



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102025014460-3 A2

(22) Data do Depósito: 14/07/2025

(43) Data da Publicação Nacional:
16/09/2025

(54) Título: PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA

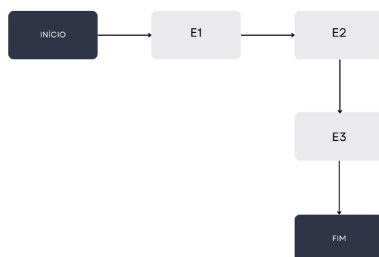
(51) Int. Cl.: C05B 1/00; C05D 9/02; C05G 3/80; C05G 1/00.

(52) CPC: C05B 1/00; C05D 9/02; C05G 3/80; C05G 1/00.

(71) Depositante(es): MOF TECH PESQUISA & DESENVOLVIMENTO LTDA; QUANTICUM ANÁLISES E MAPEAMENTOS LTDA; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP; UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO.

(72) Inventor(es): ALISSON LUIZ ROCHA BALBINO; DAGOBERTO DE OLIVEIRA SILVA; DENISE DE LIMA DIAS DELARICA; DIEGO SILVA SIQUEIRA; GIOVANNA PEREIRA CORREIA; GUSTAVO ZANETTI POLLO; JOSÉ MARQUES JUNIOR; KATHLEEN FERNANDES BRAZ; LIANE MARCIA ROSSI; MARA REGINA MOITINHO; PRISCILLA JUSSIANE ZAMBIAZI.

(57) Resumo: PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METALORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA. A presente invenção trata-se de um processo mecanoquímico para a obtenção de estruturas metal-orgânicas (MOFs), especificamente do tipo Oxalato-Fosfato-Amônio (OPA-MOF), e sua aplicação na agricultura. O processo consiste na mistura de reagentes precursores sólidos, seguido de um processamento contínuo em uma extrusora de dupla rosca co-rotante, operando em condições brandas de temperatura (60-130°C) e pressão ambiente. A técnica pode incluir ou não a adição controlada de água, possibilitando a formação de MOFs em fase sólida com elevada cristalinidade e pureza, utilizando quantidades mínimas ou até eliminando solventes orgânicos. Os reagentes empregados incluem sais metálicos (como cloreto férrico e sulfato de magnésio), ligantes orgânicos (como ácido oxálico) e, opcionalmente, fontes de fosfato e amônio. As MOFs sintetizadas apresentam estruturas cristalinas, como monoclinica ou ortorrômbica, sendo utilizadas como fertilizantes e/ou condicionadores de solo. Sua aplicação na agricultura promove benefícios significativos, incluindo a liberação controlada de nutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo e ferro), o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da biomassa microbiana do solo, o incremento da produtividade agrícola e a redução das emissões de CO₂ equivalente com o aumento no (...).



PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA

BREVE DESCRIÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um “**PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA**”, especialmente do tipo Oxalato-Fosfato-Amônio (OPA-MOF), em condições brandas de temperatura e pressão ambiente, sem ou com uso mínimo de solventes orgânicos. As MOFs assim obtidas apresentam elevada cristalinidade, área superficial e porosidade, sendo formuladas em compostos fertilizantes e condicionadores de solo que promovem a liberação controlada de nutrientes essenciais (N, P, Fe); incremento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da biomassa microbiana do solo; aumento de produtividade de culturas agrícolas; e redução significativa da emissão de CO₂ equivalente de solos agrícolas.

CAMPO DE APLICAÇÃO

[002] A presente invenção insere-se no campo de química, por se tratar de um processo mecanoquímico para obtenção de estruturas metal-orgânicas, especificamente, à sua aplicação na melhoria de cultivos vegetais e na recuperação de solos degradados, promovendo melhorias nos serviços ecossistêmicos e ambientais, além da captura de gases de efeito estufa, principalmente CO₂.

CONVENCIMENTO

[003] O solo é um corpo em constante processo de evolução e possui diversas funções, destacando-se pela atuação como reservatório de água, sistema de adsorção de gases, depósito de nutrientes, abrigo de microrganismos e, por fornecer suporte para o crescimento e desenvolvimento das plantas. A agricultura, esteio da subsistência humana e motor de economias globais, enfrenta no século XXI desafios complexos que ameaçam sua sustentabilidade e, conseqüentemente, a segurança alimentar. Dentre os múltiplos problemas, a degradação dos solos, manifestada principalmente pela exaustão de nutrientes e desequilíbrios em seus parâmetros físico-químicos, emerge como uma questão central. Um dos problemas mais prementes vividos atualmente na agricultura é

a progressiva perda de fertilidade natural dos solos. A intensificação da agricultura moderna tem levado ao uso crescente de insumos químicos para garantir altas produtividades e suprir a demanda global por alimentos. No entanto, esse modelo produtivo tem contribuído para a depleção acelerada de macronutrientes essenciais, como N, P e K, além de micronutrientes fundamentais para o desenvolvimento das plantas.

[004] O uso intensivo de fertilizantes sintéticos, aliado a práticas agrícolas convencionais que não favorecem a reciclagem natural dos nutrientes, resulta em um solo cada vez mais empobrecido e menos fértil. Como consequência, os agricultores precisam aplicar doses crescentes de insumos externos para manter os níveis de produção desejados. A necessidade de reposição constante dos elementos essenciais torna a produção agrícola cada vez mais cara e menos sustentável.

[005] Essa exaustão de nutrientes e da matéria orgânica do solo também impacta diretamente a qualidade nutricional dos alimentos cultivados. A redução da disponibilidade de micronutrientes, como zinco, ferro e manganês, pode comprometer o valor nutricional das colheitas, afetando a saúde dos consumidores e intensificando preocupações relacionadas à segurança alimentar. Todos os solos do planeta possuem, em sua composição, nanopartículas naturais formadas há milhões de anos. Quando essas estruturas naturais são modificadas, o potencial agronômico, o risco ambiental e a vulnerabilidade climática do solo também podem ser alterados. As nanopartículas naturais do solo são constituídas majoritariamente de óxidos metálicos, como por exemplo, hematita (Hm), goethita (Gt), gibbsita (Gb) e um aluminossilicato, denominado caulinita (Ct). Essas nanopartículas desempenham importantes funções no ecossistema do solo, como absorção de água, disponibilização de nutrientes, regulação da acidez e, principalmente, na fixação de gases. Esses minerais protegem o carbono do solo, dificultando sua degradação, promovendo, portanto, seu armazenamento e a redução da emissão de CO₂ do solo. A natureza leva cerca de 30 anos para fabricar 1 mm por hectare dessas nanopartículas, e todo ano são degradados no mundo cerca de 2 mm. Contudo, efeitos como o aumento da temperatura média global podem levar a um decréscimo de aproximadamente 10% na formação dessas nanopartículas, resultando

em um desequilíbrio no ecossistema do solo. Esse desequilíbrio invisível na taxa de formação natural das nanopartículas do solo pode gerar grandes problemas globais.

