICP-OES–*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LC – Linha central

L<sub>CL</sub>- *Lower Control Limit* (Limite inferior de controle)

LIC – Linha Inferior Central

LSC – Linha Superior Central

MRC- Materiais de referência certificados

MRI-Materiais de Referência Internos

PMT-*Photomultiplier tube* (tubo fotomultiplicador)

R –Intervalo

S – Desvio padrão

SOPAC –Sociedade Produtora de Adubos Compostos

U<sub>CL</sub>–*Upper Control Limit*

# 1. INTRODUÇÃO

O presente estágio foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular “Projeto/Estágio/Dissertação” do segundo ano de mestrado em Engenharia Biológica e Química, da Escola Superior de Tecnologia do Barreiro, integrada no Instituto Politécnico de Setúbal.

O estágio curricular foi realizado na empresa SOPAC -Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A., no laboratório químico, que decorreu entre 24 de fevereiro e 30 de junho de 2025. O tema do trabalho designa-se por “Ensaio de Formulação de Adubos Líquidos e Respetivas Análises Físico-Químicas”.

Este estágio permitiu aplicar os conhecimentos científicos adquiridos ao longo do curso de Engenharia Biológica e Química. O tema deste trabalho focou-se na composição dos adubos, os diferentes tipos de adubos que existem, as várias formas de aplicação e as análises físico-químicas realizadas.

O relatório está organizado na seguinte forma: objetivos de estágio, caracterização da empresa, descrição das atividades desenvolvidas, cronograma de estágio, fundamentação teórica do tema proposto, métodos experimentais, resultados, discussão, conclusão e bibliografia.

## 1.1. Objetivos de estágio

O principal objetivo deste estágio consiste na realização de análises físico-químicas a adubos líquidos, bem como testar novas formulações de adubos líquidos para a produção industrial, analisando e registando os seus resultados.

## 1.2. Caracterização da Empresa

O estágio foi realizado na empresa SOPAC, localizada em Setúbal, no laboratório de controlo de qualidade com a orientação da Engenheira Paula Alves e do Engenheiro Carlos Rosa. A SOPAC pertence à empresa ADP Fertilizantes, ambas do grupo Fertiberia [1]. A empresa-mãe, Fertiberia, foi criada no ano 1995, e atualmente tornou-se uma referência para a agricultura e a indústria na Península Ibérica e na Europa. O grupo Fertiberia possui uma capacidade de produção de 6 milhões de toneladas por ano [2]. Em 2009, a empresa ADP Fertilizantes foi integrada no grupo Fertiberia. Em termos atuais, a empresa ADP Fertilizantes é uma das empresas mais conceituadas a nível de produção e comercialização de produtos de nutrição vegetal de elevado valor acrescentado, em Portugal, na Europa, no Médio Oriente e na Austrália [3].

A empresa ADP Fertilizantes tem 3 fábricas, que se localizam no Lavradio, Alverca e Setúbal, e graças a uma vasta rede logística, estas encontram-se conectadas por via terrestre, via marítima e via ferroviária [3].

### 1.3. Tipificação das atividades desenvolvidas

Inicialmente realizou-se a leitura de procedimentos de preparação para análise, nomeadamente do processo de fluxo contínuo segmentado e o método de espectrometria de emissão com plasma induzido, bem como da determinação da temperatura de cristalização e da medição do pH.

No laboratório, efetuou-se a preparação de amostras de adubos para as respectivas análises (do processo de fluxo contínuo segmentado e o método de espectrometria de emissão com plasma induzido).

Para além da preparação, realizou-se também a formulação de novos adubos, analisando a sua composição (do processo de fluxo contínuo segmentado e o método de espectrometria de emissão com plasma induzido), a temperatura de cristalização e o pH.

O processo de fluxo contínuo segmentado foi realizado com recurso ao equipamento Auto Analisador de Fluxo Segmentado e o método de espectrometria de emissão com plasma induzido realizou-se a partir do equipamento ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). A determinação da temperatura de cristalização foi realizada a partir de um banho termostaticado e a medição do pH dos adubos foi efetuada com recurso a um potenciómetro.

### 1.4. Cronograma de estágio

No presente estágio, as tarefas foram executadas de acordo com a Tabela 1.

Tarefa 1 - Integração no local de trabalho.

Tarefa 2-Leitura de procedimentos e manuais.

Tarefa 3-Organização de funcionamento de várias áreas do laboratório.

Tarefa 4-Aprendizagem das várias valências de análises.

Tarefa 5-Ensaio, análises, análise crítica de resultados e registos.

Tarefa 6-Escrita do relatório.

Tabela 1- Cronograma de estágio

| Tarefas | Meses |   |   |   |
|---------|-------|---|---|---|
|         | 1     | 2 | 3 | 4 |
| 1       | X     |   |   |   |
| 2       | X     | X |   |   |
| 3       | X     | X |   |   |
| 4       | X     | X | X |   |
| 5       | X     | X | X | X |
| 6       |       | X | X | X |

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Composição dos solos

O solo é composto por água, minerais, matéria orgânica, ar e matéria vegetal e animal, tanto morta ou viva [4]. Estes constituintes do solo podem-se dividir em dois tipos de fatores, o fator biótico e o fator abiótico. O fator biótico é constituído por plantas, microrganismos e organismos vivos que vivem no solo ou matéria vegetal e animal que são essenciais para a fertilidade, retenção de água e saúde do solo [5], [6]. O fator abiótico é constituído por minerais (pequenas partículas de rocha que resultam do desgaste das rochas e que compõem o solo), água (humidade do solo que é importante no transporte de nutrientes e crescimento das plantas) e ar (existe nos poros do solo, ajudando na respiração das raízes e na atividade dos organismos) [5], [6].

Os minerais presentes no solo são o azoto, o fósforo, o potássio, o cálcio, o magnésio e o enxofre. Estes nutrientes que constituem o solo são essenciais para o crescimento das plantas [5], [6].

As plantas necessitam uma boa otimização de nutrição e produção, e para isso o solo precisa ser fértil [7].

Existem 6 tipos de solos, o solo franco, solo argiloso, solo arenoso, solo siltoso, solo calcário e solo turfoso [8].

O solo franco é constituído por 40 % de areia, 40% de silte e 20% de argila. A areia é um componente do solo que melhora a drenagem de água. A argila e a silte são dois compostos do solo que aumentam a capacidade de retenção de nutrientes e de água. Este tipo de solo é ótimo para cultivo e leve para as raízes se espalharem com facilidade [8].

O solo argiloso é composto por mais de 50% de argila. É um solo que pode ficar muito húmido, e por consequência ficar pegajoso, e que também pode ficar muito duro devido à sua secagem. Este solo tem pequenas partículas de argila e quando ficam molhadas, os poros ficam reduzidos, dificultando a drenagem de água. O solo argiloso é um solo difícil de cultivar, quanto maior for a quantidade de argila, mais difícil para as raízes das plantas e a água de penetrarem no solo. Embora seja um solo difícil de cultivar sementes, é um solo rico em nutrientes [8].

O solo arenoso é constituído por areia. Este tipo de solo não absorve água, os poros têm muito espaço entre si, drena a água muito rapidamente e os nutrientes são arrastados pela água. O solo arenoso é mais fácil de cultivar do que o solo argiloso, apesar de ter baixo nível de nutrientes e fraca retenção de humidade [8].

O solo siltoso é composto maioritariamente por 80% de silte. Este solo molhado, fica como a areia, mais solto, o que pode causar erosão. É um solo muito fértil e fácil de ser erodido e compactado na ausência de raízes. É um solo com grande quantidade de nutrientes, mas difícil de encontrar [8].

O solo calcário é constituído por giz e calcário. Este tipo de solo tem poros maiores, assim sendo mais fácil de drenar a água, mas não consegue reter muita humidade, apresentando características semelhantes ao solo arenoso. É um solo com pouca fertilidade devido à rápida decomposição da matéria orgânica. O pH do calcário é neutro ou básico, o que pode ser desfavorável para as plantas que precisem de solo ácido. Neste tipo de solos é aconselhável a cultura de plantas que precisem de solo alcalino [8].

O solo turfoso é um solo muito ácido, consequentemente a matéria orgânica decompõe-se dificilmente, formando turfa. Devido à grande quantidade de matéria orgânica, forma uma textura esponjosa, melhora a aeração do solo, mas a cadência da decomposição da matéria orgânica é muito lenta, o que leva à pouca libertação de nutrientes. Este tipo de solo é mais propenso em regiões com maior precipitação. A desvantagem da utilização deste solo para cultivo é que pode haver excesso de água, levando a que as raízes se apodrecem. Este tipo de solo é melhor para plantas que precisem de solos ácidos [8].

## **2.2. Caracterização dos adubos**

Os adubos são complementos nutricionais que ajudam as plantas a aumentar a sua produtividade [9]. Estes são utilizados para fornecer nutrientes essenciais às plantas, como azoto, fósforo, potássio, enxofre, magnésio, cálcio, zinco, ferro, boro, manganês, cobre e cobalto que são necessários para determinadas áreas de solos com baixa fertilidade [9], [10]. Estes nutrientes estão presentes no solo, mas as plantas não os conseguem absorver, pois muitas vezes estes encontram-se num estado, no qual estas mesmas não os conseguem assimilar. As plantas só conseguem absorver os nutrientes, por exemplo no caso do azoto, quando este está na forma de nitrato ou amónia [11].

Conforme a população vai aumentando, a procura de alimentos aumenta e para dar resposta a esse aumento, há necessidade de recorrer a adubos minerais para que o crescimento das plantas seja eficaz [12].

A água, a temperatura, a luz, os microrganismos (rizobactérias) e os nutrientes no solo, são fatores que afetam o crescimento das plantas. As rizobactérias promovem o crescimento das plantas, atuando diretamente na fixação do azoto atmosférico, na solubilização de fosfato insolúvel e secreção de hormonas como o ácido indolacético, citoxininas e giberelinas [13].

### **2.2.1. Adubos sólidos e líquidos**

Os adubos podem ser sólidos ou líquidos [14].

Os adubos sólidos são formulações em forma de sólido que são utilizados na agricultura devido ao seu efeito duradouro [14]. As vantagens da utilização de adubos sólidos começam pela sua maior rentabilidade, uma vez que o seu custo de produção é baixo face ao lucro e grande acessibilidade para operações a larga escala [14]. Adubos sólidos têm também a vantagem de libertarem nutrientes lentamente, proporcionando fornecimento de adubo à planta ao longo do tempo. Finalmente são mais estáveis e consequentemente exigem menor utilização de equipamentos especializados para armazenagem [14].

As desvantagens principais são o tempo que leva até os nutrientes presentes nos adubos se tornarem disponíveis para as culturas os poderem absorver. A aplicação desequilibrada dos adubos pode resultar na fertilização excessiva em certas áreas e deficiência de fertilizante noutras. O seu uso excessivo pode também contaminar as águas dos ecossistemas limítrofes [14].

Os adubos líquidos são soluções líquidas que são compostas por diversos tipos de nutrientes. Ao contrário dos adubos sólidos, os adubos líquidos têm vários tipos de aplicações [14].

As vantagens da utilização de adubos líquidos são rápida absorção dos mesmos por parte das plantas, tornando-os ideais para lidar com deficiências nutricionais das colheitas. Estes adubos podem ser facilmente integrados em sistemas de irrigação, reduzindo o trabalho necessário bem como garantindo uma aplicação uniforme [14].

Os adubos líquidos podem ser também adaptados para colheitas específicas e em fases diversas de desenvolvimento, mantendo deste modo um fornecimento ideal de nutrientes [14].

As desvantagens da utilização de adubos líquidos são o alto custo de produção dos adubos, em comparação aos sólidos, a necessidade de equipamentos específicos de armazenamento de modo a prevenir derrames e degradação do produto, e por fim o risco de lixiviação devido à natureza líquida dos adubos, uma vez que nutrientes destes podem filtrar-se nos solos porosos ou arenosos, reduzindo a sua eficácia [14].

Os adubos podem ser elementares ou compostos [15].

O adubo elementar é um adubo com um teor declarável de somente um macronutriente principal. O adubo composto tem teor de, pelo menos, dois macronutrientes principais, produzido através de processos químicos ou uma combinação de ambos [15].

Os adubos líquidos e sólidos podem ser orgânicos, minerais e organominerais [15].

#### **2.2.2. Adubos Minerais**

Os adubos minerais, também conhecidos como adubos inorgânicos, são produzidos a partir de fontes minerais e obtidos por síntese química. Os adubos inorgânicos têm na sua composição macronutrientes primários, secundários e micronutrientes [16].

A Tabela 2 representa as vantagens e desvantagens dos adubos minerais.

Tabela 2- Vantagens e desvantagens dos adubos minerais

| Vantagens                                                                                                                                                                                                                                                            | Desvantagens                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| As plantas absorvem rapidamente, favorecendo o seu crescimento e desenvolvimento rápido, garantindo deste modo que as plantas absorvem elementos essenciais ao longo do seu crescimento, diminuindo as deficiências nutricionais e promovendo ótimas colheitas [16]. | A salinização e endurecimento do solo [12]. |
| As suas formulações podem ser ajustadas para satisfazer as necessidades das plantas, em termos de diferentes culturas, tipos de solo e condições de crescimento, otimizando a produtividade da planta [16].                                                          | O aumento de acumulação de pesticidas [12]. |
| São de fácil manuseamento, armazenamento e de aplicação [16].                                                                                                                                                                                                        | A poluição das águas [12].                  |

O adubo *Nutrifluid* 12-3-5 NA é um exemplo de um adubo inorgânico [17]. Este tipo de adubos é composto por um conjunto de moléculas poli-aniónicas ativas que funcionam como impulsor energético, contribuindo para uma melhor resposta às culturas, diminuindo a quantidade de energia que é necessária para as reações metabólicas da planta. Este adubo otimiza o balanço energético nas reações de biossíntese das proteínas, assim como a eficiência da captação de energia solar pelas folhas, o que contribui para a redução do tempo de crescimento das plantas [18]. O adubo *Nutrifluid* não contém compostos insolúveis, precipitados ou cristalizados [18]. É utilizado para sistemas automáticos de fertirrigação, águas duras, águas ricas em sais minerais ou carbonatos sem risco de precipitações [18]. Na sua composição está presente o cloreto de potássio, o ácido fosfórico e a solução de nitrato de amónio [19].

A Figura 1 representa o adubo *Nutrifluid 12-3-5*.



Figura 1- Adubo *Nutrifluid 12-3-5*.

### 2.2.3. Adubos orgânicos

Os adubos orgânicos podem ser feitos a partir de estrume animal, compostos de animais, resíduos de lamas, turfa, ossos e farinha de sangue [20].

A utilização de estrumes para adubos orgânicos tem como desvantagem o seu odor, elevado potencial de proliferação de moscas, existência de patogênicos e infestantes, lixiviação de  $\text{NO}_3^-$ , emissão de metano que contribui para gases com efeito de estufa e aumento de salinidade do solo [21].

O uso de estrume de vaca aumenta a quantidade de azoto inorgânico no solo e intensifica a mineralização sazonal, assim aumentando a disponibilidade de azoto para as plantas ao longo do tempo, aumentando o rendimento das culturas e levando à melhoria da estrutura do solo [21]. Os adubos orgânicos têm como papel principal, nas plantas, dar sabor, manter a nutrição e a proteção. Atualmente, têm-se substituído os adubos minerais por adubos orgânicos, porque os adubos minerais provocam acidificação no solo e eutrofização [22].

Para além da utilização de estrume como matéria-prima, também são utilizadas microalgas e macroalgas para a produção de adubos orgânicos [23].

As microalgas presentes no solo, melhoram a sua qualidade, promovendo a fertilidade do mesmo, a produtividade das plantas e a remoção de metais pesados [23]. A utilização de adubos compostos por algas melhora a qualidade do solo, bem como o teor de carbono, a aeração, a textura e a fixação de azoto [23].

A vantagem da utilização de adubos orgânicos começa pela melhoria do carbono orgânico nos solos e a libertação lenta dos nutrientes que não prejudicam as plantas. Atualmente, existe maior necessidade de substituir adubos minerais por adubos orgânicos [24].

A produção de adubos orgânicos, para ser viável a partir de resíduos, deve cumprir os regulamentos europeus em vigor, regulamento 2019/1009 em relação ao carbono orgânico, aos nutrientes e metais pesados [24].

O adubo *Profertil* é um exemplo de um adubo orgânico composto por algas. É um adubo escuro com cheiro característico a mar [25]. O adubo *Profertil* é composto por 20% de matéria seca da alga *Ascophyllum Nodosum*, manitol, óxido de potássio solúvel em água e ácido algínico [25], [26].

A Figura 2 representa o adubo *Profertil*.



Figura 2- Adubo *Profertil*.

#### 2.2.4. Adubos Organominerais

Os adubos organominerais são uma mistura de adubos minerais e adubos orgânicos. Na sua composição têm de ter pelo menos 25% de matéria orgânica e 1% de azoto orgânico [15].

A Tabela 3 representa as vantagens e desvantagens dos adubos organominerais.

Tabela 3- Vantagens e desvantagens dos adubos organominerais

| Vantagens                                                                      | Desvantagens                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Melhoram a fertilidade do solo, pois aumentam o teor de matéria orgânica [27]. | Os nutrientes não ficam logo disponíveis para a planta [27].                                                                                                                                     |
| Promovem a atividade microbiana [27].                                          | Pode haver deficiências ou excessos de nutrientes, que podem afetar o rendimento das culturas [27].                                                                                              |
| Biodegradáveis e não tóxicos [27].                                             | Os adubos orgânicos têm menor concentração do que os adubos químicos, o que implica obter maior quantidade de adubos orgânicos, consequentemente maior custo de transporte e armazenamento [27]. |
| Libertam os nutrientes lentamente e fornecem continuamente nutrientes [27].    | Leva mais tempo a obter resultados [27].                                                                                                                                                         |
| Melhoram a capacidade de retenção de água e de nutrientes [27].                | Contaminação de ervas daninhas ou patogénicos [27].                                                                                                                                              |
| Ajudam a manter o pH estável [27].                                             | Necessitam de muita mão de obra (realização de compostagem, fermentação, etc.) [27].                                                                                                             |
| Reduzem a utilização de produtos químicos [27].                                | Produzem um cheiro desagradável [27].                                                                                                                                                            |

#### 2.2.5. Composição dos adubos

Como referido anteriormente, os adubos são constituídos por macronutrientes e micronutrientes. Cada macronutriente e micronutriente tem funções importantes para a vida da planta. Os macronutrientes podem ser primários e secundários. Os macronutrientes secundários têm esta designação porque, embora exigidos em grandes quantidades, não comprometem a produtividade das culturas, ao contrário dos macronutrientes primários [7].