[006] Além disso, a alteração de parâmetros cruciais do solo, como o pH, a salinidade e o teor de matéria orgânica, representa outro gargalo significativo. Solos excessivamente ácidos ou alcalinos limitam a disponibilidade de nutrientes para as plantas, mesmo que estes estejam presentes. O aumento da salinidade, frequentemente associado à irrigação mal planejada em regiões áridas e semiáridas, pode tornar o solo improdutivo. A diminuição da matéria orgânica, fundamental para a estruturação do solo, retenção de água e atividade microbiana benéfica, reduz sua resiliência e capacidade produtiva. Ignorar estes desequilíbrios é perpetuar um ciclo vicioso de degradação que impacta não apenas a rentabilidade do agricultor, mas também a saúde dos ecossistemas adjacentes, através da contaminação de lençóis freáticos e corpos d'água por excesso de nutrientes e agrotóxicos.

[007] Diante desse cenário desafiador, torna-se cada vez mais crescente a necessidade de pesquisas robustas e direcionadas à melhoria dos parâmetros do solo para cultivo. A ciência agrícola desempenha um papel essencial na compreensão dos complexos processos que regulam a saúde do solo, viabilizando o desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis. Por meio da pesquisa, é possível aprimorar técnicas de manejo conservacionista, como o plantio direto, a rotação de culturas e a adubação verde, práticas que comprovadamente melhoram a estrutura do solo, aumentam o teor de matéria orgânica e promovem a ciclagem de nutrientes. Além disso, a investigação científica desempenha um papel crucial na formulação de bioinsumos, como microrganismos fixadores de nitrogênio e solubilizadores de fosfato, que oferecem alternativas mais ecológicas e eficientes aos fertilizantes químicos, contribuindo para a sustentabilidade agrícola.

[008] Além disso, a pesquisa permite o desenvolvimento de ferramentas de diagnóstico preciso do estado do solo, como análises químicas e físicas detalhadas e o uso de sensoriamento remoto, capacitando os agricultores a tomarem decisões mais informadas e assertivas sobre o manejo de suas terras. O estudo de variedades de plantas mais adaptadas a condições de solo adversas e mais eficientes na absorção de nutrientes

também se insere neste contexto, contribuindo para uma agricultura mais resiliente e menos dependente de insumos. O investimento em pesquisa se traduz, portanto, em conhecimento aplicado, capaz de reverter tendências de degradação e promover uma agricultura que seja ao mesmo tempo produtiva e ambientalmente responsável.

[009] Em suma, os problemas atuais vividos na agricultura, com destaque para a deterioração da qualidade e da saúde dos solos, representam uma ameaça séria à sustentabilidade do setor e à segurança alimentar global. A exaustão de nutrientes, a compactação, a erosão e o desequilíbrio de parâmetros físico-químicos são sintomas de um modelo que, em muitos casos, negligenciou a grande importância do solo como um recurso finito e complexo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0010] No estado da técnica atual, existem documentos que compartilham alguns aspectos com o conceito inventivo que será detalhado. Contudo, é importante destacar que nenhum dos documentos encontrados se equipara à presente invenção.

[0011] As estruturas metal-orgânicas, também conhecidas como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) ou polímeros de coordenação, consistem em nós metálicos interligados por ligantes orgânicos, formando redes tridimensionais altamente porosas e de grande área superficial. Esses materiais têm atraído atenção crescente devido à sua versatilidade em aplicações como adsorção de gases, catálise e separação de moléculas. Entre as formas mais comuns de obtenção, destacam-se os métodos solvotérmico e hidrotérmico, nos quais misturas de precursores metálicos e ligantes são submetidas a altas temperaturas e pressões em solventes orgânicos ou aquosos; a síntese assistida por micro-ondas, que acelera a reação por aquecimento volumétrico; e abordagens mecanoquímicas, que utilizam moagem a seco para promover a formação das cadeias de coordenação. Técnicas de difusão lenta, seja por gradiente de concentração em camadas de solvente ou por troca iônica controlada, também permitem o crescimento de cristais de MOFs de alta qualidade, essenciais para estudos estruturais detalhados.

[0012] Tendo isso em vista, a anterioridade **US 2020 0197901 A1** descreve um método para preparar um material compósito de estrutura metal-orgânica (MOF) retido

em hidrogel, em que inicialmente se fornece um precursor metálico (por exemplo, sais de zinco, cobre ou ferro), um agente de reticulação (como bis-acrilamida, piperazina di-acrilamida, diallil-tartardiamida, dihidroxietileno bis-acrilamida ou bis-acrililcisteamina) e um monômero de hidrogel (tais como acrilamida, acrilonitrila, DAC, DMC, DMDAAC, acrilato de sódio ou AMPS). Esses componentes podem ser misturados em solução aquosa, desgasada sob vácuo, seguida de polimerização por via de radicais livres do monômero em presença do precursor metálico e do reticulador, formando-se um compósito metal-hidrogel em que o metal se encontra aprisionado física ou quimicamente na matriz polimérica. Em seguida, esse compósito é exposto a um ligante orgânico, por exemplo 2-metilimidazol (Hmim) ou ácido trimésico, para gerar *in situ*, dentro ou sobre o hidrogel, a estrutura MOF desejada, como ZIF-8, HKUST-1 ou MIL-100(Fe).