A Tabela 4 representa os macronutrientes e os micronutrientes [20], [28].

Tabela 4- Os macronutrientes e os micronutrientes

| Macronutrientes primários | Macronutrientes secundários | Micronutrientes |               |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------|
| Azoto [20]                | Cálcio [20]                 | Zinco [20]      | Ferro [20]    |
| Fósforo [20]              | Magnésio [20]               | Cloro [20]      | Manganês [20] |
| Potássio [20]             | Enxofre [20]                | Boro [20]       | Cobalto [20]  |
|                           | Sódio [20]                  | Molibdénio [20] | Níquel [20]   |

Como se pode observar na Tabela 4, os macronutrientes primários são o azoto, o fósforo e o potássio, os macronutrientes secundários são o cálcio, o magnésio, o enxofre e o sódio, os micronutrientes são o zinco, o cloro, o boro, o molibdénio, o ferro, o manganês, o cobalto e o níquel [20].

Os macronutrientes primários desempenham um papel importante em vários processos fisiológicos das plantas, como a fotossíntese, a formação da estrutura celular e o transporte de energia [16].

Os macronutrientes secundários e os micronutrientes são essenciais para contribuir para a colmatação das deficiências de nutrientes nos solos [16].

#### 2.2.5.1. Macronutrientes

##### **Macronutrientes Primários**

O azoto é um nutriente importante para a planta, principalmente para as folhas. O azoto é um elemento químico que se encontra em forma de amónia, nitrato de amónia e ureia [9]. O azoto encontra-se nas proteínas, coenzimas, na clorofila, ácidos nucleicos e vitaminas [13], [29]. Este elemento químico muitas vezes é encontrado em adubos inorgânicos sob a forma de nitrato ( $\text{NO}_3$ ), amónia ( $\text{NH}_4$ ), amidas simples ( $\text{NH}_2$ ) e em adubos orgânicos através de estrume animal, sob a forma de amónia e matéria orgânica [29]. Os adubos que contêm azoto (ureia, amoniacal e nitrato de amónio) devem ser aplicados na fase de crescimento da planta para esta absorver o adubo e, assim, ter um alto rendimento [30].

Este tipo de adubo protege as plantas contra variações de teor de azoto no solo. A vantagem deste tipo de adubos consiste na sua natureza líquida, facto que melhora a eficácia da fertilização da planta em períodos de seca. O adubo azotado melhora a eficiência de absorção de azoto na zona radicular das plantas [30].

O fósforo é utilizado em forma de fosfato, como por exemplo superfosfato ou triplo superfosfato. Tem como função favorecer a formação de raízes, acelerar o crescimento de raízes e favorecer a formação de sementes com alto rendimento [9]. O fósforo é um elemento químico importante no processo de transferência de energia, como ATP (trifosfato de adenosina), no processo de fotossíntese e na respiração da planta [13], [31]. O ATP consiste numa molécula que atua como “moeda de energia”, transportando a energia capturada da luz solar para ser usada na segunda fase do processo, o ciclo de *Calvin* [32]. Em solos de climas tropicais, a deficiência de fósforo é uma das maiores limitações à produção de colheitas, devido ao baixo teor nos solos nativos e à elevada capacidade de fixação de fósforo no solo [29].

O potássio é um elemento químico utilizado sob a forma de sulfato de potássio, nitrato de potássio e cloreto de potássio. O potássio ajuda na floração, retenção de água nas células das plantas através da pressão osmótica, favorece um sistema radicular saudável à planta e também ajuda a regular os mecanismos, como a fotossíntese, as relações hídricas, a ativação de enzimas e a síntese de proteínas [9], [13], [29]. No caso de adubos com potássio e fósforo, estes são aplicados antes das sementes serem semeadas, para serem absorvidos pelas plantas durante a germinação até à sua colheita (as suas fases críticas) [30].

O adubo que contém potássio ajuda na resistência das plantas em períodos de baixa temperatura e geada através do metabolismo do azoto e dos hidratos de carbono, devido ao aumento do teor de açúcar nos tecidos da planta e ao aumento da pressão osmótica da seiva celular. O potássio também ajuda na resistência em períodos de falta de água, permitindo que a planta sobreviva em períodos de seca, evitando que a planta murche. Os adubos com potássio também ajudam a planta na absorção de água, promovendo um bom crescimento das suas raízes e regulam a transpiração da planta [30].

### **Macronutrientes Secundários**

O magnésio é um macronutriente secundário importante para o crescimento das plantas, para os mecanismos de defesa em situações de stress abiótico através de processos fisiológicos e bioquímicos, ativação de enzimas e componentes da clorofila. É um elemento químico que pertence à clorofila a e b. A quantidade de magnésio no solo depende de um pH baixo e da presença de cálcio. A maior quantidade de magnésio encontra-se em minerais, como o mineral *kieserite*, muitas vezes utilizado para aplicação em adubos devido à sua solubilidade em água [13], [33].

O enxofre é um elemento químico essencial para as proteínas das plantas [13]. Os adubos que contém enxofre promovem a absorção e a utilização de azoto, reduzindo a acumulação de formas não proteicas de azoto na planta. Este tipo de adubos também promove a formação de grupos dissulfureto. O grupo de dissulfuretos está presente em proteínas, coenzimas A e ferredoxina. A coenzima A ajuda na regulação de reações de oxidação-redução, na fotossíntese, na síntese de ácidos gordos e no metabolismo de gorduras. O enxofre estimula a resistência das plantas contra doenças fúngicas, porque o enxofre é importante para a formação de lignina. A falta da lignina na planta enfraquece os tecidos mecânicos [30].

O cálcio é importante na estrutura e permeabilidade das membranas [13]. Se a planta tiver deficiência de cálcio nos tecidos, pode levar a uma alteração nas células devido ao aumento da permeabilidade das membranas. Este nutriente ajuda no desenvolvimento da planta [34].

#### **2.2.5.2. Micronutrientes**

O zinco é um elemento químico importante nos sistemas enzimáticos, porque é capaz de regular diversas ações metabólicas [13]. Este nutriente também é importante nas funções celulares, tal como os processos metabólicos, fisiológicos e na ativação de enzimas [35].

O ferro desempenha um papel essencial para a síntese de clorofila e enzimas envolvidas na transferência de eletrões, bem como a manutenção da estrutura e funcionamento dos cloroplastos [13], [36].

O boro é importante na translocação dos açúcares e na metabolização dos hidratos de carbono [13].

Deve-se ter em atenção que quando se adiciona grandes quantidades de adubo na planta, a eficiência do adubo diminui, ou seja, é importante saber a quantidade de adubo que a planta necessita [30].

### 2.2.6. Temperatura de Cristalização

A temperatura de cristalização conhecida como *salt-out* é a temperatura à qual se inicia a formação de cristais de sal ou de gelo [37], [38].

A cristalização ocorre devido à supersaturação, caracterizada por uma concentração de soluto superior às condições de equilíbrio de saturação [39]. O que impulsiona o processo de cristalização é a diferença do potencial químico entre o soluto dissolvido e o cristal [39]. A cristalização tem dois processos, a nucleação e o crescimento dos cristais [40].

O gráfico *Miers and Isaac* (Figura 3) representa a variação da concentração (ordenada) em função da temperatura (abscissa) [39]. Este gráfico consiste em três zonas e duas curvas. As zonas são a zona lábil, a zona metastável e a zona insaturada e as duas curvas são definidas como o limite da zona metastável ou curva de sobressaturação (linha descontínua) e a curva de solubilidade (linha contínua) [39].

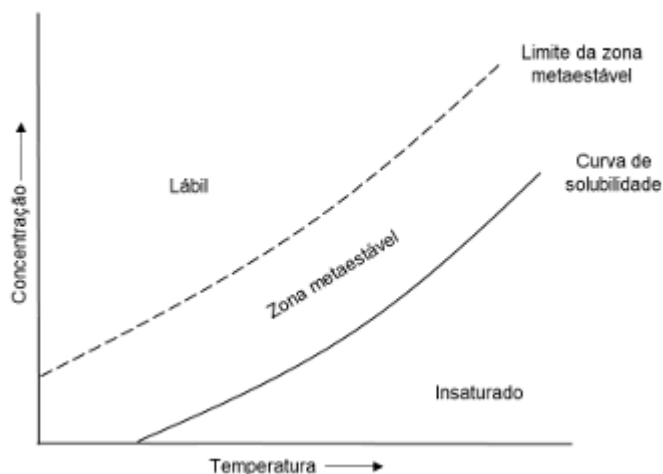


Figura 3- Gráfico *Miers and Isaac* [39].

A zona insaturada (estável) é definida por ausência de processo (nucleação e crescimento de cristais). Nesta zona, o adubo não está sobressaturado [41].

A zona metastável é quando aparecem os primeiros cristais na solução, indicando que a solução se encontra num estado de supersaturação, caracterizada por crescimento dos cristais [39], [42], [41].

O crescimento dos núcleos ocorre na zona metastável. Na zona lábil ocorre a nucleação, que consiste na formação de corpos cristalinos numa solução supersaturada, onde a concentração da solução diminui juntamente com a formação dos cristais [39], [42]. A nucleação é o processo onde o cristal se forma a partir de uma solução sobressaturada [39], [43]. Quando o primeiro átomo forma um cristal, esse átomo torna-se o núcleo devido à formação de outros átomos que se formam à volta desse átomo. Após a formação dos cristais, a solução supersaturada passa para uma solução saturada. A nucleação é a etapa

essencial no processo de cristalização porque define o tipo de estrutura do cristal e como irá formar-se [40].

Existem dois tipos de nucleação, a nucleação primária e a nucleação secundária. A nucleação primária consiste na formação inicial dos cristais. Há dois tipos de nucleação primária, a nucleação primária homogénea e a nucleação primária heterogénea [39]. A nucleação primária homogénea refere-se à formação do cristal sem a presença de impurezas na solução (solução límpida). Na nucleação primária heterogénea, o cristal forma-se com a presença de impurezas. A maioria das vezes, a nucleação primária heterogénea ocorre mais vezes do que a nucleação secundária. Na nucleação secundária formam-se novos cristais a partir de cristais já existentes [44].

A Figura 4 representa os cristais de um adubo.



Figura 4- Cristais de um adubo.

A temperatura de cristalização é um parâmetro que representa uma desvantagem dos adubos líquidos em climas frios [45]. A cristalização reduz a eficácia dos adubos, tornando os nutrientes menos disponíveis para as plantas. Consequentemente, as plantas têm um fraco crescimento e a sua produtividade é reduzida [46].

Nas estações frias, a temperatura de cristalização é uma limitação para o transporte, armazenamento e manuseamento [45]. Os adubos líquidos são armazenados em tanques exteriores, e a cristalização do adubo pode ser um problema se o material for adquirido durante os meses mais quentes do ano, e permanecer num reservatório à medida que o inverno se aproxima. A diminuição da temperatura leva a que a solução cristalize [38]. O adubo também pode cristalizar-se com o rápido arrefecimento, mudança do clima e por contaminação cruzada por má lavagem do tanque de armazenamento [39]. Os sais cristalizados são difíceis de dissolver nos tanques de armazenamento [38]. Para evitar o problema da cristalização, deve-se proteger o revestimento e manter a qualidade do adubo. Os tanques de armazenamento devem ter controlo de temperatura, controlo de humidade, controlo contra a exposição de raios solares e uma manta de aquecimento elétrica. Para além do armazenamento, os cristais podem formar-se nos sistemas de irrigação, obstruindo-

os. Estes problemas levam a um aumento de custo da manutenção e a um aumento de tempo de paragem [46].

Os fatores que influenciam a temperatura de cristalização são a concentração do adubo, a qualidade da água utilizada na mistura, a adição de micronutrientes, o pH, a presença de impurezas, a ordem de adição e de mistura e a temperatura [38], [39], [47], [46]. De acordo com o princípio de *Le Chatelier*, quando se aumenta a concentração de soluto numa solução saturada em equilíbrio, o sistema reage no sentido de minimizar essa perturbação, podendo levar à formação de cristais, à medida que o excesso de soluto precipita para restabelecer o equilíbrio [39].

Se um adubo tiver pH alto, este pode influenciar a solubilidade, afetando a sua cristalização [39]. A presença de impurezas no adubo pode afetar a sua cristalização, porque pode impedir o crescimento de cristais no adubo, alterando a sua morfologia cristalina, reduzindo a pureza do produto final [38], [47].

A qualidade da água pode afetar a temperatura de cristalização porque a água é composta por altas concentrações de sais que podem reduzir a solubilidade do adubo [39]. A água a usar deve ter pequena quantidade de sais e ter pH entre 6 e 6,5 [39].

A ordem de adição ou mistura de matérias-primas deve ser feita de acordo com o tipo de matéria-prima, se é sólido ou líquido [39]. Caso a formulação do adubo tiver matérias-primas sólidas deve-se colocar entre 50% e 75% de água necessária à solução [39]. Posteriormente, adicionar matérias-primas líquidas à água e de seguida adicionar os sólidos [39]. Deve-se colocar os sólidos depois dos líquidos porque a maioria das matérias-primas sólidas é endotérmica, ao misturar primeiro matérias-primas líquidas com a água, a temperatura irá aumentar [39]. Esse aumento de temperatura irá facilitar a solubilização das matérias-primas sólidas, que em contacto com a solução diminui a temperatura, esta diminuição de temperatura não será tão prejudicial para solubilidade da mistura devido ao aquecimento prévio do meio pela reação exotérmica, que ocorreu da mistura líquida prévia [39]. Caso a formulação do adubo tiver ácido, deve-se colocar primeiro a água e depois o ácido [39]. Sempre que a formulação é composta por hidróxidos ou carbonatos, ácido e matérias-primas neutras, deve-se colocar primeiro os hidróxidos ou carbonatos, de seguida o ácido e depois as matérias-primas neutras, evitando a precipitação [39]. Para evitar a formação de aglomerados insolúveis e solúveis, deve-se adicionar e agitar lentamente. Por fim, não se deve misturar o amoníaco com ácido para não provocar uma reação violenta [39].

As variações de temperatura provocam a produção de cristais. Caso a temperatura baixe, o adubo pode cristalizar, consequentemente havendo acumulação de sedimentos e diminuindo a disponibilidade de nutrientes [46].

#### 2.2.6.1. Matérias-primas utilizadas para avaliar a temperatura de cristalização

As matérias-primas usadas no presente trabalho foram a ureia, nitrato de potássio, 20 N (nitrato de amónio) e ácido fosfórico.

A ureia é uma substância cristalina que é produzida pelos pulmões, rins e pele de mamíferos, anfíbios e alguns peixes, que pode ser encontrada no sangue, urina e suor [48]. Este composto é formado por azoto, carbono e oxigénio [48]. A maioria das vezes, a ureia é utilizada na produção de adubos, por conter um elevado teor de azoto e por ter alta solubilidade em água [48]. A ureia apresenta um pH entre 5 e 6,5 [49].

O nitrato de amónio é um composto químico cristalino e incolor, formado por iões de amónio( $\text{NH}_4^+$ ) e iões de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). É muitas vezes usado na produção de adubos. O nitrato de amónio tem boa solubilidade em água e apresenta um pH de 5,5 [50], [51].

O nitrato de potássio é um composto químico cristalino branco-acinzentado [52]. Este composto tem boa solubilidade em água e apresenta um pH de 7 [52], [53].

O ácido fosfórico tem uma grande variedade de aplicações, como na agricultura para a produção de adubos, indústria química e laboratório [54].

Este ácido apresenta um pH de 1,54 e é solúvel em água [55], [56]. É uma matéria-prima composta por impurezas que podem precipitar com a adição de uma fonte de azoto [39]. Na eventualidade do adubo, não ser armazenado logo após a produção, poderá ocorrer a formação de precipitado, o componente químico fosfato amónico-magnésio [39].

#### 2.2.7. Tipos de aplicação

Existem vários tipos de aplicação de adubos. O método de aplicação depende do tipo de cultura, do crescimento e das condições de solo. Os métodos de aplicação existentes são a fertirrigação, a aplicação foliar, a aplicação em faixas (*Band application*), a aplicação em cobertura (*Broadcast Application*) e a aplicação em taxa variável (*Variable Rate Application*) [57].

A fertirrigação aplica-se em forma de irrigação garantindo uma distribuição uniforme de nutrientes, promovendo uma absorção eficiente pelas plantas [57]. A fertirrigação evita que haja deficiência nutricional nas plantas, diminua o consumo de água e a erosão do solo [58]. Este tipo de aplicação é mais utilizado em solos pobres em nutrientes e arenosos [59].

A Tabela 5 representa as vantagens e desvantagens do sistema de fertirrigação.

Tabela 5- Vantagens e desvantagens do sistema de fertirrigação

| <b>Vantagens</b>                                                                                                           | <b>Desvantagens</b>                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Maior eficiência (evita desperdício) [59].                                                                                 | Sistema de irrigação muito complexo (necessita de injetores, depósitos, tubagens e controladores) [59].                       |
| Aumento de produção (o adubo é aplicado diretamente nas raízes fazendo com que as plantas cresçam rapidamente) [59].       | Sistema oneroso [59].                                                                                                         |
| Redução de custos de mão de obra [59].                                                                                     | Grande risco de entupimento (no caso do cálcio e do magnésio, estes podem reagir com os adubos, produzindo bicarbonato) [59]. |
| Redução de problemas ambientais (reduz o desperdício de água e faz com que o adubo seja aplicado na zona pretendida) [59]. | Necessidade de fazer uma manutenção regular (melhorar o funcionamento do sistema) [59].                                       |

A Figura 5 representa o método de irrigação.



Figura 5- Método de irrigação A) [60], B) [61].

A aplicação foliar aplica-se diretamente na folha, permitindo uma rápida absorção de nutrientes através das folhas, aumento de rendimento e melhoria na qualidade das culturas [57]. A maioria destes tipos de adubos é aplicada juntamente com os tratamentos fitossanitários, ajudando a reduzir os custos [57].

A Tabela 6 representa as vantagens e desvantagens da aplicação foliar.

Tabela 6- Vantagens e desvantagens da aplicação foliar

| Vantagens                                                                                                              | Desvantagens                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aplicação de forma direta (ao aplicar o adubo diretamente na planta, esta consegue absorver o adubo rapidamente) [62]. | Sistema caro a longo prazo (é necessário aplicar várias vezes, porque neste sistema a planta absorve o adubo rapidamente) [62].                |
| Ótimo para zonas que não tenham muita água [62].                                                                       | A planta pode ficar com as folhas danificadas devido à má utilização do sistema e deve-se adicionar o adubo de manhã e ao final da tarde [62]. |

A Figura 6 representa a aplicação foliar.



Figura 6- Aplicação foliar. A) [63], B) [64].

A *band application* aplica-se em linhas de cultivo para promover uma maior disponibilidade de nutrientes na zona radicular, aumentando a eficiência da absorção [57]. A Tabela 7 representa as vantagens e desvantagens do sistema *band application*.

Tabela 7- Vantagens e desvantagens do sistema *band application*

| Vantagens                  | Desvantagens                                                       |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Muito mais económico [65]. | As bandas necessitam de serem reabastecidas frequentemente [65].   |
|                            | Grandes quantidades de adubo na banda podem toxicar a planta [65]. |

A Figura 7 representa a *band application*.



Figura 7-Bandapplication [66].

A aplicação *Broadcast* é feita a partir de pulverizadores que espalham o adubo líquido uniformemente no solo antes da plantação, promovendo a suplementação de nutrientes [57].

A Tabela 8 representa as vantagens e desvantagens da aplicação *Broadcast*.

Tabela 8-Vantagens e desvantagens da aplicação *Broadcast*

| Vantagens                                                         | Desvantagens                                       |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Este tipo de sistema faz uma distribuição uniforme do adubo [67]. | Promove o crescimento de ervas daninhas [67].      |
| Adequado para maiores zonas de solo [67].                         | Aumento de escoamento dos nutrientes [67].         |
| Menor tempo de aplicação e de mão de obra [67].                   | Menor eficiência na utilização de nutrientes [67]. |

A Figura 8 representa a aplicação *Broadcast*.



Figura 8- Aplicação *Broadcast* [68].

A aplicação em taxa variável consiste no uso de tecnologia de agricultura de precisão. Os adubos líquidos são aplicados em taxas personalizadas com base em mapas de fertilidade do solo, minimizando a perturbação da agroecossistema, ajudando os agricultores a reduzir os custos de pesticidas, herbicidas e sementes e aproveitando melhor os seus solos [57], [69].

A Tabela 9 representa as vantagens e desvantagens da aplicação da taxa variável/agricultura de precisão.

Tabela 9- Vantagens e desvantagens da aplicação da taxa variável/agricultura de precisão

| <b>Vantagens</b>                                 | <b>Desvantagens</b>                        |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Maior produção [70].                             | Sistema caro [70].                         |
| Redução de desperdício e impacto ambiental [70]. | Aumento de escoamento dos nutrientes [70]. |

A Figura 11 representa a aplicação em taxa variável.



Figura 9- Aplicação em taxa variável [71].

#### 2.2.8. Impacto Ambiental

Como mencionado na caracterização dos adubos, o aumento da população exige uma maior produção de adubos minerais, de forma a responder às necessidades alimentares da humanidade [12], [72]. Os adubos são importantes para o crescimento das plantas, mas, por outro lado, prejudicam o ambiente, contribuindo para a emissão de gases com efeito de estufa, para a eutrofização nas águas, para diversos problemas de saúde (no solo, plantas e seres humanos), e para a perda de biodiversidade [12].

De modo a evitar os efeitos nocivos do uso excessivo de adubos inorgânicos e evitar o tipo de situações causados por tal ato, atualmente utilizam-se adubos orgânicos, como mencionado anteriormente, que são produzidos a partir de resíduos orgânicos, mas não podem ser aplicados diretamente devido a agentes patogénicos e elementos tóxicos que estão presentes nos resíduos orgânicos [24], [73].

Alguns adubos têm na sua composição metais pesados que, ao serem utilizados, são absorvidos pelas colheitas, o que pode ser prejudicial para a saúde dos seres humanos [73].

Quando os adubos são aplicados de forma excessiva, a planta só consegue absorver entre 30% a 50% do azoto, enquanto 50% a 70% é consumido por microrganismos, ou perde-se por lixiviação, drenagem ou escoamento superficial [73], [74]. A lixiviação consiste num processo químico que ocorre quando substâncias solúveis são removidas de um sólido através da passagem de um solvente líquido [75].

Na maioria das vezes, o composto nitrato é a forma mais comum de azoto. Quando se dissolve na água potável em grandes quantidades pode levar a grandes problemas de saúde, como a síndrome de bebé azul, cancro gástrico, bócio, malformações congénitas e doenças cardíacas [73].

Em relação ao nível de poluição na água, os adubos de fosfato e de azoto provocam eutrofização da mesma [73].

A eutrofização consiste no crescimento excessivo de algas na superfície da água que libertam toxinas perigosas, consequentemente prejudicando a biodiversidade nessa zona, produzindo maus odores e contaminando água tornando-a imprópria para consumo [73], [74].

Em relação ao nível de poluição no ar, o uso excessivo de adubos leva à produção de gases tóxicos que contribuem para o aumento do efeito de estufa, levando à destruição da camada de ozono. Durante a produção dos adubos azotados na fábrica, são emitidos gases que contribuem para o aumento do efeito de estufa como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NO}_2$ , consequentemente os animais e os seres humanos são expostos a radiação ultravioleta excessiva devido à destruição da camada de ozono [25].

Os adubos que tenham na sua composição amónia, quando adicionados no solo, a amónia evapora para a atmosfera e é oxidada, transformando-se em ácido nítrico e ácido sulfúrico após as reagir com os elementos presentes na atmosfera, estas reações originam as chuvas ácidas. As chuvas ácidas contaminam os solos, as águas e danificam os edifícios [73].

Em relação ao nível de poluição no solo, pode ocorrer acidificação do solo e a formação de crostas, o que pode levar à redução de microrganismos, alterando o crescimento das plantas bem como o pH do solo, ao aumento da proliferação de pragas e à libertação de gases que contribuem para o efeito de estufa [73]. Quando se adiciona adubo em excesso, o solo e os produtos agrícolas ficarão contaminados com grandes quantidades de metais, como o arsénio, o cádmio e o urânio [73]. Alguns adubos são compostos à base de nitratos, que estão acompanhados por sódio, cálcio e fósforo, que muitas vezes não são totalmente absorvidos pelas plantas e ao acumularem-se no solo provocam um aumento da sua salinidade e alcalinidade [74].

Para além da contaminação da água, ar e solo, os adubos contaminam as plantas, levando estas a ficarem queimadas nas raízes, ou a ficarem com as folhas inferiores amareladas e a ficarem ressequidas, devido à acumulação de sais no solo, consequentemente a planta não consegue absorver água [73].

Atualmente, para minimizar o impacto ambiental utilizam-se adubos de libertação controlada com barreira física, adubos de libertação controlada com barreira bioquímica, nano-fertilizantes, adubos orgânicos, vermicompostagem, taxa variável guiada por GPS (*Global*

*Positioning System* (Sistema de Posicionamento Global)), sensoriamento remoto e sensores de humidade de solo [76], [77], [78].

Como referido anteriormente, o adubo solúvel em água liberta nutrientes de forma descontrolada, poluindo o solo. Os adubos azotados de ureia, quando aplicados nas culturas, decompõem-se por hidrólise (devido ao contacto de ureia com a água), convertendo-se em amónia, metano e dióxido de carbono [76].

Os adubos de libertação controlada com barreira física são aqueles que utilizam revestimentos especializados, técnicas de encapsulação ou matrizes, ajudando a regular a libertação de nutrientes ao longo de um período prolongado. Os tipos de revestimentos podem ser minerais, sintéticos, naturais ou orgânicos. Os revestimentos minerais são constituídos por enxofre, gesso e outros compostos minerais. Os revestimentos sintéticos são compostos por polímeros sintéticos, como poliuretano, ácido poliláctico, álcool polivinílico e hidrogéis [77]. Os hidrogéis consistem em estruturas tridimensionais produzidas a partir de polímeros naturais ou sintéticos. Estes conseguem absorver, reter e libertar a água lentamente por terem grupos hidrofílicos, mantendo a disponibilidade de nutrientes nos solos. Pelo contrário, os adubos encapsulados tem pouca capacidade de absorção de água [76], [77].

Os revestimentos de polímeros naturais são constituídos por amido, celulose, alginato ou lignina. Os revestimentos orgânicos são compostos por biochar [77]. O biochar resulta do processo de pirólise, que consiste na decomposição termoquímica com pequenas quantidades de oxigénio a partir de resíduos agrícolas. O biochar é aplicado no solo, para melhorar a retenção e a eficiência do mesmo, graças ao seu efeito nutritivo, elevada porosidade e área superficial [76], [77]. Ambos os revestimentos ajudam a retardar a libertação de nutrientes [77].

Os adubos de libertação lenta com barreira bioquímica são constituídos por inibidores de urease e de nitrificação [77].

Os nano-fertilizantes são adubos que derivam de adubos tradicionais ou extratos de plantas, através de diversos processos químicos, físicos, mecânicos ou biológicos. Este tipo de adubos tem como objetivo melhorar a fertilidade do solo, aumentar a produtividade das plantas e melhorar a qualidade dos rendimentos das plantas [77].

A vermicompostagem é um processo que resulta da interação entre microrganismos presentes no solo com minhocas, promovendo a transformação de resíduos orgânicos num produto chamado vermicomposto. As minhocas são utilizadas neste processo, por serem excelentes escavadoras do solo, ajudando a aumentar a porosidade e a capacidade de retenção do solo [76]. O produto vermicomposto, muitas vezes, é utilizado como adubo orgânico, graças à quantidade de nutrientes fornecida, consequentemente, o vermicomposto melhora o solo, aumenta a produtividade de culturas e a capacidade de retenção de água [76]. Muitas das vezes, este processo é utilizado na agricultura biológica para reduzir a salinidade do solo, que é provocada pela aplicação excessiva de adubos inorgânicos [76]. Apesar deste processo ser benéfico para a qualidade do solo, a aplicação de vermicomposto pode originar emissões de óxido nitroso. O estudo de Zhang et al. (2023) demonstrou que os fatores como a temperatura do solo e a baixa relação entre carbono e azoto contribuem para o aumento dessas emissões [76], [79].

As tecnologias ajudam os agricultores a aplicar os adubos no local certo e minimizam desperdícios. As tecnologias podem ser, por exemplo, taxa variável guiada por GPS, sensoriamento remoto e sensores de humidade de solo [77].

A taxa variável guiada por GPS consiste na aplicação de quantidades variáveis de adubo ao longo do campo agrícola, prevenindo a aplicação excessiva em áreas férteis [77].

Equipamentos como drones, satélites e dispositivos portáteis equipados com sensores multiespetrais monitorizam a saúde das plantas e auxiliam na correção de deficiências nutricionais com precisão [77].

Os sensores de humidade do solo monitorizam os níveis de humidade de solo e ajudam a programar a rega de forma a minimizar o risco de lixiviação de nutrientes durante períodos de rega intensa [77].

Para além das novas tecnologias e de novas formulações de adubos, pode-se fazer uma gestão de utilização de adubos. Para gerir a utilização dos adubos deve-se ter em conta os 4R, *Right Source* (Fonte certa), *Right Rate* (Dose certa), *Right Time* (momento certo) e *Right Place* (Local certo). Estes 4 passos ajudam a otimizar a utilização dos nutrientes e minimizar desperdícios [80].

O *Right Source* consiste em escolher o tipo de adubo adequado às necessidades das plantas e às condições do solo [80].

O *Right Rate* consiste em aplicar quantidades corretas com base no estado nutricional do solo e das plantas [80].

O *Right Time* consiste em aplicar adubo na fase em que a planta mais necessita, garantindo maior absorção dos nutrientes [80].

O *Right Place* consiste em aplicar adubo próximo às raízes, para que estas consigam facilmente absorver os nutrientes [80].

Antes de aplicar adubo à planta, é fundamental analisar o solo, considerando vários fatores, como o pH, teor de matéria orgânica e outros fatores que influenciam a necessidade do adubo [80].

No entanto, muitos agricultores não realizam esses testes e acabam estimando valores nutricionais, consequentemente, levando ao excesso de fertilização e fertilização insuficiente [80].

Com base nos resultados da análise ao solo, definem-se os tipos e as quantidades de adubos a aplicar, elaboram-se cronogramas de aplicação que coincidam com os estágios de crescimento da cultura e, por fim, ajusta-se o plano, considerando resíduos da cultura anterior e metas de produtividade. Assim, garante-se uma fertilização equilibrada e ajustada às condições reais do campo [80].

### 3. FLUXOGRAMA DO PROCESSO

A Figura 10 representa o fluxograma do procedimento da análise dos adubos líquidos.

Para analisar os adubos líquidos é necessário fazer a pesagem, a filtração, colocar no equipamento auto analisador de fluxo contínuo segmentado e por fim realizar cartas de controlo para verificar a qualidade do produto. Para além de analisar o tipo de nutrientes que o adubo tem, é necessário medir o pH e a densidade.

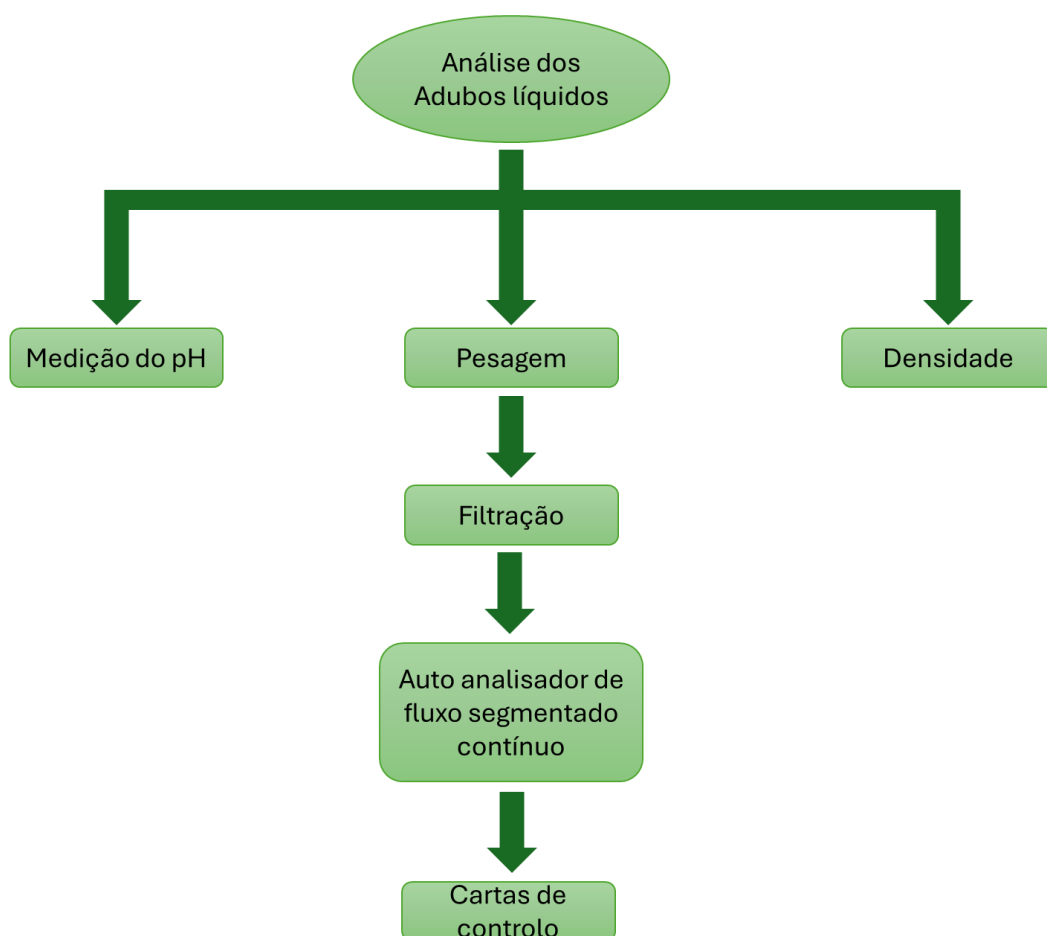


Figura 10- Fluxograma do procedimento da análise dos adubos líquidos.

A Figura 11 representa o fluxograma do procedimento de formulação de adubos líquidos (ensaio).

Para produzir um ensaio é necessário adicionar as matérias-primas, agitar, dissolver, homogeneizar, filtrar, pesar, filtrar novamente, colocar no equipamento Auto Analisador de

Fluxo Segmentado Contínuo, colocar no equipamento ICP (caso o adubo tenha micronutrientes) e por fim determinar a temperatura de cristalização.

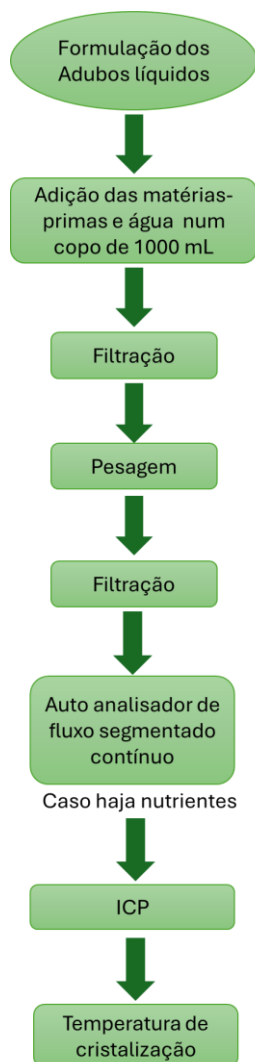


Figura 11- Fluxograma do procedimento dos ensaios.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e equipamentos

Neste trabalho laboratorial utilizou-se material de uso corrente de laboratório como balões volumétricos de 500 mL e de 100 mL, funis, garras, suporte, pipetas de Pasteur de plástico, pipetas volumétricas de vidro classe A ou AS, filtros de pregas, copos de 100 mL, fita indicador universal de pH e *erlenmeyers* de 250 mL. Os equipamentos utilizados neste trabalho foram o banho termostatzado Huber, a balança analítica *Mettler Toledo*, o Auto analisador de Fluxo Contínuo Segmentado SAN++, a placa de agitação *Selecta* e aquecimento, e o potenciômetro *Seven compact S220*.

### 4.2. Métodos

Neste trabalho, para analisar os adubos foram aplicados diversos métodos: o processo de fluxo contínuo segmentado, a medição do pH e a medição da densidade.