[0013] A anterioridade **US 11253837 B2** também descreve uma outra perspectiva de MOF, por se tratar de um material de composição avançada destinado à captura seletiva de metais pesados, baseado em uma estrutura metal-orgânica (MOF) porosa, caracterizada por sítios de coordenação insaturados, e em um ligante polimérico orgânico bifuncional. Esse ligante é funcionalizado com um primeiro grupo químico compatível “*tailored*” com a MOF, por exemplo, anilina, tiol, piridina, pirrol, fenóis ou catecóis e com um segundo grupo especialmente projetado para se ligar ao metal pesado alvo, como catecol, tiocatecol, ditocatecol, álcool, amida, ácido carboxílico, bipyridina ou pirogallol. As MOFs empregadas podem incluir famílias MIL-100, MIL-101, MIL-125, $M_2(\text{dobdc})$, $M_2(\text{dobpdc})$, Cu-BTTri, M-TDPAT, $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, UiO-66, UiO-67 ou M-BTTri, e podem ser previamente tratadas com um agente de ligação “*binder*” para ajustar propriedades de partícula, como tamanho ou dureza, assegurando estabilidade em meio aquoso. Além da composição química, o documento reivindica dispositivos de aplicação prática: (i) leitos fixos, onde o líquido contaminado flui sobre o leito de partículas do compósito; (ii) membranas incorporadas com o compósito, através das quais o líquido é permeado; e (iii) transdutores recobertos pelo material, usados isoladamente ou em múltiplos, para medir a concentração de metais pesados em amostras líquidas.

[0014] Complementarmente, a anterioridade **EP 3740318B1** descreve um método mecanoquímico para converter resíduos plásticos e lâminas contaminados por poluentes orgânicos persistentes (POPs) e organo-halogenados em produtos livres dessas substâncias. Primeiro, os resíduos (termoplásticos, resinas de condensação ou copolímeros, puros ou mistos) são pré-triturados para obter distribuição de tamanho de partícula estreita e, em seguida, moídos em um moinho com esferas. Durante a moagem adiciona-se, em excesso molar, um agente deshalogenante (que pode ser redutor, metais alcalinos, hidretos, Zintl, metais de terras raras; formador de oxi-haletos, óxidos de antimônio, bismuto, lantânio etc.; hidróxidos metálicos; carbonatos; ou agente oxidante, H_2O_2 /AOPs; ou até enzimas deshalogenases) para promover a remoção de $\geq 99,5\%$ dos POPs e halogenados, reduzidos a níveis abaixo do limite de detecção. Após tempo pré-selecionado, separa-se o material valioso das esferas, lava-se ou retém-se os subprodutos halogenados (solúveis em água são removidos; insolúveis, mantidos como carga) e confere-se a pureza final.

[0015] Por fim, no âmbito de documentos patentários, o documento **US 20210292250 A1**, refere-se ao desenvolvimento de um novo tipo de fertilizante baseado em materiais de estrutura metal-orgânica (Metal-Organic Frameworks – MOFs) e ao método de sua síntese por processo hidrotérmico. O fertilizante compreende moléculas de nutrientes incorporadas em uma rede tridimensional cristalina, na qual centros metálicos inorgânicos (especificamente íons de ferro trivalente e, opcionalmente, zinco divalente) são coordenados a ligantes orgânicos (ácido oxálico), formando uma estrutura altamente porosa. A ureia é empregada simultaneamente como fonte de nitrogênio e agente direcionador de estrutura, promovendo a formação do framework durante a reação. A síntese ocorre sob condições hidrotérmicas brandas, com temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo de reação de 24 horas, taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e agitação constante a 120 rpm, utilizando um reator de aço inoxidável. A formulação inclui duas variantes: o composto I, livre de zinco, formado por ferricloreto ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e água deionizada; o composto II, contendo zinco, onde o sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) é adicionado à formulação em proporções molares específicas (0,1–0,5 mol ZnSO_4 por 100 mol de

H₂O). As proporções molares dos demais reagentes variam em faixas específicas, otimizadas para estabilidade estrutural e desempenho agronômico. Ensaios de liberação em solo indicaram uma liberação gradual e controlada dos nutrientes (N, P, Zn) por até 16 semanas, com taxas acumuladas superiores a 35% para nitrogênio e 10% para fósforo, indicando eficácia agronômica e baixo impacto ambiental.

[0016] Além disso, o estudo realizado por **Rojas et al.(2022)** mostra que os agroquímicos são fundamentais para atender à demanda alimentar global, mas seu uso indiscriminado traz sérios problemas ambientais e de saúde, como contaminação, bioacumulação e resistência de pragas. Nesse contexto, as estruturas metal-orgânicas (MOFs) emergem como materiais promissores para três frentes na agricultura: remediação ambiental, liberação controlada de ativos e detecção de resíduos. Graças à sua alta porosidade, seletividade e atividade catalítica, MOFs podem adsorver e degradar agroquímicos em água e solo, funcionar como matrizes para liberação sustentada de pesticidas e nutrientes e atuar como sondas em sensores para quantificar resíduos em alimentos, água e solo. Entretanto, os desafios técnicos ainda limitam sua aplicação no agronegócio, a exemplo da estabilidade dos MOFs em condições reais (variáveis de pH, salinidade, temperatura, luz e composição complexa de água e solo) que deve ser comprovada, evitando a liberação de metais tóxicos (Cr, Ag) ou ligantes nocivos; desta forma é preciso desenvolver materiais à base de metais e ligantes seguros, sintetizados por rotas simples e de alto rendimento volumétrico (STY) e sem solventes caros ou tóxicos. Além disso, a escala de produção até hoje limitada a pequenas fábricas precisa avançar para toneladas, e formatos industriais (pellets, colunas, membranas) visando manter desempenho sem perda de eficiência. Por fim, compreender as interações específicas entre MOFs e agroquímicos permitirá projetar sistemas multifuncionais que integrem: detecção, extração e liberação simultânea, abrindo caminho para o uso mais racional e ambientalmente responsável desses insumos.