Para a formulação de adubos, foram utilizados os mesmos métodos, com o acréscimo da determinação da temperatura de cristalização.

#### **Preparação de adubo líquido para análise SKALAR**

Para realizar as análises dos adubos líquidos no equipamento *SKALAR* (Auto analisador de Fluxo Segmentado Contínuo), deve-se preparar a amostra [81], [82].

1. Pesar 5 g com aproximação a 0,01 g de amostra para um balão volumétrico de 500 mL.
2. Adicionar água desmineralizada ao balão volumétrico até à marca.
3. Agitar manualmente o balão volumétrico para homogeneização.
4. Filtrar a amostra utilizando um filtro de pregas seco isento de fosfatos, para um frasco, eliminando as primeiras porções de filtrado.
5. Após a filtração, a solução é introduzida no equipamento *SKALAR*.

Ao utilizar o equipamento *SKALAR*, deve-se verificar se as amostras necessitam de alguma diluição, de modo a garantir que os valores se enquadram na gama de medição do equipamento.

A Figura 12 representa o procedimento de preparação do adubo líquido para a análise de macronutrientes.

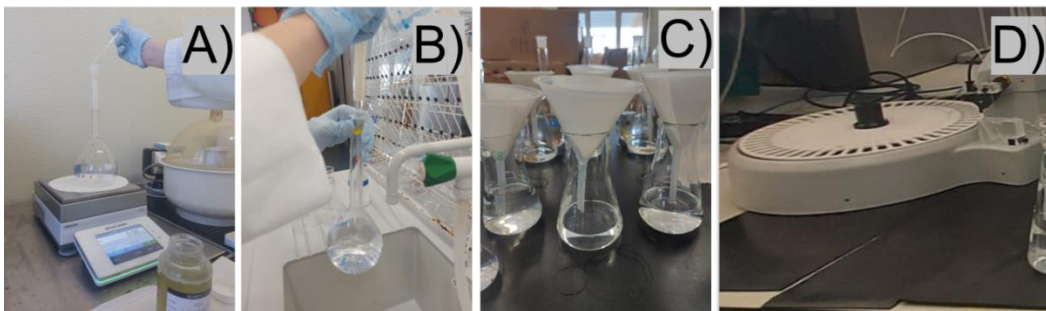


Figura 12- A) Pipetar amostra de adubo para um balão de 500 mL, B) Encher o balão volumétrico com água desmineralizada até ao traço, C) Filtração da solução, D) Após a filtração, coloca-se uma porção do filtrado no amostrador do Skalar.

#### Determinação da temperatura de cristalização em adubos líquidos [83]

1. Colocar 100 mL da amostra num *erlenmeyer* de 250 mL.
2. Colocar o *erlenmeyer* no suporte com garras de modo que a parte inferior do *erlenmeyer* e o seu conteúdo fique submerso no banho.
3. Colocar um termómetro dentro do *erlenmeyer* de modo a controlar a temperatura do líquido.
4. Controlar a temperatura do líquido com o termómetro que está dentro do *erlenmeyer*. Quando o líquido atingir a temperatura seleccionada e se não tiver cristalizado deverá seleccionar-se uma temperatura mais baixa seguindo o mesmo procedimento.
5. A temperatura inicial é de 15°C perfazendo depois pequenos decréscimos até -2°C.
6. Quando se verificarem os primeiros cristais no fundo do *erlenmeyer* deverá agitar-se o líquido e tomar nota da temperatura usando o termómetro somente mergulhado no líquido sem tocar nas paredes interiores do *erlenmeyer*.

A Figura 13 representa o procedimento da determinação da temperatura de cristalização.

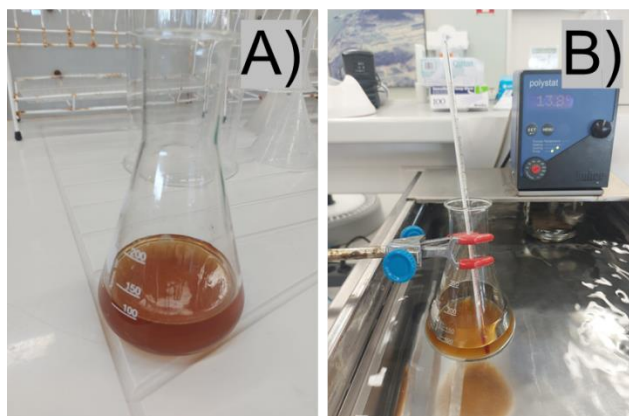


Figura 13- A) Colocar 100 mL da amostra num *erlenmeyer*, B) Colocar o *erlenmeyer* no banho termostatzado.

### Formulação de ensaios

Para a produção de ensaio é necessário [81], [82], [83]:

1. Adição de matérias-primas com agitação entre cada adição para a solubilização e homogeneização.
2. Filtração da solução preparada.
3. Em produtos específicos, pode ser necessário adicionar matéria-prima de zinco, posteriormente realiza-se o mesmo processo que foi mencionado na “**Preparação de adubo líquido para análise SKALAR**”.
4. Após “**Preparação de adubo líquido para análise SKALAR**”, a solução é submetida no equipamento ICP para analisar a quantidade de micronutrientes (zinco).

Para além da análise de macronutrientes e micronutrientes, também se determina a temperatura de cristalização.

A Figura 14 representa o procedimento de preparação de um ensaio.

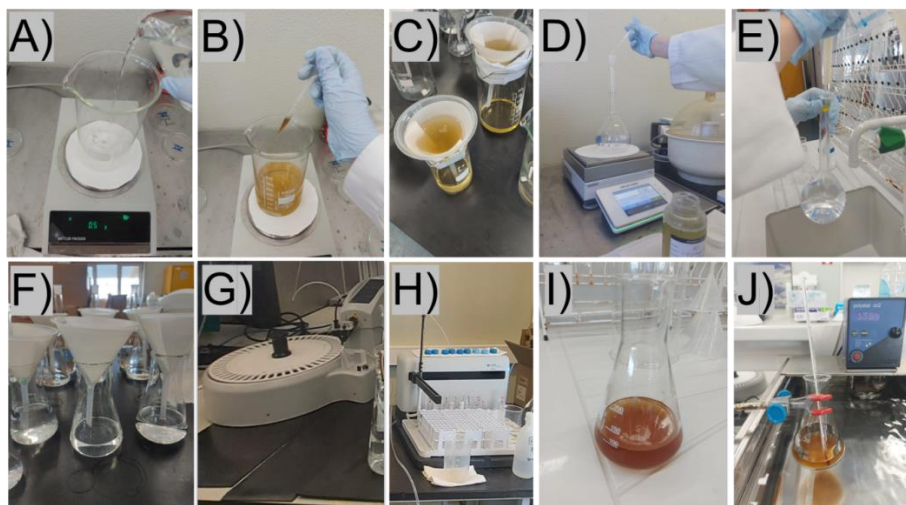


Figura 14- A) Pesar a quantidade água necessária, B) Pesar a quantidade de matéria-prima necessária, C) Filtrar a solução, D) Pipetar amostra de adubo para um balão de 500 mL, E) Encher o balão volumétrico com água destilada até ao traço, F) Filtração da solução, G) Após a filtração, coloca-se o filtrado no amostrador do SKALAR, H) Após a análise no SKALAR, analisa-se no ICP caso a solução tenha micronutrientes, I) Colocar 100 mL de amostra num balão *erlenmeyer*, J) Colocar o balão *erlenmeyer* no banho termostatzado.

### Determinação do pH em adubos líquidos

A medição do valor de pH é feita primeiramente de forma indicativa utilizando papel indicador de pH. Caso o valor seja indicativo de pH 1, considera-se o valor de  $\text{pH} \leq 1$  [84]. Se o valor indicado for superior a pH 1, a leitura será efetuada no potenciômetro sobre uma porção da solução de adubo líquido a analisar [84].

Para determinar o pH em adubos líquidos

1. Lavar o eletrodo com água desmineralizada e secá-lo cuidadosamente com papel absorvente, para não danificar a célula [84].
2. Mergulhar o eletrodo na solução a analisar e esperar que a medição estabilize.
3. Registrar o valor medido [84].
4. Terminado o ensaio, lavar novamente o eletrodo e mergulhá-lo numa solução de KCl 3 mol/L [84].

A Figura 15 representa as duas formas de medição do pH.

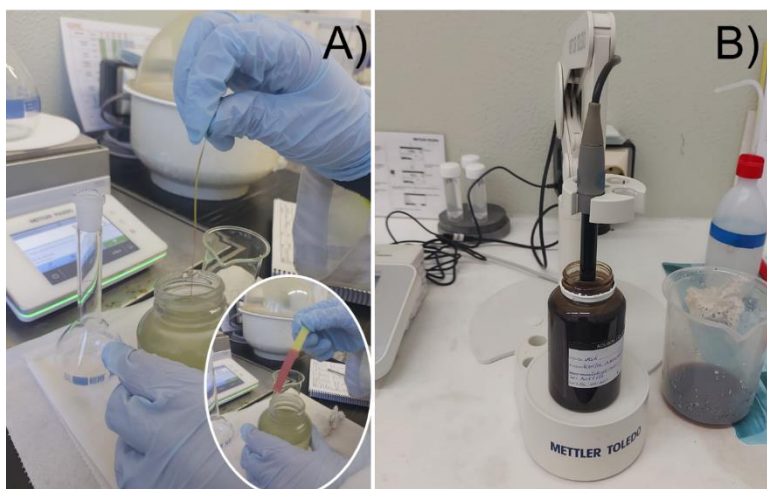


Figura 15- A) Medição do pH a partir de uma fita de pH. B) Medição do pH a partir do potenciômetro.

### Determinação da densidade em adubos líquidos

A densidade, designada também por massa volúmica, é definida pela massa (g) sobre o volume (cm<sup>3</sup>, capacidade do balão volumétrico) [85].

A equação 1 representa a fórmula da densidade [85].

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (Equação 1) [85].}$$

Procedimento da determinação da densidade em adubos líquidos:

1. Colocar um balão volumétrico de 100 mL na balança.
2. Tarar a balança com o balão volumétrico.
3. Adicionar o adubo líquido ao balão volumétrico, perfazendo o mesmo com acerto do menisco à marca.
4. Registrar a massa pesada indicada no visor da balança.
5. Para se obter a massa volúmica, divide-se este valor por 100.

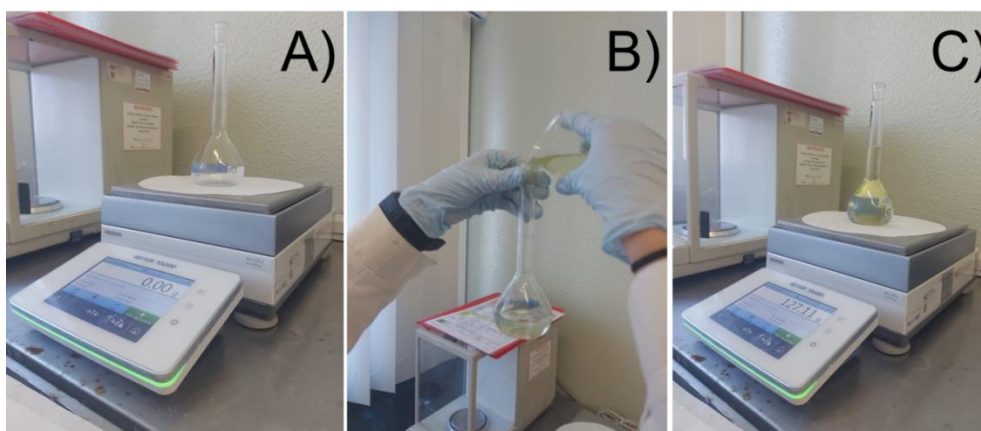


Figura 16- A) Colocar um balão de 100 mL na balança e tarar, B) Encher o adubo até ao traço no balão de 100 mL, C) Pesar o balão de 100 mL.

#### 4.2.1. Processo de fluxo contínuo segmentado

O processo de fluxo segmentado é realizado a partir do equipamento denominado Auto Analisador de Fluxo Contínuo Segmentado (*SKALAR*). O principal objetivo deste equipamento é analisar, em simultâneo, cinco parâmetros em soluções azotadas ou adubos líquidos (NPK- azotos, fósforo e potássio) e mais um parâmetro por cálculo, o total de azoto [86].

A Figura 17 representa o equipamento *SKALAR*.



Figura 17- Equipamento *SKALAR*.

A Figura 18 representa um esquema do funcionamento do auto analisador.

As amostras são introduzidas em simultâneo num canal com solução transportadora e reagentes, sendo detetadas por um sistema que produz sinais contínuos [87].

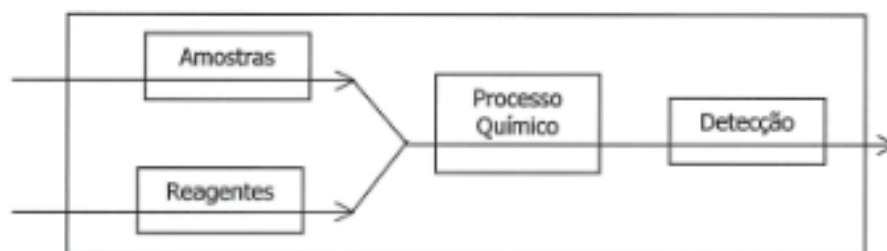


Figura 18- Esquema do funcionamento do Auto analisador [81].

O método de fluxo contínuo segmentado usa bolhas de ar para separar amostras formando um fluxo Bolus, evitando contaminação entre amostras [87], [88].

A Figura 19 representa o funcionamento da amostra com as bolhas.

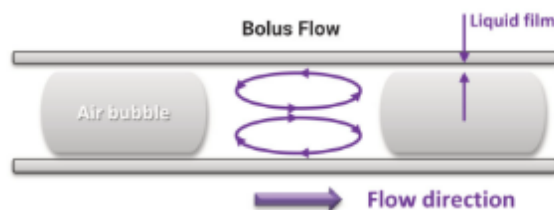


Figura 19- Funcionamento da amostra com as bolhas [88].

Para a determinação do azoto ureico, a amostra é diluída numa solução de cloreto de sódio, na presença de um reagente de coloração e é dialisada [86]. De seguida, é adicionado um reagente ácido catalisador [86]. A solução obtida é aquecida a 90 °C, temperatura à qual se forma um composto entre a ureia e o *diacetylmonoxim* [86]. A presença da *thiosemicarbazide* intensifica a coloração, sendo a absorbância medida a 520 nm [86].

A determinação do azoto amoniacal baseia-se na reação de *Berthelot* modificada. A amónia, depois de ser clorada, reage com salicilato de sódio, originando 5-aminosalicilato [86]. Este, por oxidação, origina um complexo de cor verde, cuja absorbância é medida a 660 nm [86].

Para a determinação do azoto nítrico, o método baseia-se na redução da hidrazina [86]. O Nitrato é reduzido a Nitrito pelo Sulfato de Hidrazina, sendo de seguida detetado por fotometria, formando-se um complexo corado com a Sulfanilamida, na presença do indicador, cuja intensidade de cor é medida aos 540 nm [86].

No caso do azoto total, este é calculado pela soma dos azotos, ureico, amoniacal e nítrico.

O método para determinar o Fosfato baseia-se na reação seguinte: a amostra é misturada com uma solução de Molibdato de Amónio produzindo o Ácido Molibdofosfórico [86]. O composto produzido reage com o Metavanadato de Amónio, originando o Ácido Vanadomolibdofosfórico de coloração amarela, cuja intensidade é medida a 420 nm [86].

No método do potássio, a amostra é diluída com água desmineralizada e Brij35 (detergente não-iónico utilizado para equipamentos de análise), sendo posteriormente aspirada para dentro da câmara de vaporização do fotómetro [86], [89]. Nessa câmara, a amostra é vaporizada e misturada com gás propano e ar, sendo posteriormente aspirada para um queimador, onde os iões metálicos da amostra são excitados pela chama. O potássio é então determinado com base na radiação emitida pela chama, sendo a emissão medida a um comprimento de onda de 776 nm [86].

Vantagens do Equipamento do processo:

- ✓ É versátil porque as análises são controladas por um computador [86].
- ✓ É automatizado, o analista só intervém na preparação das soluções e amostra para carregar no equipamento e no final para tratar os resultados [86].
- ✓ Funciona de forma rápida [86].
- ✓ Eficiente [86].
- ✓ Económico, menor custo [86].
- ✓ Analisa-se uma grande variedade de amostras ao mesmo tempo [86].
- ✓ Baixo consumo de reagentes [86].

#### 4.2.1.1 Fotometria

A fotometria de chama de emissão é uma técnica analítica que é feita através de um fotômetro que utiliza a chama tanto para otimizar a solução como para excitar os átomos a estados de energia mais elevados, determinando a concentração dos metais, como o sódio, o potássio, o cálcio e o lítio. Os átomos excitados, ao regressarem ao seu estado fundamental, emitem radiação em comprimentos de onda de cada elemento [90], [91].

A intensidade da risca espectral de um determinado elemento ( $I$ ), a um comprimento de onda e para uma temperatura de chama ( $K$ ), é diretamente proporcional à concentração do elemento na solução aspirada ( $C_S$ ), como se indica na equação 2 [90].

$$I = KC_S \text{ (Equação 2) [90]}$$

Ao realizar esta técnica aplica-se a lei de *Lambert-Beer*. A lei de *Lambert-Beer* consiste na relação entre a absorção da luz de uma substância e as suas propriedades físico-químicas, servindo como fundamento para a determinação da concentração de uma solução absorvente [92]. Esta também estabelece que a absorção da luz, ao atravessar um meio absorvente, é diretamente proporcional à concentração da substância absorvente [92].

A Equação 3 expressa a informação anterior [92].

$$A = \varepsilon lc \text{ (Equação 3) [92]}$$

A define a absorbância,  $\varepsilon$  é a absortividade molar ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  é a concentração do absorvente ( $\text{molL}^{-1}$ ) e  $l$  é o percurso ótico (cm) [92].

Podemos aferir que quanto maior for a concentração do absorvente ou o comprimento do percurso ótico, maior será a absorbância [92].

O fotômetro é constituído por um atomizador, uma fonte de chama, um monocromador, um detetor e um processador de sinal [93].

A fonte de calor fornece calor à amostra para excitar os átomos. A chama pode ser de gás natural ou de propano [93].

O atomizador tem como função introduzir a solução da amostra na chama de forma controlada, normalmente através de um nebulizador [93].