[0017] Um dos primeiros trabalhos do mundo que relacionam as nanopartículas naturais de solos tropicais e a emissão de CO₂ do solo são do início dos anos 2000 (**La Scala Jr. et al., 2000**). Desde então, uma série de trabalhos vêm sendo desenvolvidos,

relacionando funções ambientais do solo com as nanopartículas naturais do solo também chamadas de tipologia da argila ou mineralogia (**Bahia et al., 2013; Leal et al., 2015**). Por meio destas pesquisas, foi proposto criar um índice baseado no comportamento magnético das nanopartículas naturais para identificar antecipadamente locais com diferentes potenciais de emitir e armazenar gases (**Leal et al., 2015**). Esse conhecimento intensificou o interesse no desenvolvimento de tecnologias para a remineralização de solos, visando a regeneração das funções ecossistêmicas, com base em remineralizadores e nanopartículas naturais.

[0018] A tecnologia atualmente utilizada para melhorar as funções do ecossistema do solo, incluindo o ciclo biogeoquímico da água, nitrogênio, carbono e enxofre, baseia-se na aplicação de pós contendo minerais oriundos de rochas, os chamados pós de rocha, como um tipo de remineralizador natural capaz de adicionar ao solo macronutrientes, como nitrogênio, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, enxofre, e micronutrientes como ferro, manganês, zinco, cobre e sódio, que são importantes para o desenvolvimento das plantas. Eles têm o potencial de alterar a fertilidade do solo, adicionando macro e micronutrientes e melhorando as propriedades físicas e físico-químicas do solo e a atividade biológica do solo (**Ramos et al., 2020**). No entanto, apesar de todos os benefícios apresentados até agora, com esses remineralizadores, a neossíntese de nanopartículas naturais ocorre de forma lenta, não sendo capaz de produzir as modificações necessária para reequilibrar ou fornecer todos os nutrientes essenciais para o solo e as plantas.

[0019] Neste contexto e combinando o conhecimento sobre minerais e argilas do solo (geoquímica do solo) com a química sintética de micro/nanoestruturas foi proposto o desenvolvimento de nanomateriais sintéticos personalizados que possam ser utilizados em práticas de remineralização do solo. Esses “minerais sintéticos” ou nanopartículas sintéticas pertencem à classe das estruturas metal-orgânicas porosas. Esses materiais sintéticos personalizados para o tipo de solo, quando aplicados podem melhorar a reatividade superficial e as funções de reposição de nutrientes, contribuindo não apenas para a regulação dos serviços ecossistêmicos do solo, mas também para aprimorar seu desempenho no armazenamento de CO₂. As estruturas metal-orgânicas porosas,

representam uma classe de materiais nano estruturados com grande potencial de aplicação em diversas áreas, incluindo adsorção de gases, membranas de separação, catálise e na agricultura, especialmente como veículo para a entrega controlada de pesticidas, herbicidas e nutrientes. Sua versatilidade estrutural e de composição, alta porosidade e elevada área superficial específica tornam as MOFs candidatas promissoras para uso como uma tecnologia avançada de remineralização de solos degradados.

[0020] Tradicionalmente, as MOFs são produzidas por meio de processos hidrotérmicos, como mencionado anteriormente, onde, são empregados reatores de autoclave e condições de alta pressão e temperatura. Esses processos apresentam limitações como alto custo, baixa eficiência e dificuldades na produção em larga escala.

[0021] A presente invenção supera as limitações apresentadas no estado da técnica ao propor um processo mecanoquímico para a produção de MOFs, utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotante. Esse processo permite a produção de forma contínua, mais econômica, em grande escala e sustentável, com redução de insumos, redução ou eliminação de solventes e menor gasto energético, além de possibilitar a produção seletiva de diferentes estruturas de MOFs com propriedades específicas. Além da fabricação das MOFs, a quantidade e o tipo de estrutura devem ser correlacionados à mineralogia do solo, especialmente ao intervalo magnético, para uma aplicação mais eficiente em áreas agrícolas. A invenção propõe a melhor dose e estruturas para cada intervalo magnético, a fim de maximizar a eficiência da MOF e melhorar as funções ecossistêmicas do solo.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[0022] A presente invenção tem como objetivo oferecer um método economicamente viável e seletivo para a síntese de Estruturas Metal-Orgânicas Porosas, em especial as do tipo Oxalato-Fosfato-Amônio (OPA-MOF), por meio de um processo mecanoquímico contínuo baseado na extrusão de dupla rosca co-rotante. Essa técnica permite operar em condições de temperatura moderada (60–130°C) e pressão ambiente, eliminando ou minimizando o uso de solventes orgânicos. Dessa forma, é possível obter

altos rendimentos e uma cristalinidade comparável à das rotas hidrotérmicas convencionais, porém com menor consumo energético e maior escalabilidade.

[0023] Além disso, busca-se formular os materiais obtidos para aplicação como fertilizantes ou condicionadores de solo, cujas características estruturais favorecem a liberação controlada de nutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo e ferro), bem como o aumento da capacidade de troca catiônica e da biomassa microbiana do solo, contribuindo para a mitigação das emissões de CO₂ e aumento do estoque de C em ambientes agrícolas.

[0024] Por fim, pretende-se estabelecer protocolos de aplicação direcionada, fundamentados no diagnóstico prévio da mineralogia e das propriedades físico-químicas do solo, com o objetivo de otimizar doses, tipos de MOF e benefícios agrônômicos, garantindo maior eficiência e sustentabilidade na produção agrícola.

DA INVENÇÃO

[0025] A presente invenção diz respeito a um processo mecanoquímico para a síntese de estruturas metal-orgânicas porosas (MOFs) em extrusora de dupla rosca, operando sob condições suaves de temperatura e pressão. Esse método permite a produção em larga escala de MOFs de forma ágil, econômica, seletiva e ambientalmente sustentável, eliminando ou reduzindo drasticamente o uso de solventes orgânicos, minimizando impactos ambientais e garantindo maior segurança operacional. Além da redução de resíduos, a extrusão mecanoquímica permite a produção em larga escala com maior rapidez e eficiência energética. O princípio fundamental desse processo reside na ativação por cisalhamento e compressão, promovida pela interação dinâmica entre os componentes da mistura reacional dentro da extrusora. Essa ação intensa facilita a formação de estruturas cristalinas e porosas, com propriedades comparáveis às obtidas por rotas hidrotérmicas tradicionais, porém com menor consumo energético. As MOFs resultantes exibem elevada porosidade e ampla área superficial, características ideais para uso na agricultura como fertilizantes e condicionadores de solo. Sua aplicação promove o desenvolvimento das plantas, aumenta a produtividade agrícola e reduz significativamente as emissões de CO₂ equivalente no solo.

VANTAGENS

[0026] A invenção descrita neste pedido de patente oferece vantagens significativas sobre o estado da técnica atual. Pode-se destacar as seguintes vantagens:

- ✓ Obtenção de estrutura metal-orgânica porosa via extrusão com alta cristalinidade e pureza;
- ✓ Produção contínua e escalonável em extrusora de dupla rosca, permitindo elevada produtividade e redução do tempo de processamento e eficiência energética;
- ✓ Processo mecanoquímico realizado em fase sólida, eliminando etapas de solubilização e secagem típicas dos métodos solvotérmicos e hidrotermal, o que reduz o consumo de solventes e energia;
- ✓ Controle preciso da morfologia, tamanho de poro e composição química do MOF por ajuste de parâmetros de extrusão (temperatura, velocidade, fluxo de água e reagentes);
- ✓ Liberação sustentada e programável de nutrientes (N, P e Fe) graças à impregnação de moléculas ativas na rede porosa e ao ajuste do diâmetro de poro;
- ✓ Solubilização ou biodisponibilidade do fósforo (P) já presente no solo;
- ✓ Melhoria das propriedades físico-químicas do solo, e na redução de emissões de CO₂ equivalente do solo.
- ✓ Aumento do estoque de carbono do solo.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0027] A fim de melhor explicar a presente invenção, serão feitas referências as figuras a seguir:

- A **FIG.1** mostra o fluxograma das etapas do **PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA**;
- A **FIG.2** mostra o difratograma de raios-X comparando o processo mecanoquímico, com o processo convencional, hidrotermal, de produção da estrutura 1 (monoclínica) do OPA-MOF;

- A **FIG.3** mostra o difratograma de raios-X do OPA-MOF com estrutura 2 (estrutura não determinada) produzida pelo processo mecanoquímico, via extrusão;
- A **FIG.4** apresenta o difratograma de raios-X do OPA-MOF com estrutura 3 (ortorrômbica) produzida pelo processo mecanoquímico, via extrusão;
- A **FIG.5** apresenta o difratograma de raios-X do OPA-MOF de magnésio (*Phoxite* sintética), estrutura 4 (monoclínica) produzida pelo processo mecanoquímico, via extrusão, comparando com o mineral natural *Phoxite*;
- A **FIG. 6** mostra o gráfico de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) comparando o MOF de estrutura 1 (monoclínico) produzido pelo processo mecanoquímico e pelo processo hidrotermal;
- A **FIG. 7** mostra o gráfico de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) comparando o MOF de estrutura 2 (não determinado) produzido pelo processo mecanoquímico e pelo processo hidrotermal;
- A **FIG. 8** mostra o gráfico de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) comparando o MOF de estrutura 3 (ortorrômbico) produzido pelo processo mecanoquímico e pelo processo hidrotermal;
- A **FIG.9** mostra o gráfico de espectroscopia Raman do MOF produzido de 200 a 1200 cm^{-1} ; e na imagem em detalhe de 1300 a 2000 cm^{-1} ;
- A **FIG.10** mostra a micrografia do MOF produzido obtido por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- A **FIG.11A** mostra os gráficos ilustrando o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) da aplicação de diferentes doses de OPA-MOF (eixo X) em solo LVAd (solo arenítico);
- A **FIG.11B** mostra os gráficos ilustrando o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) da aplicação de diferentes doses de OPA-MOF (eixo X) em solo LVdf (solo basáltico);
- A **FIG.12A** mostra os gráficos ilustrando o aumento de biomassa na cultura de cana-de-açúcar de diferentes doses de OPA-MOF (eixo X) em solo LVAd (solo arenítico);
- A **FIG.12B** mostra os gráficos ilustrando o aumento de biomassa na cultura de cana-de-açúcar de diferentes doses de OPA-MOF (eixo X) em solo LVdf (solo basáltico);

- A **FIG. 13A** mostra os gráficos que ilustram a redução da intensidade de emissão de CO_2 , ou da taxa de respiração do solo, resultante da aplicação de MOF em solo LVAd (solo arenítico);
- A **FIG. 13B** mostra os gráficos que ilustram a redução da intensidade de emissão de CO_2 , ou da taxa de respiração do solo, resultante da aplicação de MOF em solo LVdf (solo basáltico);
- A **FIG. 14A** mostra os gráficos que evidenciam o aumento da clorofila nas folhas de cana-de-açúcar em resposta à aplicação de MOF em solo LVAd (solo arenítico);
- A **FIG. 14B** mostra os gráficos que evidenciam o aumento da clorofila nas folhas de cana-de-açúcar em resposta à aplicação de MOF em solo LVdf (solo basáltico);
- A **FIG. 15A** mostra o aumento na fração ativa do solo como resultado da adição das doses de MOF em solo LVAd (solo arenítico), essa fração é correspondente ao carbono da biomassa microbiana, parte viva da matéria orgânica do solo e principal reserva de carbono;
- A **FIG. 15B** mostra o aumento na fração ativa do solo como resultado da adição das doses de MOF em solo LVdf (solo basáltico), essa fração é correspondente ao carbono da biomassa microbiana, parte viva da matéria orgânica do solo e principal reserva de carbono;
- A **FIG. 16A** apresenta o efeito do aumento da disponibilidade de fósforo no solo LVAd com adição de MOF;
- A **FIG. 16B** apresenta o efeito do aumento da disponibilidade de fósforo no solo LVdf com adição de MOF;
- A **FIG. 17A** apresenta o índice de saturação por base (V%) estável com a aplicação do MOF em solo LVAd;
- A **FIG. 17B** apresenta o índice de saturação por base (V%) estável com a aplicação do MOF em solo LVdf;
- A **FIG. 18A** apresenta os valores médios do estoque de carbono do solo, destacando o impacto dos tratamentos com MOF em solo LVAd. Os resultados indicam um aumento de até 33% no estoque de carbono quando comparado ao solo sem aplicação de MOF (controle);

- A **FIG. 18B** apresenta os valores médios do estoque de carbono do solo, destacando o impacto dos tratamentos com MOF em solo LVdf. Os resultados indicam um aumento de até 33% no estoque de carbono quando comparado ao solo sem aplicação de MOF (controle).