O monocromador é um componente ótico que isola um comprimento de onda específico da luz emitida pela amostra, eliminando interferências provenientes da radiação de fundo indesejada e assegurando maior precisão nas medições [93].

O detetor recebe a radiação correspondente ao comprimento de onda selecionado e converte-a num sinal elétrico [93].

O processador de sinal interpreta e amplifica o sinal elétrico produzido pelo detetor, assim realizando a análise quantitativa [93].

#### 4.2.1.2 Funcionamento do fotômetro

A solução de amostra é aspirada para a câmara de nebulização onde é nebulizada formando um aerossol fino que favorece uma atomização eficiente na chama [93]. Quando a amostra é introduzida na chama, o solvente evapora e os elementos dissolvidos são convertidos em átomos livres [93].

Os átomos ou iões excitados na chama emitem radiação luminosa com comprimentos de onda específicos, que são característicos de cada elemento presente na amostra [93]. Posteriormente passa para o monocromador, onde este seleciona e transmite o comprimento de onda correspondente à amostra, bloqueando a radiação indesejada proveniente de outros comprimentos de onda. De seguida, o detetor capta a radiação no comprimento de onda selecionado e converte-a num sinal elétrico, que depois é processado e quantificado, sendo a sua intensidade diretamente proporcional à concentração do elemento presente na amostra [93]. Por fim, o sinal obtido é comparado com curvas de calibração ou padrões de referência, permitindo determinar a concentração do elemento na solução da amostra [93].

#### 4.2.2. Método de espectrometria de emissão com plasma induzido

A sigla ICP-OES significa *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ou seja, método de espectrometria de emissão com plasma induzido. O ICP-OES é uma técnica que analisa macronutrientes primários e secundários, micronutrientes e metais pesados. O ICP-OES consiste na excitação dos átomos ou iões livres no estado gasoso, que ocorre devido à elevada energia do plasma, transferindo os átomos ou iões para estados excitados com maior energia. Quando os átomos excitados voltam ao estado fundamental, emitem radiação eletromagnética em diferentes tipos de comprimento de onda, possibilitando a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra. A excitação dos átomos acontece devido às mudanças de níveis de energia dos eletrões periféricos, o que implica a necessidade de converter previamente uma amostra líquida ou sólida em vapor atómico, otimizando a amostra [94], [95].

A análise de ICP-OES é feita num espectrómetro que é composto por um nebulizador, uma bomba peristáltica, uma câmara de nebulização, uma tocha, um injetor, um gerador de radiofrequência, um detetor-PMT (*Photomultiplier tube* (tubo fotomultiplicador)), um computador, um amostrador e um microprocessador, que é responsável por controlar e gerir todo o processo de emissão atómica [96].

O plasma utilizado para o ICP-OES é de árgon e pode atingir temperaturas até 10000 K. O plasma indutivo é gerado por uma fonte de radiofrequência que induz campos eletromagnéticos numa espiral de cobre à volta da tocha de quartzo, por onde flui o árgon [94], [95].

O equipamento deve estar numa sala fechada e isolada, mantida a uma temperatura de 20°C por efeito de um aparelho de ar condicionado [94], [95].

A Figura 20 representa o equipamento ICP-OES.

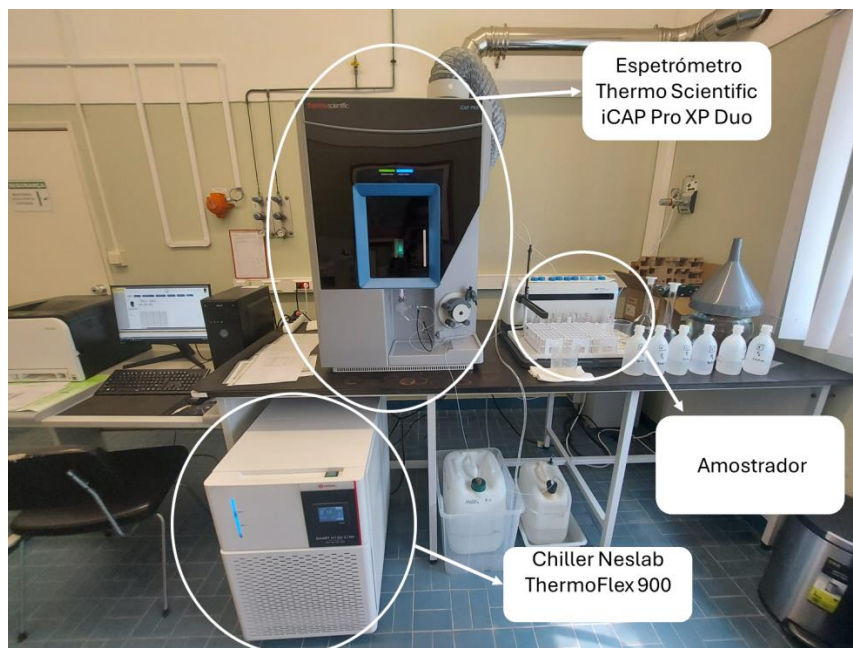


Figura 20- Equipamento ICP-OES.

#### 4.2.2.1 Funcionamento

A amostra é introduzida no plasma na forma de aerossol. Esse aerossol é conduzido até à zona aquecida, onde passa rapidamente por um processo chamado dessolvatação. O processo de dessolvatação consiste na remoção do solvente que compõe a amostra líquida [94], [95].

Posteriormente, as espécies químicas presentes na amostra são volatilizadas até atingirem o nível molecular. Após serem volatilizadas, estas são dissociadas em átomos, dos quais uma parte é ionizada. O vapor atômico produzido durante o processo de atomização é composto maioritariamente por átomos gasosos no seu estado fundamental de energia [94], [95]. Enquanto isso, parte dos átomos é excitada ou ionizada, dando origem a uma mistura gasosa com átomos ou iões em vários estados de energia. A emissão gerada pelo retorno dos átomos e iões ao estado fundamental, é medida na cauda do plasma utilizando um espectrómetro ótico. Dessa forma, o espectro de emissão de um determinado elemento é composto por um conjunto de linhas espectrais, cada uma correspondente a transições entre níveis de energia eletrónica. Cada linha apresenta uma energia bem definida, que se caracteriza pelo seu comprimento de onda. A temperatura do plasma, enquanto fonte atomizadora, influencia de forma decisiva a proporção de átomos nos estados fundamentais e de excitação [94], [95]. Essa relação pode ser expressa quantitativamente por meio da equação de *Boltzmann*. Na fase de atomização, a população de átomos em estado excitado corresponde a uma fração muito reduzida em relação ao número de átomos no estado fundamental [94], [95].

A relação  $I=Kc$  é também utilizada nesta técnica [94].

## 5. CONTROLO DE QUALIDADE

O laboratório químico tem como objetivo alcançar resultados analíticos com qualidade adequada à sua finalidade [97].

A avaliação dos métodos consiste num conjunto de testes realizados de modo a garantir que o método analítico utilizado é adequado [98]. Os métodos analíticos têm de ser claros e precisos [98]. Para se efetuar esta avaliação são usados diversos conceitos, como a exatidão, a precisão e a incerteza [97], [98].

A incerteza consiste num intervalo de valores dentro do qual se espera que se encontre o valor real de uma grandeza, considerando todas as fontes de erro e incerteza. A incerteza representa a margem de erro associada a uma medição. A incerteza ocorre devido à má calibração dos equipamentos, erro humano e as limitações de um instrumento de medição [99], [100].

Existem 2 tipos de incerteza, a incerteza aleatória e a incerteza sistemática. A incerteza aleatória consiste em desvios que acontecem devido à variabilidade inerente do processo de medição, como as variações de temperatura e variações de pressão. A incerteza sistemática refere-se aos erros de medição ou à utilização do equipamento, como por exemplo erros de calibração [100].

A incerteza é importante para o controlo de qualidade para garantir qualidade nos processos e fiabilidade das medições realizadas para não comprometer os resultados. Como por exemplo, verificar se um equipamento ou instrumento de medição está dentro das normas previstas ou se um produto cumpre com as especificações estabelecidas. O resultado de uma medição é comparado com os valores estabelecidos nas normas e requisitos de qualidade [99].

A precisão consiste na aproximação de valores medidos por valores de medições repetidas no mesmo ensaio ou ensaios semelhantes [101]. A precisão é expressa por desvio padrão ou desvio padrão relativo [101]. Em estudos de validação conduzidos em laboratório único, avaliam-se dois tipos de precisão, a precisão de repetibilidade e a precisão de reprodutibilidade [98]. A precisão de repetibilidade expressa a variabilidade presente em várias medições de uma amostra, mas nas mesmas condições (mesmo laboratório, mesmo analista, mesmo equipamento, mas num curto intervalo de tempo), com valor esperado igual a zero. A precisão de reprodutibilidade é executada quando uma amostra é analisada em diferentes condições (diferente operador, diferente laboratório, diferente equipamento e ao longo de um espaço de tempo) [98], [102], [103]. Os valores de precisão devem ser precisos às condições prováveis dos ensaios. As condições no laboratório influenciam os valores de precisão, como por exemplo os diversos tipos de lotes de reagentes, a maneira como o analista realiza o trabalho e as condições dos equipamentos [101].

A exatidão consiste na aproximação entre o valor medido e o valor real. Esta aplica-se a um conjunto de dados, que representam a combinação entre a justeza (erros sistemáticos) e a precisão (erros aleatórios) [104]. A exatidão é quando o resultado obtido está próximo ao valor real [105].

Estes dois conceitos, a exatidão e a precisão são essenciais na utilização de equipamentos de laboratório, pois influenciam diretamente a qualidade e a fiabilidade dos resultados obtidos [106].

O controlo de qualidade consiste na identificação, monitorização e correção de defeitos ou desvios de produtos ou serviços. O controlo de qualidade tem como objetivo assegurar e cumprir com os padrões de qualidade estabelecidos e pedidos dos clientes. Para assegurar e cumprir com os requisitos é necessário realizar inspeções regulares, testes e a monitorização de produção [107].

Existem dois tipos de controlo de qualidade. O controlo de qualidade externo e o controlo de qualidade interno [97]. O controlo de qualidade externo é feito pelo laboratório, mas requer intervenção de elementos externos ao mesmo, como por exemplo o uso de materiais de referência certificados (MRC) e a participação em ensaios de comparação interlaboratorial (ECI). O controlo de qualidade interno é efetuado pelo laboratório, como por exemplo os materiais de referência internos (MRI), as técnicas complementares de controlo de qualidade de resultados, tratamento estatístico de dados (exemplo, cartas de controlo) e curvas de calibração, [97], [104], [108]. Ambos visam verificar a exatidão dos resultados obtidos [97].

No ano 1924, *Walter A. Shewhart* criou as cartas de controlo, com o objetivo de controlar e reduzir a variabilidade dos processos de produção [109]. A utilização das cartas de controlo tem como objetivo ajudar a detetar problemas que possam representar um desvio dos parâmetros em relação ao valor desejado que pode originar uma diminuição da qualidade do produto [109].

A carta de controlo consiste num gráfico com um conjunto de dados de variáveis que apresenta resultados estatísticos [110]. O gráfico de controlo implica a recolha de pelo menos 25 dados de subconjuntos racionais, as amostras (valor de  $y$ ) entre intervalos, que podem ser datas, horas ou quantidades (valor de  $x$ ) [110], [111]. Posteriormente, a partir dos dados são calculadas a média, o intervalo ( $R$ ) e o desvio padrão ( $s$ ). O gráfico de controlo é composto por uma linha central (LC, *Central Line* (CL)) e duas linhas-limite determinadas estaticamente, a linha LSC (Limite Superior de Controlo, *Upper Control Limit* ( $U_{CL}$ )) e a linha  $L_{CL}$  (Limite Inferior de Controlo, *Lower Control Limit* ( $L_{CL}$ )). A linha central consiste no valor médio das amostras analisadas [110].

A Figura 21 representa um exemplo de gráfico de controle (carta de controle).

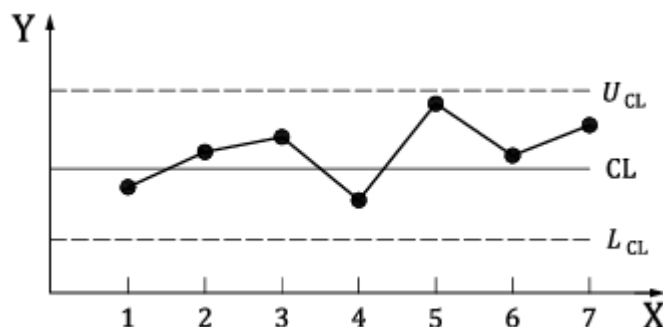


Figura 21- Carta de controle [110].

Os limites de controle superior e inferior são postos a uma distância de três vezes o desvio padrão. Os limites, se estiverem próximos da linha central, originam investigações desnecessárias para problemas inexistentes. Se as linhas estiverem afastadas existe uma grande probabilidade de haver risco de não detetar problemas no processo quando estes realmente existem [110], [109].

Após o cálculo da média e do desvio padrão calcula-se a LC (CL), o LSC ( $U_{CL}$ ) e o LIC ( $L_{CL}$ ) e de seguida faz-se o traçado da linha central e das linhas de controle [110].

A Equação 4 representa o cálculo da Linha Central:

$$LC (CL) = média(Equação 4) [111]$$

A Equação 5 representa a fórmula do cálculo do Limite Superior de Controle:

$$LSC (U_{CL}) = média + 3 \times desvio - padrão(Equação 5) [111]$$

A Equação 6 representa a fórmula do cálculo do Limite Inferior de Controle:

$$LIC (L_{CL}) = média - 3 \times desvio - padrão (Equação 6) [111]$$

Após o traçado das linhas, deve-se verificar se a média, o desvio-padrão ou algum valor se encontra fora do limite superior/inferior ou se existem tendências, e identificar a sua causa. Após a identificação da sua causa, estes devem ser excluídos. De seguida, deve-se calcular novamente a linha central e os limites de controle, de seguida analisar novamente o gráfico e verificar se o desvio-padrão, a média ou algum ponto estão fora de acordo com os limites que foram recalculados. Caso estejam fora, realizar o mesmo processo, se não, considera-se que a variabilidade do processo está estável [110].

As cartas de controle são constituídas por áreas delimitadas pelas linhas de controle e a linha central. Essas são compostas por 3 zonas,  $3\sigma$ ,  $2\sigma$  e  $1\sigma$ . Os dados que são distribuídos nestas zonas demonstram o estado do seu processo [111].

A Figura 22 representa as zonas das cartas de controlo.

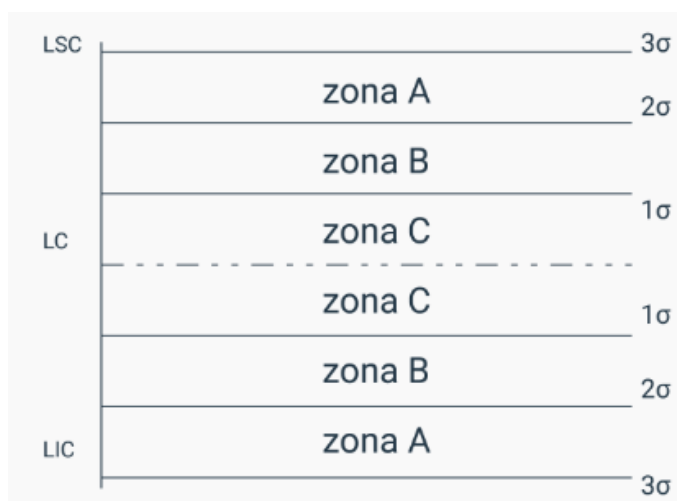


Figura 22- Zonas das cartas de controlo [111].

Como mencionado anteriormente, a carta de controlo tem como objetivo controlar o processo, identificando algum padrão não natural (ponto que esteja fora dos limites de controlo) e encontrar as suas causas. Para se conseguir identificar um padrão natural, deve-se ter em conta as suas características [110].

A Tabela 10 indica as características do padrão natural de uma carta de controlo.

Tabela 10- Características do padrão natural da carta de controlo

| <b>Características do padrão natural</b>                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| A maioria dos pontos encontra-se próxima da linha central [110].                             |
| Haverá alguns pontos afastados da linha central, mas próximos dos limites de controlo [110]. |
| Nenhum ponto pode ultrapassar os limites [110].                                              |

Para identificar padrões não naturais, aplica-se a norma SO 7870-2:2023 [110]. Algumas regras referidas na norma são:

Regra nº 1: Qualquer ponto que esteja fora dos limites – amostras fora dos limites de controlo [110], [111].

A Figura 23 representa um exemplo de carta de controlo que tem um ponto fora dos limites de controlo.

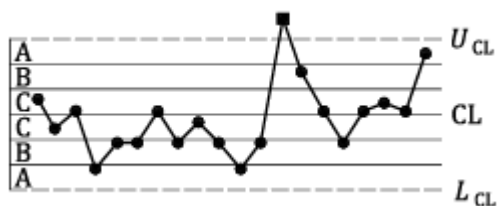


Figura 23- Carta de controlo que representa um ponto fora dos limites de controlo [110].

Regra nº2: se existirem 7 pontos ou mais pontos consecutivos de um dos lados da linha central (LC)- Indicação de um problema prolongado [110], [111].

A Figura 24 representa um exemplo de uma carta de controlo que tem pelo menos 7 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central.

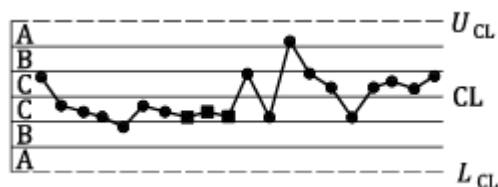


Figura 24- Carta de controlo que representa 7 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central [110].

Regra nº3: se existirem 7 ou mais pontos consecutivos, no sentido ascendente ou descendente – Existência de tendências [110], [111].

A Figura 25 representa um exemplo de carta de controlo que tem 7 ou mais pontos consecutivos, no sentido ascendente ou descendente.

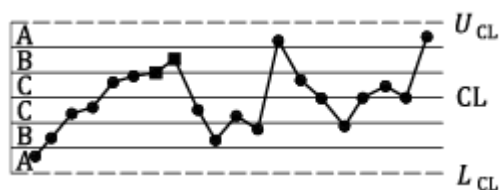


Figura 25- Carta de controlo que representa 7 ou mais pontos consecutivos, no sentido ascendente ou descendente [110].

Regra nº4: Se não existir um padrão definido– demasiada oscilação [110], [111].

A Figura 26 representa um exemplo de carta de controlo, caso não haja um padrão definido.

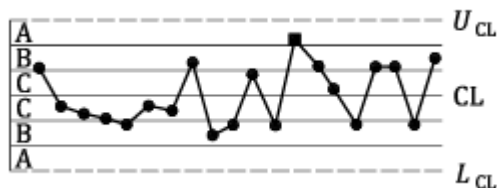


Figura 26- Carta de controlo que representa um exemplo em que não há um padrão definido [110].

A calibração consiste na verificação e melhoria da precisão dos equipamentos e instrumentos de medição. É um processo fundamental para assegurar que os equipamentos ou instrumentos de medição emitem resultados fiáveis e em conformidade com as normas, contribuindo para a melhoria da qualidade dos produtos e a sua segurança. A calibração é realizada através de um conjunto de procedimentos que permitem detetar e corrigir erros dos equipamentos, com base na comparação com padrões de referência [112].

Existem dois tipos de calibração, a calibração instrumental e a calibração analítica [104].

A calibração instrumental é feita a partir de instrumentos de medição, como a balança analítica [104]. As balanças devem ser calibradas periodicamente de acordo com as condições da sua utilização. Sempre que possível, a calibração deve ser realizada no local onde a balança se encontra (numa bancada adequada), para evitar o risco de avarias e minimizar erros da balança [104].

A calibração analítica é feita em equipamentos de análises químicas com métodos de curvas de calibração e padrões químicos [104]. Este tipo de calibração faz-se com ajuda de programas de controlo de qualidade. Este tipo de calibração deve ser feito periodicamente juntamente com a análise das amostras [104]. O equipamento de análise química tem um protocolo de utilização e funcionamento do equipamento. As mudanças de reagente podem destabilizar o equipamento [104].

Em relação às curvas de calibração, devem ter periodicidade definida de acordo com os critérios de aceitação [104]. Os reagentes devem cumprir com as condições de armazenamento e de manuseamento de acordo com a data da sua abertura e da sua validade. Estes devem ter grau de pureza e estabilidade de acordo com o que é exigido. Após a produção dos reagentes, onde eles se encontram, devem estar identificados e com a data de validade [97], [104], [113].

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho foi feita uma análise de controlo dos adubos *Profertil* e 12-3-5 NA a partir de cartas de controlo.

A Figura 27 representa a carta de controlo do adubo *Profertil* a partir do dia 10 de janeiro de 2025 até ao dia 17 de junho de 2025. De acordo com o Diário da República de 21 de julho de 2022, este adubo deve ter um teor mínimo de potássio de 1,5% e um teor máximo de potássio de 15% [114]. Verifica-se que a carta de controlo do adubo *Profertil* está em conformidade com os limites das cartas de controlo.

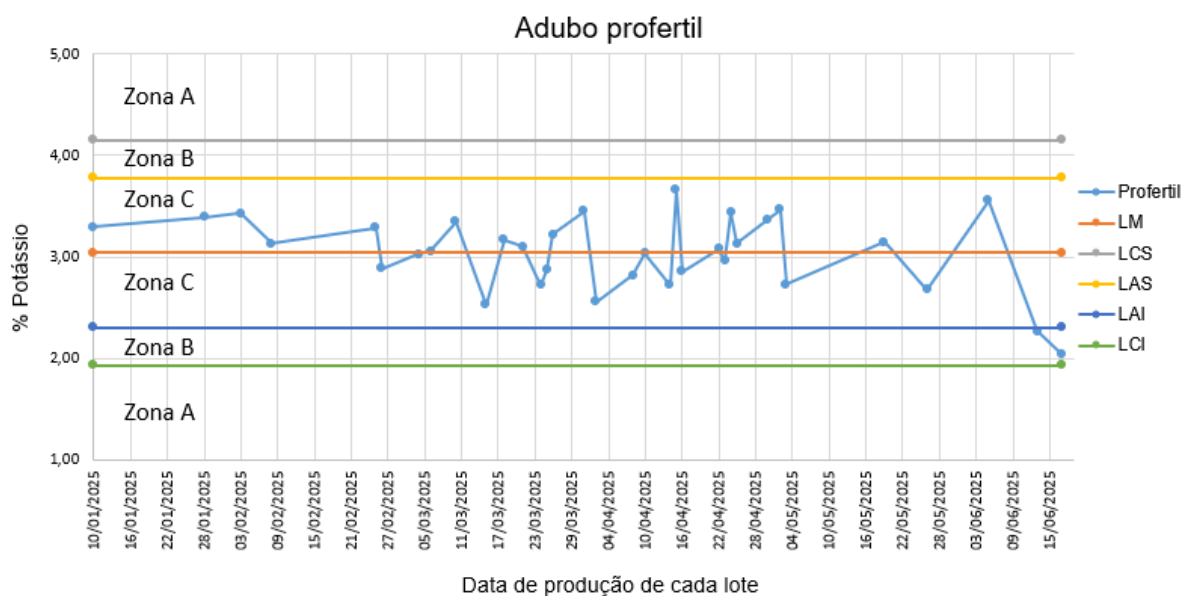


Figura 27- Carta de controlo da composição do potássio dos adubos *Profertil*.

A Figura 28 representa a carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do azoto amoniacal a partir do dia 14 de abril de 2025 até ao dia 18 de junho de 2025.

De acordo com o regulamento (UE) 2019/1009, os adubos minerais devem ter o mínimo de 1,5% de azoto amoniacal [28]. A ficha de especificação do produto indica um valor objetivo de 6% de azoto amoniacal. Adicionando a tolerância de  $\pm 1,9\%$ , o azoto amoniacal pode variar entre 4,1% até 7,9% [19], [28]. Observa-se que na carta de controlo do azoto amoniacal existem 11 pontos (lotes) consecutivos na zona C, ou seja, está de acordo com a 2ª regra da norma ISO 7870-2:2023, esta situação pode indicar um problema sistemático. É necessário averiguar a origem desta situação, podendo apontar para, por exemplo, forma de

produção, qualidade de matérias-primas, erros de operador, anomalia em equipamentos. [110].

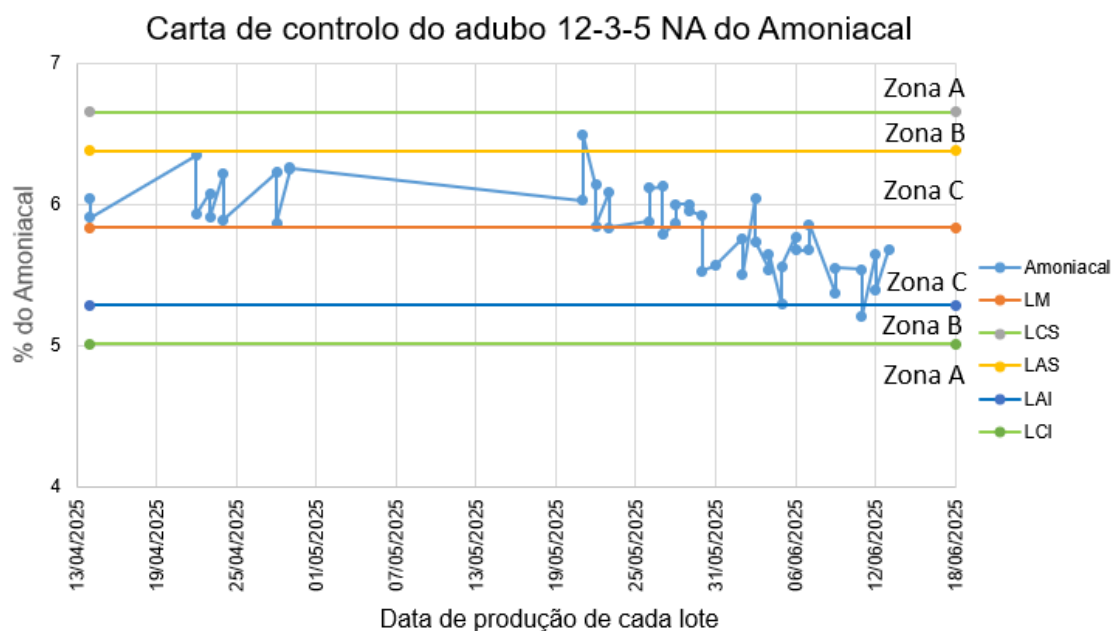


Figura 28- Carta de controlo do azoto amoniacal do adubo 12-3-5 NA.

A Figura 29 representa a carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do azoto nítrico.

De acordo com o regulamento (UE) 2019/1009, os adubos minerais devem ter no mínimo 1,5% de azoto nítrico [28]. A ficha de especificação do produto indica um valor objetivo de 6% de azoto nítrico. Adicionando a tolerância de  $\pm 1,9\%$ , o azoto nítrico pode variar entre 4,1% e 7,9% [19], [28]. Verifica-se que a carta de controlo do azoto nítrico tem um ponto (lote) fora de controlo, que corresponde à 1ª regra da norma ISO 7870-2:2023. Observa-se também que a carta de controlo do azoto nítrico tem 7 pontos (lotes) consecutivos no sentido ascendente, ou seja, está em conformidade com a regra 3 da norma ISO 7870-2:2023, o que indica que existiu uma tendência de subida o que culminou num ponto fora dos limites de controlo. É sempre necessário averiguar o processo produtivo de modo a identificar as causas desta tendência. Avaliar procedimentos, equipamentos, erros humanos, matérias-primas. [110].

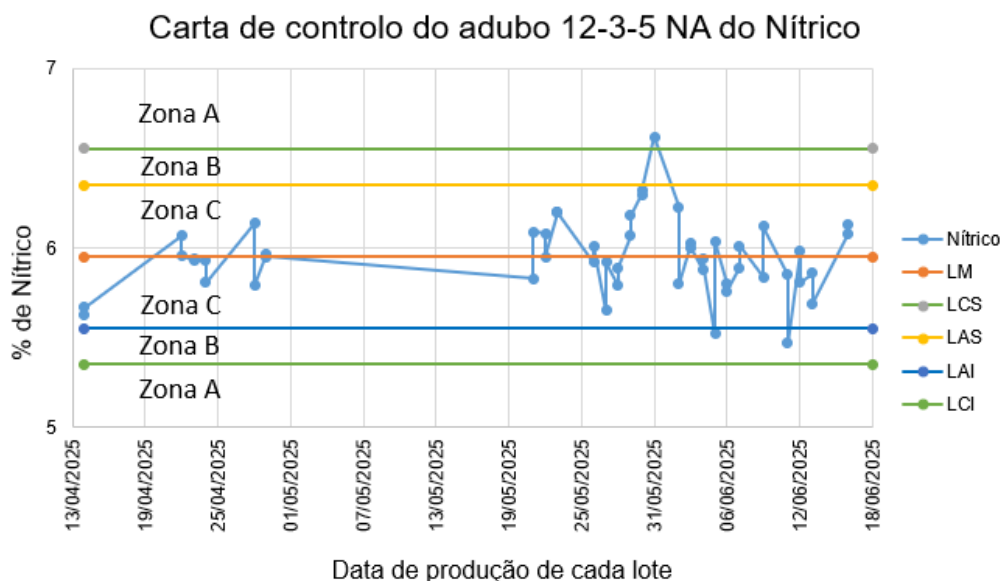


Figura 29- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do azoto Nítrico.

A Figura 30 representa a carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do Azoto Total.

De acordo com o regulamento (UE) 2019/1009, os adubos minerais devem ter no mínimo 1,5% de azoto total [28]. A ficha de especificação do adubo indica que este tem 12% de azoto total, com a inclusão da tolerância de  $\pm 1,9\%$ , o azoto total pode variar entre 10,1% e 13,9% [19], [28]. Observa-se que a carta de controlo do azoto total tem 7 pontos (lotes) consecutivos na zona C, ou seja, está em conformidade com a regra 2 da norma ISO 7870-2:2023, o que indica que pode haver um problema que se estende no tempo. É necessário avaliar o processo de modo que seja identificada a causa para esta alteração. Análise a procedimentos, equipamentos, métodos de trabalho e matérias-primas [110].

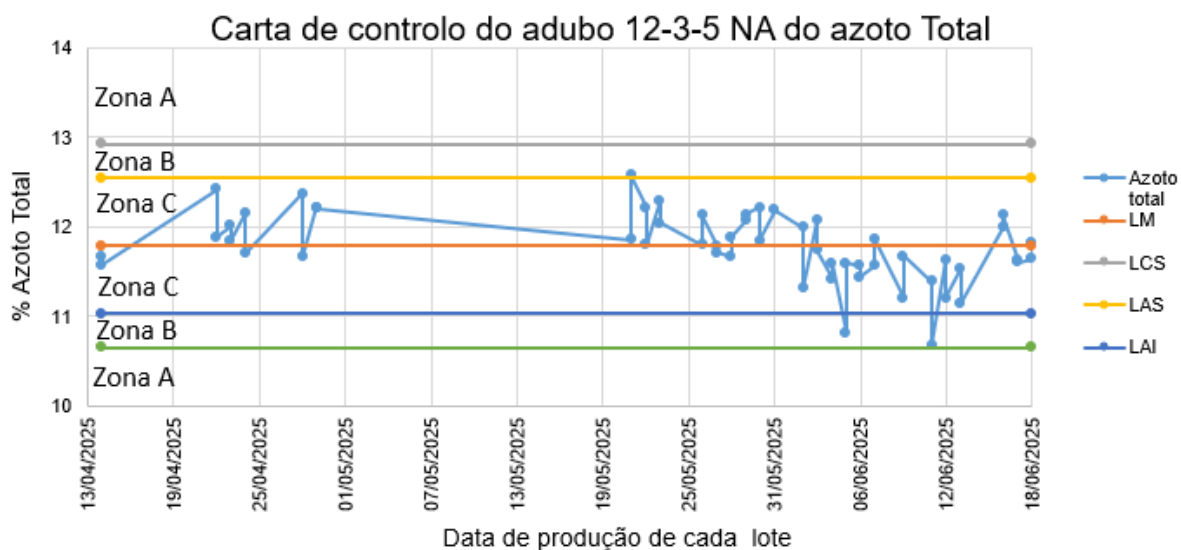


Figura 30- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do Azoto Total.

A Figura 31 representa a carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do fósforo.

De acordo com o regulamento (UE) 2019/1009, os adubos minerais devem ter no mínimo 1,5% de fósforo [28]. A ficha de especificação do produto indica 3% de fósforo. Ao se incluir a tolerância de  $\pm 1,9\%$ , o fósforo pode variar entre 1,5% e 4,9% [19], [28]. Observa-se que os valores do fósforo estão dentro do regulamento mencionado anteriormente. Observa-se que existem 11 pontos consecutivos na zona C, ou seja, está em conformidade com a regra 2 da norma ISO 7870-2:2023, o que significa que há um problema prolongado. O problema pode ser devido à existência de problemas nos equipamentos, o modo de produção, matérias-primas ou erros de operador [110]. Verifica-se que existem 2 lotes fora dos limites de controlo, que corresponde à 1ª regra da norma ISO 7870-2:2023. Para evitar que haja outro lote fora dos limites de controlo, deve-se investigar o erro, que pode ser problemas nos equipamentos, o modo de produção, matérias-primas ou erros de operador [110].

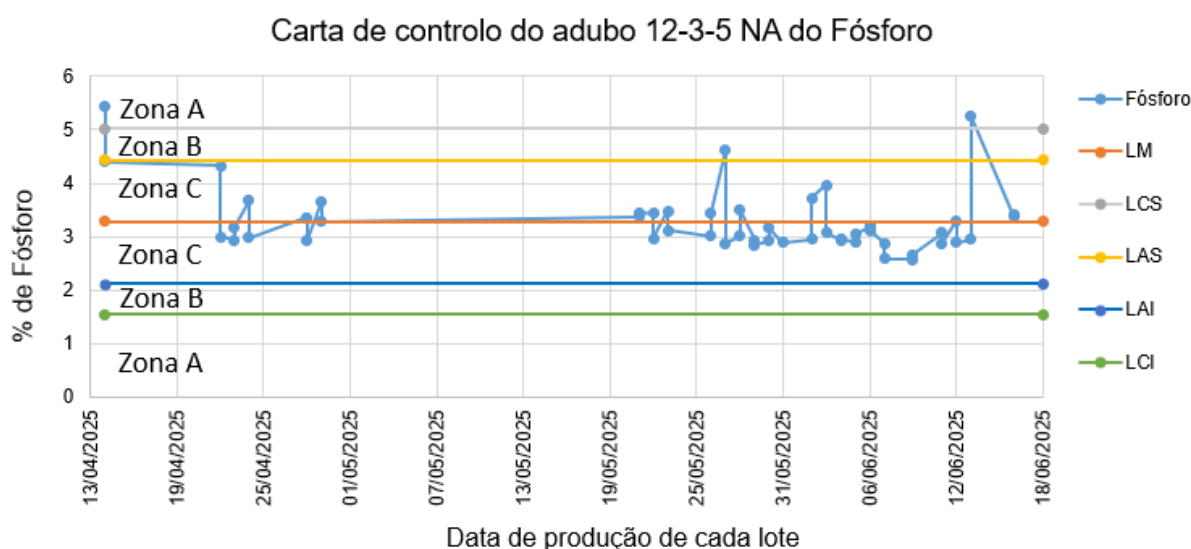


Figura 31- Carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do Fósforo.

A Figura 32 representa a carta de controlo do adubo 12-3-5 NA do potássio.

De acordo com o regulamento (UE) 2019/1009, os adubos minerais devem ter no mínimo 1,5% de potássio [28]. A ficha de especificação do produto indica 5% de fósforo. Ao se incluir a tolerância de  $\pm 1,9\%$ , o fósforo pode variar entre 1,5% e 6,9% [19], [28]. Observa-se que os valores do potássio estão dentro do regulamento mencionado anteriormente. Verifica-se que existe um ponto (lote) fora de controlo, ou seja, está de acordo com a 1ª regra da norma ISO 7870-2:2023. Para evitar que haja outro lote fora dos limites de controlo, deve-se investigar o erro, que pode ser problemas nos equipamentos, o modo de produção, matérias-primas ou erros de operador [110].