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0028] A presente invenção descreve um processo mecanoquímico para a produção de estruturas metal-orgânicas (MOFs) distintas, com capacidade para uso agrônomo visando a remineralização e regeneração do solo. As estruturas, compostas por metais, como ferro, magnésio, zinco, cobre, alumínio, íons como amônio (NH_4^+), fosfato (HPO_4^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) e ligantes orgânicos como ácido oxálico e ácido gálico, apresentando diferentes sistemas cristalinos, são produzidas de forma seletiva utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotante. O processo mecanoquímico empregado na produção das MOFs proporciona uma produção contínua, mais econômica, em grande escala e sustentável, representando um avanço em relação aos métodos convencionais.

[0029] A concretização da presente invenção contempla quatro estruturas distintas, todas desenvolvidas sob temperaturas variando entre 60°C e 130°C, com velocidade de extrusão ajustada entre 50 e 100 rpm. A proporção dos reagentes, assim como o fluxo de água, segue as especificações descritas a seguir.

[0030] A Estrutura 1, de estrutura monoclinica, é obtida utilizando-se:

- 1 equivalente molar de cloreto férrico (FeCl_3);
- 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$);
- 2 equivalentes molares de fosfato de amônio bibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
- 60 a 130 °C;
- 50 a 100 rpm;
- fluxo de água ajustado entre 5 e 10 mL/min.

[0031] Para obtenção da Estrutura 2, estrutura não determinada, emprega-se:

- 1 equivalente molar de cloreto férrico FeCl_3 ;
- 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$);
- 2 equivalentes molares de fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
- Sem fluxo de água.

[0032] Para obtenção da Estrutura 3, estrutura ortorrômbica, emprega-se:

- 1 equivalente molar de cloreto férrico FeCl_3 ;
- 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$);
- 1,5 equivalente molar de fosfato de amônio monobásico ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$);
- 60 a 110 °C;
- 50 a 80 rpm;
- Sem fluxo de água.

[0033] Para obtenção da Estrutura 4, estrutura monoclinica, emprega-se:

- 1 equivalente molar de sulfato de magnésio (MgSO_4);
- 0,5 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$);
- 1 equivalente molar de fosfato de amônio bibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$);
- 60 a 110 °C;
- 50 a 80 rpm;
- Sem fluxo de água.

[0034] A presente invenção foi concretizada por meio de um processo contínuo de produção de estruturas metal-orgânicas porosas (MOFs) em extrusora de dupla rosca, com etapas padronizadas que permitem a fabricação de diferentes formulações a partir de variações controladas nos reagentes e nas condições de operação. O processo inicia-se com a etapa de mistura dos reagentes **(E1)**, que compreende sais metálicos (como cloreto férrico ou sulfato de magnésio), ácido oxálico e fosfato de amônio bi/monobásico. Essa mistura é realizada por um período de 15 minutos em misturador fechado, sob agitação contínua, garantindo a uniformidade da composição antes do processamento.

[0035] A seguir, a mistura seca é alimentada continuamente em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional, com roscas de diâmetro de 16 mm e relação de comprimento do canhão pelo diâmetro da rosca de 40 ($L/D = 40$) **(E2)**. As temperaturas do barril são ajustadas em um perfil crescente, geralmente entre 60 e 130°C, e a rotação das roscas varia de 50 a 100 rpm, assegurando tempo de residência suficiente para a formação da rede metal-orgânica.

[0036] Através da caracterização físico-química, na **FIG.2** é apresentado o difratograma de raios-X (DRX) do OPA-MOF sintetizado pela rota convencional

hidrotermal e as outras estruturas obtidas através da extrusão. Através da **FIG.2** é possível perceber ao longo do eixo x (2θ), os planos de difração permanecem intactos, apresentando os principais picos de difração, com uma visível perda de intensidade, muito provavelmente devido ao tempo curto de nucleação dos cristais, diminuindo a densidade eletrônica, porém, com sua estrutura cristalina preservada, evidentemente exemplificado no $2\theta = 10 - 12,5^\circ$; $2\theta = 15 - 17,5^\circ$ e, principalmente, na ampla faixa de $2\theta = 22,5$ a $32,5^\circ$. Portanto, através da análise de DRX é possível verificar a reprodutibilidade do processo. As **FIG.3 - 5** apresentam os difratogramas das demais estruturas produzidas pelo método mecanoquímico descrito pela tecnologia. Os difratogramas, comprovam a produção das estruturas cristalinas do OPA-MOF de forma seletiva modificando as condições do processo mecanoquímico de síntese. A **FIG. 5** apresenta o difratograma do MOF sintetizado empregando o sal de magnésio (Mg II) no lugar do sal de ferro (Fe III), confirmando a eficiência do método na produção de estruturas cristalinas de OPA-MOF.

[0037] O OPA-MOF contendo magnésio foi encontrado na forma de um mineral em cavernas no Arizona (EUA), por **Kampf et al. (2019)**. Segundo os autores, a formação do mineral, denominado *Phoxite*, ocorre pela deposição de guano (ou esterco de morcego), que contém oxalato de amônio ($C_2O_4(NH_4)_2$), sobre rochas de estruvita (NH_4MgPO_4). O contato do guano com a estruvita, por longos períodos em ambientes úmidos e quentes, acaba formando o OPA-MOF de magnésio de forma natural. Entretanto, utilizando o processo mecanoquímico por extrusão, é possível obter a *Phoxite* sintética de forma econômica, sustentável e com alto grau de pureza - **FIG 5**.

[0038] Os espectros de FT-IR e Raman do MOF foram registrados na faixa de $4000-750\text{ cm}^{-1}$ e $200-1800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As **FIG. 6-8** mostram os espectros de FT-IR do MOF preparado pelo processo mecanoquímico e pelo processo hidrotermal. Os espectros evidenciam o pico largo próximo a região de 3300 cm^{-1} característico da vibração de estiramento N-H/O-H. As bandas presentes próximas às regiões de 1670 , 1420 , 1020 e 910 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos grupos C-O, C-C, C-O e P-O, respectivamente. O espectro de Raman da estrutura 4 ou *Phoxite* sintética, ilustrado na **FIG. 9**, mostra as bandas nas regiões de 1700 e 1500 cm^{-1} que são características

as vibrações dos grupamentos NH_2 e vibrações simétricas C-O, respectivamente, características complementares as informações obtidas por espectroscopia de FT-IR. Além disso, as vibrações dos estiramentos das ligações P-O do grupo fosfato são caracterizadas pelas bandas em 1050, 600 e 534 cm^{-1} , e as demais bandas nas regiões de menor comprimento de onda, em 470, 301, 243, 159 e 122 cm^{-1} correspondem às vibrações da rede de coordenação octaédrica dos sítios do centro metálico de Mg (II).

[0039] Adicionalmente, na **FIG. 10** é mostrada a micrografia eletrônica do OPA-MOF. A micrografia em questão, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), revela um conjunto de partículas cujas formas prismáticas e lamelares evocam um processo de cristalização altamente direcionado. A barra de escala, de 1 μm , aponta que essas estruturas se estendem do submicrométrico a alguns micrômetros, indicando controles precisos de nucleação e crescimento no método de síntese empregado. Em primeiro plano, destacam-se prismas alongados, com relação de aspecto pronunciado, sugerindo que o material possui planos cristalográficos com taxas de crescimento distintas. Ao lado, observam-se placas mais espessas e blocos poliédricos, vestígios de agregação ou de etapas iniciais de nucleação que não evoluíram para a forma prismática.

[0040] Aplicação das MOFs (**E3**) como fertilizantes e condicionadores de solos (**FIG. 11**) foram realizados, primeiramente, em casa de vegetação, utilizando vasos preenchidos com 14 kg de terra seca. O solo adicionado a cada vaso foi isolado, com um saco plástico para evitar a perda de material. Os experimentos constituíram nos seguintes tratamentos com as doses de MOF (estrutura monoclinica) equivalente a 0,4; 0,5; 1; 2 e 4 toneladas de MOF por hectare e um solo controle (sem MOF). Para os experimentos foram selecionados dois solos: Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd) e o Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), originados de arenito e basalto, respectivamente, e diferentes culturas agrícolas: cana-de-açúcar, milho, café e amendoim.

[0041] Também foi realizada a aplicação (**E4**) das MOFs como fertilizantes e condicionadores de solo em campo. As áreas destinadas à aplicação do MOF foram previamente mapeadas conforme a tipologia de argila. Para cada cultura, selecionou-se

um talhão com solo derivado de rocha basáltica, caracterizado por maior presença de óxidos de ferro e predominância de minerais silicatados do tipo 1:1, como a caulinita. Após a definição técnica das áreas experimentais, foram selecionados talhões cultivados com cana-de-açúcar e dois talhões cultivados com soja.

[0042] Em cada talhão, representativo com intervalos mineralógicos distintos, também referido como tipo de argila, foram demarcadas oito parcelas experimentais, cada uma com dimensão de 3 m², dispostas sob a linha de plantio. Cada parcela foi subdividida em três quadrantes de 1 m². Em cada quadrante (1 m²), a MOF foi aplicada manualmente a lanço, diretamente sobre a superfície do solo, na dose de 40 g/m². Nos casos em que havia presença de palhada, esta foi temporariamente removida, a MOF foi aplicada de maneira homogênea, e a palhada foi posteriormente realocada sobre a parcela. Não foi realizada a incorporação mecânica das MOFs ao solo. Assim, cada parcela (3 m²) recebeu um total de 120 g de MOF.

[0043] Das oito parcelas de cada unidade experimental, duas foram designadas como controles, ou seja, não receberam aplicação de MOF.

[0044] Antes da aplicação de MOF, foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0–20 cm e 20–40 cm, em todas as parcelas experimentais. Após a aplicação, foram realizadas até três coletas, por parcela, nas mesmas profundidades, em diferentes épocas, com intervalo de 20 dias entre as campanhas, totalizando até 120 dias de monitoramento após a aplicação.

[0045] Além das coletas de solo, em cada avaliação a campo também foram realizadas medições da emissão de gases do solo utilizando um analisador portátil do fluxo de CO₂ do solo.

[0046] As MOFs utilizadas demonstraram excelente desempenho como fertilizantes e promotores das funções ecossistêmicas do solo, promovendo melhorias significativas em comparação ao grupo controle (solo sem MOF):

- Aumento na Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo, indicando maior fertilidade;
- Aumento de 80% do C da biomassa microbiana do solo, evidenciado a revitalização do solo;

- Aumento de até 50% na biomassa das culturas, demonstrando o impacto positivo na produção agrícola;
- Aumento de até 70% na concentração de clorofila nas culturas, indicando maior eficiência fotossintética;
- Redução do fluxo de CO₂ do solo, evidenciando o potencial de sequestro de carbono e mitigação das emissões de CO₂;
- Aumento da disponibilidade de fósforo no solo, melhorando a nutrição das plantas;
- Estabilidade no índice de saturação por bases do solo (V%), indicando que o produto não promove a acidificação do solo, em níveis que prejudiquem a disponibilidade de nutrientes.

[0047] A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do solo teve aumento entre 10% e 16% com a aplicação de MOF em comparação ao tratamento controle no solo arenítico (LVAD) - **FIG. 11A e B**. No solo basáltico este incremento foi menos acentuado, com aumento na CTC de aproximadamente 5% com a aplicação de MOF.

[0048] A **FIG. 12A e B** apresenta o ganho expressivo de produtividade da cana-de-açúcar quando MOF foi aplicado. No solo LVAD houve um aumento na produção de biomassa de 58% (95 kg/ha) quando comparado ao controle (60 kg/ha). No solo LVdf houve um incremento de 41%, também com a dose de 0,4 t/ha (92 kg/ha) quando comparado ao controle (65 kg/ha).

[0049] A interação das MOFs com os minerais do solo acaba estabilizando os compostos orgânicos, resultando um aumento na retenção de carbono na matriz do solo. Esse processo reduz a emissão de CO₂ e aumenta a fixação de carbono a longo prazo. A **FIG. 13A e B**, que apresenta a taxa de respiração do solo, mostra uma redução de 14% na emissão de CO₂ no solo LVAD, quando aplicado a dose de 0,4 t/ha de MOF. No solo LVdf a redução foi menos pronunciada, de 10% em relação ao controle, quando a dose de 0,5 t/ha foi aplicada.