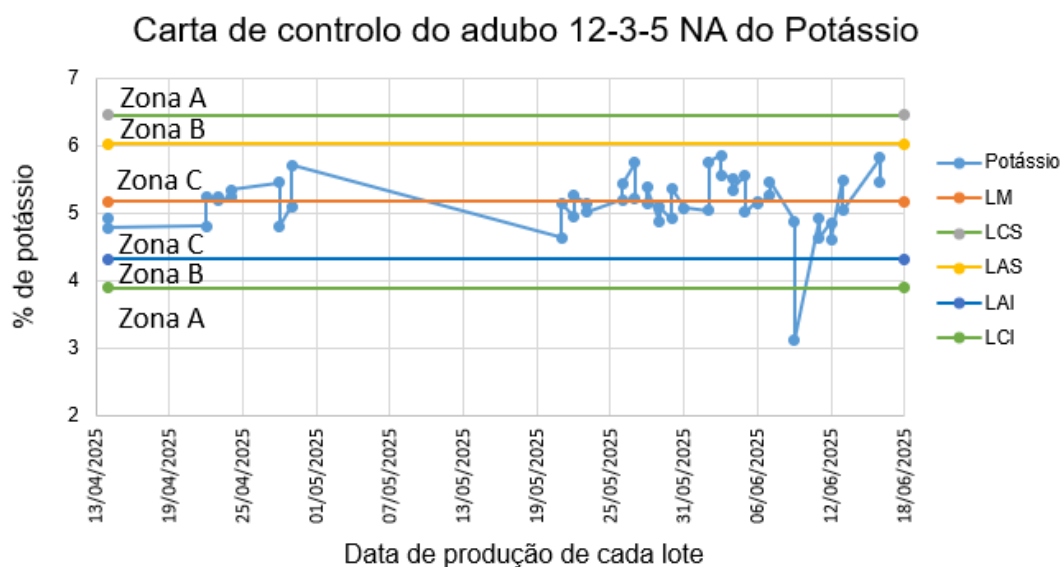


Figura 32- Carta de controlo do Adubo 12-3-5 NA do potássio.

## Ensaaios

No presente trabalho, foram executados ensaios para a determinação da temperatura de cristalização de cada adubo e feito um estudo comparativo de equilíbrios, bem como a sua relação com a temperatura de cristalização.

As Tabelas 11 a 14 representam a temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração de azoto ureico, de azoto amoniacal, de azoto nítrico e de azoto total.

Tabela 11- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração de azoto ureico

| Designação                    | N <sub>Ureico</sub> (%) | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI 32N | 0,8                     | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI NA  | 0,91                    | 9                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI 32N | 1,2                     | 12                              |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI 32N | 1,42                    | <-2                             |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI U   | 1,58                    | 7                               |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 3,11                    | 7                               |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 3,64                    | T <sub>amb</sub>                |
| 6-2-11 Impulse U              | 6,29                    | <-2                             |
| 8-2-10 1,5CaO U               | 7,22                    | -2                              |

Tabela 12- Temperatura de cristalização de cada adubo com concentração de azoto amoniacal

| Designação                    | N <sub>Amoniacal</sub> (%) | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 8-2-10 1,5CaO U               | 0,08                       | -2                              |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI 32N | 0,51                       | 7                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI 32N | 0,79                       | 12                              |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI 32N | 0,95                       | <-2                             |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 1,49                       | 7                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI NA  | 1,6                        | 13                              |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI NA  | 1,75                       | <-2                             |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 1,87                       | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 3,62                       | T <sub>amb</sub>                |

Tabela 13-Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração de azoto nítrico

| Designação                    | N <sub>Nitrico</sub> (%) | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 8-2-10 1,5CaO U               | 0,87                     | -2                              |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 1,64                     | 7                               |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI 32N | 2,02                     | <-2                             |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI U   | 2,34                     | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI 32N | 2,73                     | 7                               |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI NA  | 2,76                     | <-2                             |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 2,81                     | T <sub>amb</sub>                |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI 32N | 2,9                      | 12                              |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI NA  | 3,06                     | 9                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI NA  | 3,86                     | 13                              |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 4,17                     | T <sub>amb</sub>                |

Tabela 14- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração azoto total

| Designação                    | N <sub>total</sub> % | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI U   | 3,92                 | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI NA  | 3,97                 | 9                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI 32N | 4,04                 | 7                               |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI 32N | 4,39                 | <-2                             |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI NA  | 4,51                 | <-2                             |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI 32N | 4,89                 | 12                              |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI NA  | 5,46                 | 13                              |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 6,24                 | 7                               |
| 6-2-11 Impulse U              | 6,29                 | <-2                             |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 7,79                 | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO U               | 8,17                 | -2                              |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 8,32                 | T <sub>amb</sub>                |

As Tabelas 15 e 16 representam a temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração do fósforo e potássio.

Tabela 15- Temperatura de cristalização de cada adubo com concentração do fósforo

| Designação                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI 32N | 0,91                              | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI U   | 0,96                              | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em CI NA  | 0,96                              | 9                               |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 1,96                              | 7                               |
| 6-2-11 Impulse U              | 1,99                              | <-2                             |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 2,38                              | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 2,42                              | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO U               | 2,48                              | -2                              |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI 32N | 3,5                               | 12                              |
| 5-4-8 Impulse Pobre em CI NA  | 3,91                              | 13                              |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI 32N | 8,1                               | <-2                             |
| 4-8-4 Impulse Pobre em CI NA  | 8,17                              | <-2                             |

Tabela 16- Temperatura de cristalização de cada adubo com a concentração do potássio

| Designação                    | K <sub>2</sub> O (%) | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 4-8-4 Impulse Pobre em Cl NA  | 4,29                 | <-2                             |
| 4-8-4 Impulse Pobre em Cl 32N | 4,3                  | <-2                             |
| 5-4-8 Impulse Pobre em Cl 32N | 7,51                 | 12                              |
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl NA  | 7,52                 | 9                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl U   | 7,91                 | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl 32N | 8,26                 | 7                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em Cl NA  | 8,37                 | 13                              |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 9,16                 | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 10,53                | T <sub>amb</sub>                |
| 8-2-10 1,5CaO U               | 10,6                 | -2                              |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 11,55                | 7                               |
| 6-2-11 Impulse U              | 11,24                | <-2                             |

A Tabela 17 representa a temperatura de cristalização de cada adubo com a soma dos macronutrientes.

Tabela 17- Temperatura de cristalização de cada adubo com a soma dos macronutrientes

| Designação                    | soma dos macronutrientes | T <sub>Cristalização</sub> (°C) |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl NA  | 12,45                    | 9                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl U   | 12,79                    | 7                               |
| 4-1-8 Impulse Pobre em Cl 32N | 13,21                    | 7                               |
| 5-4-8 Impulse Pobre em Cl 32N | 15,9                     | 12                              |
| 4-8-4 Impulse Pobre em Cl 32N | 16,79                    | <-2                             |
| 4-8-4 Impulse Pobre em Cl NA  | 16,97                    | <-2                             |
| 5-4-8 Impulse Pobre em Cl NA  | 17,74                    | 13                              |
| 8-2-10 1,5CaO NA              | 19,33                    | T <sub>amb</sub>                |
| 6-2-11 Impulse U              | 19,52                    | <-2                             |
| 6-2-11 Impulse 32N            | 19,75                    | 7                               |
| 8-2-10 1,5CaO U               | 21,25                    | -2                              |
| 8-2-10 1,5CaO 32N             | 21,27                    | T <sub>amb</sub>                |

Embora se verifique a variação da temperatura de cristalização dos adubos conforme o aumento de concentração em diversos valores de cada elemento ou até mesmo a soma dos macronutrientes, não é possível estabelecer uma relação direta entre o aumento ou a diminuição da temperatura de cristalização. A razão pela qual não se pode estabelecer tal

relação, é o facto de existirem diversos outros fatores que não foram objeto de estudo neste estágio, sendo esses fatores: Qualidade das matérias-primas, qualidade da água utilizada, formas de adição de matérias-primas, tempo de agitação e incorporação das matérias-primas na solução, temperatura da solução, pH e ordens de adição. Estes fatores enumerados influenciam a temperatura de cristalização da solução, deste modo, são necessários diferentes fatores conjugados e o seu ensaio prático de modo a fazer a determinação correta da temperatura de cristalização e o seu efeito na alteração desta mesma.



## 7. CONCLUSÃO

Para produzir um determinado produto é necessário controlar a qualidade do adubo para satisfazer o cliente. Por vezes, a qualidade do adubo não é a esperada devido a erros humanos, erros de produção ou impurezas presentes nas matérias-primas. Por forma a controlar a qualidade do produto, deve ser estabelecido um programa de controlo de qualidade, onde estão incluídas as análises aos produtos e aos seus parâmetros bem como formas auxiliares de acompanhamento da qualidade, por exemplo, cartas de controlo, de modo a poder atuar.

Verificou-se que nos adubos estudados, os lotes do adubo *Profertil* estão em conformidade com os limites de controlo e com a regulamentação portuguesa. Para o produto 12-3-5 NA, verificou-se que 4 lotes se apresentaram fora das linhas de controlo da carta de controlo, significa isto que existiram parâmetros no processo produtivo que estiveram alterados e fora de controlo. Embora o produto final estivesse dentro das tolerâncias da legislação europeia 1009/2019, durante a sua produção ocorreram alterações ao processo que se manifestaram como um descontrolo do mesmo. Sempre que esta situação ocorre devem ser avaliados vários aspetos no processo produtivo, tais como procedimentos, matérias-primas, subprocessos, equipamentos, recursos humanos, de modo a ser possível corrigir atempadamente os problemas identificados para conferir estabilidade contínua ao processo.

O estudo da temperatura de cristalização é importante para a verificação das condições de produção, verificação de viabilidade comercial e das condições necessárias para o seu armazenamento. Com este estudo é possível determinar as condições práticas necessárias de aplicação no campo minimizando danos em maquinaria e equipamentos. Verificou-se que a maioria dos adubos que foram analisados neste estudo cristalizaram-se. Alguns dos possíveis fatores que podem ter levado a este resultado, podem ser: a qualidade das matérias-primas, a água utilizada no ensaio, as formas de adição, os tempos de solubilização, as temperaturas de ensaio, as ordens de adição, os equilíbrios de sais em solução e as impurezas.



## Bibliografia

- [1] “Fertiberia Group structure,” 11 2024. [Online]. Available: [https://www.fertiberia.com/wp-content/uploads/2024/11/Fertiberia-NuestroGrupo-Organigrama\\_Empresarial-v5.pdf](https://www.fertiberia.com/wp-content/uploads/2024/11/Fertiberia-NuestroGrupo-Organigrama_Empresarial-v5.pdf). [Acedido em 9 6 2025].
- [2] “Fertiberia,” [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/pt-pt/fertiberia/>. [Acedido em 09 06 2025].
- [3] “ADP Fertilizantes,” [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/pt-pt/adp-fertilizantes/>. [Acedido em 10 06 2025].
- [4] “Soil composition,” [Online]. Available: [https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/a\\_comp.aspx](https://www.ctahr.hawaii.edu/mauisoil/a_comp.aspx). [Acedido em 05 2025].
- [5] “Soil Composition,” [Online]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/soil-composition/>. [Acedido em 05 2025].
- [6] “Soil Types,” [Online]. Available: <https://www.rhs.org.uk/soil-composts-mulches/soil-types>. [Acedido em 05 2025].
- [7] D. Bekele e M. Berhan, “The Impact of secondary Macro Nutrients on Crop Production,” *Research Gate*, pp. 37-51, 1 2021.
- [8] “The 6 Different types of soil,” [Online]. Available: <https://thebackyardpros.com/types-of-soil/>. [Acedido em 05 2025].
- [9] J. Bashyal, “Fertilizer: Definition, Types, Advantages, Disadvantages, Uses,” 20 12 2022. [Online]. Available: <https://scienceinfo.com/fertilizer/>. [Acedido em 04 2025].
- [10] “Fertilizers are food for plants: they provide nutrients for plants to grow and thrive.,” 2024. [Online]. Available: <https://www.fertilizer.org/about-fertilizers/what-are-fertilizers/>. [Acedido em 04 2025].
- [11] M. M. A. Allouzi, M. A. . S. Allouzi, Z. X. Keng, C. . V. Supramaniam , A. Singh e S. Chong , “Liquid biofertilizers as a sustainable solution for agriculture,” *National Library of Medicine*, 23 12 2022.
- [12] R. Pajura, A. Masłoń e J. Czarnota, “The Use of Waste to Produce Liquid Fertilizers in Terms of Sustainable Development and Energy Consumption in the Fertilizer Industry—A Case Study from Poland,” *Energies*, 9 2 2023.
- [13] M. D. Toor, M. Adnan, . F. u. Rehman, . R. Tahir, M. S. Saeed, . A. U. Khan e . V. Pareek, “Nutrients and Their Importance in Agriculture Crop Production: A Review,” *Research Gate*, pp. 1-6, 05 1 2021.
- [14] “Liquid Versus Solid Fertiliser: Costs, Benefits & Tips,” 27 11 2024. [Online]. Available: <https://nitrasol.co.uk/liquid-versus-solid-fertiliser>. [Acedido em 04 2025].
- [15] “Portaria n.º 185/2022, de 21 de julho,” 21 07 2022. [Online]. Available: <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/portaria/185-2022-186429710>. [Acedido em 06 2025].
- [16] C. Lin, “Role of inorganic fertilizers in modern agriculture: Nourishing plants with minerals,” *International Scholars Journals*, vol. 11, 11 12 2023.
- [17] *Folha de especificação- Adubo Inorgânico Composto Líquido De Macronutrientes*,

2024.

- [18] “ADP Fertilizantes lança Nutrifluid IMPULSE: fertilizantes líquidos de elevada eficácia para a fertirrigação,” 17 02 2020. [Online]. Available: <https://www.agroportal.pt/adp-fertilizantes-lanca-nutrifluid-impulse-fertilizantes-liquidos-de-elevada-eficacia-para-a-fertirrigacao/>. [Acedido em 2025].
- [19] *FICHA DE ESPECIFICAÇÃO DO ADUBO INORGÂNICO COMPOSTO LÍQUIDO DE MACRONUTRIENTES- Nutrifuild 12-3-5 NA*, SOPAC- Sociedade Produtora de Adubos Compostos S.A.
- [20] T. G. Abebe, M. R. Tamtam, A. A. Abebe, K. A. Abtemariam, T. G. Shigut, Y. A. Dejen e E. G. Haile, “Growing Use and Impacts of Chemical Fertilizers and Assessing Alternative Organic Fertilizer Sources in Ethiopia,” *WILEY online Library*, 20 03 2022.
- [21] . C. A. Dordas, A. S. Lithourgidis, . T. Matsi e N. Barbayiannis, “Application of liquid cattle manure and inorganic fertilizers affect dry matter, nitrogen accumulation, and partitioning in maize,” *Link Springer*, 7 11 2007.
- [22] “Organic Fertilizer | Definition, Types, Benefits,” [Online]. Available: <https://doraagri.com/what-is-organic-fertilizer-for-plants/>. [Acedido em 05 2025].
- [23] E. . E. Ammar, A. A. Aioub, A. E. Elesawy, A. M. Karkour, M. S. Mouhamed , A. . A. Amer e N. A. EL-Shershaby, “Algae as Bio-fertilizers: Between current situation and future prospective,” *Science Direct*, vol. 29, pp. 3083-3096, 05 2022.
- [24] M. Fernández-Delgado, E. d. Amo-Mateos, S. Lucas, M. T. García-Cubero e M. Coca, “Liquid fertilizer production from organic waste by conventional and microwave-assisted extraction technologies: Techno-economic and environmental assessment,” *Science Direct*, vol. 806, 1 2 2022.
- [25] “ESPECIFICACIÓN DE PRODUCTO PROFERTIL,” 1 2022. [Online]. [Acedido em 05 2025].
- [26] “Profertil,” [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/pt-pt/produtos/agricultura/profertil/#:~:text=PROFERTIL%20%C3%A9%20uma%20solu%C3%A7%C3%A3o%20de%20elevado%20desempenho%20formulada,conferem%20a%20PROFERTIL%20efeitos%20bioestimulantes%20na%20nutri%C3%A7%C3%A3o%20vegetal..> [Acedido em 06 2025].
- [27] AJ, “Advantages and Disadvantages of Organic Fertilizers in Agriculture,” [Online]. Available: <https://agriplanting.com/advantages-and-disadvantages-of-organic-fertilizers-in-agriculture/>. [Acedido em 13 06 2025].
- [28] “Regulamento - 2019/1009 - EN - EUR-Lex,” 5 6 2019. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32019R1009>. [Acedido em 05 2025].
- [29] A. Zewde, A. Mulatu e T. Astatkie, “Inorganic and Organic Liquid Fertilizer Effects on Growth and Yield of Onion,” *Taylor & Francis*, pp. 567-573, 20 03 2018.
- [30] M. Wyszowski, M. S. Brodowska e M. Karsznia , “Innovative Fertiliser Based on Urea and Ammonium Nitrate Solution with Potassium Thiosulphate as a Crucial Factor in Shaping Plant Yield and Its Parameters,” *MDPI*, 12 4 2024.
- [31] K. . S. d. Q. Costa, “Fósforo no sistema solo-planta: uma revisão,” *RESEARCHGATE*, 6 2024.
- [32] “O ciclo de Calvin,” [Online]. Available: <https://pt.khanacademy.org/science/biology/photosynthesis-in-plants/the-calvin-cycle-reactions/a/calvin-cycle#:~:text=Como%20os%20produtos%20das%20rea%C3%A7%C3%B5es%20%C3>

- %A0%20luz%2C,em%20a%C3%A7%C3%BAcares%20na%20segunda%20fase%20da%20fotosse%C3%ADntese. [Acedido em 10 10 2025].
- [33] J. Baltrusaitis e A. M. Sviklas, "From Insoluble Minerals to Liquid Fertilizers: Magnesite as a Source of Magnesium (Mg) Nutrient," *ACS Publications*, 29 8 2016.
- [34] T. Jing, J. Li , Y. He, A. Shankar, A. Saxena , A. Tiwari, K. C. Maturi, M. K. Solanki , V. Singh, M. A. Eissa , Z. Ding , J. Xie e M. K. Awasthi, "Role of calcium nutrition in plant Physiology: Advances in research and insights into acidic soil conditions - A comprehensive review," *ScienceDirect*, 5 2024.
- [35] M. H. Saleem , K. Usman , M. Rizwan , H. A. Jabri e M. Alsafran, "Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agriculture," *NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE*, 10 2022.
- [36] "Role of iron in plant growth and metabolism," *ResearchGate*, 5 2015.
- [37] "Determination of SOT of "Liquid Fertilizers"," 02 2017. [Online]. Available: [https://www.aapfco.org/presentations/2018/2018\\_MY\\_sot\\_testing.pdf#:~:text=The%20temperature%20of%20a%20liquid%20fertilizer%20at%20which,test%20for%20SOT%20determination%20is%20by%20cooling%2Fthawing%20method..](https://www.aapfco.org/presentations/2018/2018_MY_sot_testing.pdf#:~:text=The%20temperature%20of%20a%20liquid%20fertilizer%20at%20which,test%20for%20SOT%20determination%20is%20by%20cooling%2Fthawing%20method..) [Acedido em 05 2025].
- [38] T. A. Obreza, P. O. Drawer, E. O. Ontermaa e B. J. Boman, "WATER CHEMESTRY EFFECTS ON THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF LIQUID FERTILIZER," 1992.
- [39] M. d. N. Branco, "Estudo de Metodologias de Previsão da Temperatura de Cristalização de AdubosLíquidos," 2020.
- [40] J. Bashyal, "Crystallization: 4 Types, Processes, Steps, Important Applications," 10 5 2023. [Online]. Available: <https://scienceinfo.com/crystallization-4-types-processes-steps/>. [Acedido em 8 2025].
- [41] "SATURACIÓN Y SOBRESATURACIÓN. DIAGRAMA DE MIERS E ISAAC.," 9 4 2020. [Online]. Available: <https://cursolusegil.blogs.upv.es/2020/04/09/saturacion-y-sobresaturacion-diagrama-de-miers-e-isaac/>. [Acedido em 8 2025].
- [42] N. Kubota, "The concept of Metastable zone; Is it Useful for the Design of a Batch Crystallizer?".
- [43] "nucleation," [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/nucleation>. [Acedido em 8 2025].
- [44] . J. McGinty, . N. Yazdanpanah, C. Price , J. . H. t. Horst e J. Sefcik, "CHAPTER 1: Nucleation and Crystal Growth in Continuous Crystallization1," *Books Royal Society of Chemistry*, pp. 1-50, 4 2 2020.
- [45] "Determination of salt out (crystallization) temperature of liquid fertilizers," 09 2020. [Online]. Available: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/75378/f9623b6d083a47ae94f217cc63d1f368/ISO-23381-2020.pdf>. [Acedido em 05 2025].
- [46] J. Reyes, "Stop Liquid Fertilizer Crystallization in Totes: A Guide," 27 6 2024. [Online]. Available: <https://toteheater.com/blogs/news/stop-liquid-fertilizer-crystallization-in-totes-a-guide-18>. [Acedido em 8 2025].
- [47] "Factors affecting Crystallization," [Online]. Available: <https://chemistai.org/public/topic/factors-affecting-crystallization>. [Acedido em 05 07 2025].
- [48] C. Gillespie , "How Is Urea Made?," 24 03 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencing.com/urea-made-5194345/>. [Acedido em 07 2025].

- [49] "Urea PH," 11 3 2023. [Online]. Available: <https://amootiranian.com/urea-ph/#:~:text=In%20general%2C%20urea%20solutions%20have%20a%20slightly%20acidic,which%20can%20increase%20the%20acidity%20of%20the%20solution..> [Acedido em 07 2025].
- [50] "Ammonium Nitrate: Properties, Production and Uses," 16 4 2024. [Online]. Available: <https://chemcess.com/ammonium-nitrate-production-and-uses/>. [Acedido em 07 2025].
- [51] "Nitrato de amônio," [Online]. Available: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/nitrato-de-amonio.htm>. [Acedido em 07 2025].
- [52] "Potassium Nitrate (E252): Uses, Risks, and Controversies in Food and Beyond," 15 1 2025. [Online]. Available: <https://www.smarteatinghabits.com/potassium-nitrate-e252-uses-risks-and-controversies-in-food-and-beyond/>. [Acedido em 07 2025].
- [53] "Is Potassium nitrate (KNO<sub>3</sub>) an acid or base or salt?," 12 9 2023. [Online]. Available: <https://topblogtenz.com/is-kno3-an-acid-or-base-or-neutral-salt/>. [Acedido em 07 2025].
- [54] "Phosphoric Acid," [Online]. Available: <https://material-properties.org/phosphoric-acid/>. [Acedido em 7 2025].
- [55] "What is the pH value of phosphoric acid?," 15 3 2024. [Online]. Available: <https://www.chemicalbook.com/article/what-is-the-ph-value-of-phosphoric-acid.htm#:~:text=Phosphoric%20acid%2C%20also%20known%20as%20orthophosphoric%20acid%20or,the%20value%20of%20the%20Ka%20for%20phosphoric%20acid..> [Acedido em 07 2025].
- [56] "Phosphoric Acid," [Online]. Available: <https://www.solubilityofthings.com/phosphoric-acid>. [Acedido em 07 2025].
- [57] Industry News, "Liquid Fertilizers: Optimize Crop Nutrition & Yield," 01 05 2019. [Online]. Available: <https://risso-chemical.com/liquid-fertilizers/>. [Acedido em 04 2025].
- [58] "Fertigation Guide: Is Fertigation Good For Plants," [Online]. Available: <https://www.gardeningknowhow.com/garden-how-to/watering/is-fertigation-good-for-plants.htm>. [Acedido em 29 7 2025].
- [59] "What Is Fertigation, Its Advantages, and Disadvantage | the Best Irrigation Technique for Fertigation," 28 1 2025. [Online]. Available: <https://smartwaterirrigationsystem.com/fertigation-advantages-disadvantages/>. [Acedido em 29 07 2025].
- [60] "Pointer Type Center Pivot Irrigation Sprinkler," [Online]. Available: <https://image.made-in-china.com/44f3j00mQuToRhAHHpN/Pointer-Type-Center-Pivot-Irrigation-Sprinkler.jpg>. [Acedido em 04 2025].
- [61] "Irrigação de adubos líquidos," [Online]. Available: <https://th.bing.com/th/id/R.f356982326fd677d9673448b0a3739dd?rik=rZWOFqJOIA25pw&pid=ImgRaw&r=0>. [Acedido em 05 2025].
- [62] Maggie, "Benefits And Drawbacks Of Foliar Feeding," 8 10 2017. [Online]. Available: <https://theplantguide.net/2017/10/08/benefits-drawbacks-foliar-feeding/>. [Acedido em 2025 7 29].
- [63] "fertilização Foliar," [Online]. Available: <https://multitecnica.com.br/wp-content/uploads/2017/04/Fertilizacao-Foliar.jpg>. [Acedido em 04 2025].
- [64] "Foliar Fertilizer," [Online]. Available: <https://i0.wp.com/www.pakissan.com/wp-content/uploads/2017/10/Foliar-fertilizers.jpg?fit=940%2C627&ssl=1>. [Acedido em 04 2025].
- [65] "Whole farm nutrient management tutorials," [Online]. Available:

- [https://courses.cit.cornell.edu/css412/mod5/ext\\_m5\\_pg4.htm](https://courses.cit.cornell.edu/css412/mod5/ext_m5_pg4.htm). [Acedido em 29 7 2025].
- [66] “Band Application,” [Online]. Available: <https://azomite.com/wp-content/uploads/2017/11/band-application-1-e1510002489714.jpg>. [Acedido em 04 2025].
- [67] kimadmin, “Broadcasting Method of Fertilizer Application: Advantages and Disadvantages,” [Online]. Available: <https://kibosfarm.com/broadcasting-method-of-fertilizer-application-advantages-and-disadvantages/>. [Acedido em 2025 7 29].
- [68] “Application Broadcast,” [Online]. Available: <https://th.bing.com/th/id/R.9aa743c94dd3ad644cb64a2c632b8fda?rik=UDVs5mwCyL2M1g&pid=ImgRaw&r=0>. [Acedido em 04 2025].
- [69] B. Petrović, R. Bumbálek, T. Zoubek, R. Kuneš, . L. Smutný e P. Bartoš, “Application of precision agriculture technologies in Central Europe-review,” *ScienceDirect*, vol. 15, 03 2024.
- [70] “Variable Rate Application in Sustainable Agriculture,” [Online]. Available: <https://www.numberanalytics.com/blog/variable-rate-application-sustainable-agriculture>. [Acedido em 30 7 2025].
- [71] “Variable rate applicator,” [Online]. Available: <https://image.slideserve.com/285194/variable-rate-applicator-l.jpg>. [Acedido em 04 2025].
- [72] A. Dimitrijević, M. Gavrilović, S. Ivanović, Z. Mileusnić, R. Miodragović e S. Todorović, “Energy Use and Economic Analysis of Fertilizer Use in Wheat and Sugar Beet Production in Serbia,” *MDPI*, 9 5 2020.
- [73] C. R. Kumar, R. Kumar e O. Prakash, Capítulo 5: The Impact of Chemical Fertilizers on our Environment and Ecosystem, 2 ed., Research Trends in Environmental Sciences, 2019, pp. 69-86.
- [74] J. Tyagi, S. Ahmad e M. Malik, “Nitrogenous fertilizers: impact on environment sustainability, mitigation strategies, and challenges,” *Springer Nature Link*, 11 4 2022.
- [75] “Lixiviação: O que é, significado,” 30 9 2023. [Online]. Available: [https://soescola.com/glossario/lixiviacao-o-que-e-significado#google\\_vignette](https://soescola.com/glossario/lixiviacao-o-que-e-significado#google_vignette). [Acedido em 09 2025].
- [76] A. Dettmer, . L. . A. Massuda, F. Cemin, M. Rosseto e D. . D. C. Krein, “Recent trends and technologies for reduced environmental impacts of fertilizers: a review,” *Springer Nature Link*, vol. 20, p. 12903–12918, 24 4 2023.
- [77] S. Singh, R. Singh, K. Singh, K. Katoch, . A. A. Zaeen, D. . A. Birhan, A. Singh, . H. S. Sandhu, H. Singh e L. . K. Saharma, “Smart fertilizer technologies: An environmental impact assessment for sustainable agriculture,” *ScienceDirect*, 8 2024.
- [78] “Significado da palavra gps,” 13 8 2024. [Online]. Available: <https://resumos.soescola.com/glossario/significado-da-palavra-gps-como-funciona/>. [Acedido em 27 10 2025].
- [79] C. Zhang, J. Liu, Y. Zhu, S. T. Raza, C. Zhang e . Z. Chen, “Nitrous oxide emissions from vermicompost preparation and application phases: Emission factors based on a meta-analysis,” *Science Direct*, vol. 183, 3 2023.
- [80] “Efficient Utilization of Fertilizers to Minimize Waste,” 21 7 2025. [Online]. Available: <https://livetoplant.com/efficient-utilization-of-fertilizers-to-minimize-waste/>. [Acedido em 1 10 2025].
- [81] Manual de Operação do Autoanalisador SKALAR.

- [82] “Regulamento (CE) n.º 2003/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de Outubro de 2003 relativo aos adubos,” 2003. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32003R2003>. [Acedido em 04 2025].
- [83] Manual do controlador Polystat CC2.
- [84] DIREÇÃO GERAL DA QUALIDADE E AMBIENTE, Manual de Métodos Analíticos, 1989.
- [85] “ISO 3944:1992 -Fertilizers — Determination of bulk density (loose),” 1992. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/9591.html>. [Acedido em 05 2025].
- [86] AUTOANALIZADOR SKALAR DE AZOTOS, FÓSFORO E POTÁSSIO, 2018.
- [87] M. F. T. Ribeiro, “SISTEMAS DE FLUXO CONTÍNUO BASEADOS EM NOVOS CONCEITOS DE GESTÃO DE FLUÍDOS,” Porto, 2008.
- [88] “Advantages of Segmented Flow Analysis Over Flow Injection Analysis,” 21 04 2025. [Online]. Available: <https://seal-analytical.com/en/News/Advantages-of-Segmented-Flow-Analysis/>. [Acedido em 05 2025].
- [89] “Reagente em solução Brij® 35,” [Online]. Available: <https://www.medicalexpo.com/pt/prod/g-biosciences/product-301595-1012393.html#:~:text=Brij%C2%AE%2035%20%C3%A9%20um%20detergente%20n%C3%A3o%20i%C3%B3nico%20que,de%20sulfidril%C3%B3xidos%20e%20compostos%20de%20carbonilo..> [Acedido em 29 11 2025].
- [90] “DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SÓDIO E POTÁSSIO NUMA ÁGUA POTÁVEL,” [Online]. Available: <http://www.docentes.ipt.pt/valentim/ensino/TP%20S%C3%B3dio%20e%20pot%C3%A1ssio.pdf>. [Acedido em 05 2025].
- [91] “Conheça o Guia Completo sobre Fotômetro de Chama,” 9 12 2023. [Online]. Available: <https://www.splabor.com.br/blog/equipamentos-para-laboratorio/o-que-e-um-fotometro-de-chama-e-qual-sua-funcao-no-laboratorio/>. [Acedido em 05 2025].
- [92] “Lei Lambert-Beer,” 11 3 2024. [Online]. Available: <https://abdatum.com/pt/ciencia/lei-lambert-beer>. [Acedido em 05 2025].
- [93] “Flame Photometer Principle of Operation: A Comprehensive Guide,” [Online]. Available: <https://www.mrclab.com/flame-photometer-principle-of-operation>. [Acedido em 05 2025].
- [94] iCAP PRO Series ICP-OES - Software Manual, Qtegra ISDS Software 2.14, BRE0016950 , 2021.
- [95] iCAP PRO Series ICP-OES - Operating Manual, 2020.
- [96] “What is a photomultiplier tube?,” [Online]. Available: [https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/optical-sensors/pmt/about\\_pmts.html](https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/optical-sensors/pmt/about_pmts.html). [Acedido em 27 10 2025].
- [97] RELACRE, “VALIDAÇÃO DE RESULTADOS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS”. *Guia Relacre 3*.
- [98] M. THOMPSON, . S. L. R. ELLISON e R. WOOD, *HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS*, 1999.
- [99] “Por que a Incerteza de Medição é importante?,” [Online]. Available: <https://accmetrologia.com.br/por-que-a-incerteza-de-medicao-e-importante/>. [Acedido em 05 2025].
- [100] CLRN team, “What is uncertainty in chemistry?,” 5 1 2025. [Online]. Available:

- <https://www.clnr.org/what-is-uncertainty-in-chemistry/>. [Acedido em 05 2025].
- [101] . M. THOMPSON, S. L. R. ELLISON e . R. WOOD, "HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE-LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS," *IUPAC Technical Report*, 1997-2000.
- [102] "Validação Analítica| Precisão," [Online]. Available: <https://www.dctech.com.br/precisao-validacao-analitica/>. [Acedido em 1 10 2025].
- [103] "O que são repetibilidade e reprodutibilidade?," [Online]. Available: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/measurement-system-analysis/supporting-topics/gage-r-r-and-wheeler-s-emp-studies/what-are-repeatability-and-reproducibility/#:~:text=A%20repetibilidade%20e%20a%20rep.> [Acedido em 05 2025].
- [104] IPAC, "GUIA PARA A ACREDITAÇÃO DE LABORATÓRIOS QUÍMICOS," *INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO*, 18 5 2011.
- [105] "Accuracy and Precision in Measurement," 23 7 2025. [Online]. Available: <https://www.geeksforgeeks.org/physics/accuracy-and-precision/>. [Acedido em 8 2025].
- [106] "Entendendo Precisão e Exatidão em Laboratório," 12 9 2023. [Online]. Available: <https://www.splabor.com.br/blog/equipamentos-para-laboratorio/entendendo-precisao-e-exatidao-em-laboratorio/#:~:text=Em%20resumo%2C%20a%20precis%C3%A3o%20e%20a%20exatid%C3%A3o%20s%C3%A3o,que%20essas%20medidas%20estejam%20pr%C3%B3xim%20dos%20valores%20al.> [Acedido em 6 2025].
- [107] "Quality Control: Understanding Its Importance, Benefits, Approaches and Key Strategies," [Online]. Available: <https://www.qualitygurus.com/quality-control-101-understanding-its-importance-benefits-approaches-and-key-strategies/#:~:text=Quality%20control%20refers%20to%20the%20systematic%20process%20of,meets%20the%20established%20quality%20standards%20and%20custome.> [Acedido em 05 2025].
- [108] relacre, "NOTATÉCNICA Nº03/2012 - Recomendação para o Controlo de Qualidade Interno Mínimo a utilizar em rotina," *RELACRE*, 2012.
- [109] M. C. Morais, *Fiabilidade e controlo de qualidade*, Instituto Superior Técnico, 2007.
- [110] *ISO 7870-2 Control charts — Part 2: Shewhart control charts*, 2023.
- [111] "Cartas de Controlo: para que servem e quais as regras a aplicar?," 19 9 2019. [Online]. Available: <https://www.accept.pt/cartas-de-controlo-principais-regras/>. [Acedido em 05 2025].
- [112] "Calibração: Definição e Importância da Calibração na Medição," [Online]. Available: <https://www.fujielectric.fr/pt/blogue/definicao-de-calibacao-importancia-medicao-da-calibacao/>. [Acedido em 06 2025].
- [113] "Boas práticas de armazenamento e conservação de reagentes em laboratórios," 26 1 2024. [Online]. Available: <https://www.neobio.com.br/blog/boas-praticas-de-armazenamento-e-conservacao-de-reagentes-em-laboratorios.> [Acedido em 10 2025].
- [114] Diário da República, *ECONOMIA E MAR, AMBIENTE E AÇÃO CLIMÁTICA E AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO*, 2022.
- [115] "Understanding pH management and plant nutrition," *the Journal of the International Phalaenopsis Alliance*, vol. 13, 2003.
- [116] "pH," 2022. [Online]. Available: <https://conceitosdomundo.pt/ph/>. [Acedido em 05 2025].

- [117] “Landscaping aeration,” [Online]. Available: <https://groown.eu/wp-content/uploads/2021/09/P1010120-683x1024.jpg>. [Acedido em 05 2025].
- [118] B. Nunes e S. P. d. Silva, “Controlo da qualidade: Noções de estatística aplicada ao controlo de qualidade interno,” *Congresso de controlo da qualidade Qualidade Laboratorial para países da língua portuguesa*, 13 10 2017.
- [119] M. Fernández-Delgado , E. d. Amo-Mateos , S. Lucas, M. T. García-Cubero e M. Coca , “Liquid fertilizer production from organic waste by conventional and microwave-assisted extraction technologies: Techno-economic and environmental assessment,” *ScienceDirect*, 1 2 2022.
- [120] *Norma Portuguesa, NP-411*.