[0050] A clorofila é responsável pela fotossíntese, processo pelo qual as plantas convertem a energia solar em energia química. Sendo assim, um aumento no teor de clorofila pode indicar plantas mais saudáveis, uma produção maior de energia e, conseqüentemente, uma maior captura de CO₂ atmosférico pelo processo. Além disso,

sabendo que as clorofilas apresentam uma relação direta com suprimentos de nitrogênio (N), um maior teor de clorofila implica em um aumento no rendimento de biomassa das plantas. A **FIG. 14A e B** apresenta um aumento de 74% no teor de clorofila total quando comparamos o solo controle (2,06 µg/mL) ao solo com a dose de 0,4 t/ha de MOF (3,58 µg/mL) em LVAd. Em adição, no solo LVdf esse aumento foi de 25% comparando o controle (2,10 µg/mL) à dose de 0,4 t (2,63 µg/mL).

[0051] O Carbono da Biomassa Microbiana (CBM) é considerado a fração ativa do solo, é um compartimento central do ciclo de carbono no solo e vem a ser um dos principais indicadores biológicos da qualidade do solo. A **FIG. 15A e B**, apresenta os valores de CBM com um incremento de mais de 80% no solo LVAD, para doses de 0,4 t/ha de MOF. No solo LVdf, a dose de 0,4 t/ha causou um incremento menos expressivo, de 34% de CBM.

[0052] A OPA-MOF utilizada nos testes agrônômicos contém 17% em peso de fósforo (P) em sua estrutura. Entretanto, observou-se que após a aplicação de MOF, a quantidade de fósforo (P) disponível no solo se tornou maior do que a quantidade total do fósforo presente na estrutura cristalina da MOF. A **FIG. 16A e B** apresenta os valores do incremento da quantidade de fósforo disponível no solo após a adição de MOF. No solo LVAD, a menor dose de MOF (0,4 t/ha) promoveu um aumento de 41% na disponibilidade de fósforo. Na maior dose (2 t/ha), esse incremento superou os 70% quando comparado aos valores do controle. Em solo LVdf, menos responsivo à MOF, os incrementos, apesar de menores, conseguiram disponibilizar 20% de fósforo a mais para a dose menor de MOF, quando comparado ao controle. Para a dose de 1 t/ha, essa disponibilidade chegou a aproximadamente 50%. Dessa forma, além de substituir fertilizantes convencionais no fornecimento de fósforo, a MOF consegue disponibilizar o fósforo já presente no solo, diminuindo o consumo de fertilizantes à base de fósforo. A diminuição desses fertilizantes, além de gerar economia na preparação do solo, também reduziria a emissão de CO₂ oriunda da sua produção.

[0053] Independente da dose de MOF aplicada, o índice de saturação por bases (V%) permaneceu acima de 70%, o que proporciona condições favoráveis para o desenvolvimento da maioria das culturas, indicando que mesmo com aumento do teor

de acidez potencial (H+Al) com a aplicação de MOF, nutrientes como Ca, Mg e K continuarão disponíveis em proporções ótimas para as plantas (**FIG. 17A e B e 18A e B**).

[0054] Essa abordagem integrada e escalável demonstra a versatilidade do processo, permitindo a fabricação de MOFs com propriedades químicas, estruturais e funcionais ajustáveis conforme a aplicação-alvo. O uso da extrusão como rota sintética contínua representa um avanço técnico relevante, oferecendo uma alternativa eficiente, econômica e ambientalmente favorável aos métodos convencionais de síntese de MOFs.

[0055] REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Rojas, S.;Rodríguez-Diéguez, A.; Horcajada, P. **Metal–Organic Frameworks in Agriculture**. ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 16983-17007.;
- Bahia, A.S.R.S; Júnior, J.M; Panosso, A.R; Camargo, L.A; Siqueira, D.S; Teixeira, D.B.T; La Scala, N. **Field-scale spatial correlation between contents of iron oxides and CO₂ emission in Oxisol cultivated with sugarcane**. Scientia Agrícola, v. 72, n. 2, 2013.;
- Ramos, C. G., Dos Santos, D., De Medeiros, L., Gomez, L. F., Oliveira, S., Schneider, I. A. H.,Kautzmann, R. M. **Evaluation of soil re-mineralizer from by-product of volcanic rock mining: experimental proof using black oats and maize crops**. Natural Resources Research, 29, 2020.;
- La Scala, N.; Marques Junior, J.; Pereira, G.T.; Corá, J.E. **Carbon dioxide emission related to Chemical properties of a tropical bare soil**. Soil Biology and Biochemistry, n. 32, 2000.;
- Leal, F.T.; França, A.B.C.; Siqueira, D.S.; Teixeira, D.B.; Marques Júnior, J.; La Scala Júnior, N. **Characterization of potential CO₂ emissions in agricultural areas using magnetic susceptibility**. Scientia Agrícola, n. 72, 2015.
- Kampf A.R.; Celestian A. J.; Nash B. P.; Marty J. **Phoxite, (NH₄)₂Mg₂(C₂O₄)(PO₃OH)₂(H₂O)₄, the first phosphate-oxalate mineral**. American Mineralogist, v. 104, 973, 2019.

REIVINDICAÇÕES

- 1. PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF), caracterizado por** compreender: etapa de mistura de reagentes precursores sólidos (**E1**); etapa de processamento da mistura dos referidos reagentes em uma extrusora de dupla rosca co-rotante, de forma contínua, sob temperaturas de barril entre 60°C e 130°C com rotação variando de 50 a 100 rpm, com ou sem a adição controlada de fluxo de água, para formar a referida estrutura metal-orgânica (MOF) em fase sólida (**E2**); e, por fim, a aplicação das MOFs, na agricultura, como fertilizantes e condicionadores de solos (**E3**).
- 2. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de os reagentes precursores compreenderem pelo menos um sal metálico, pelo menos um ligante orgânico e uma fonte de fosfato e/ou uma fonte de amônio.
- 3. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de o sal metálico ser selecionado de cloreto férrico (FeCl_3) ou sulfato de magnésio (MgSO_4).
- 4. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de o ligante orgânico ser ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) ou ácido gálico ($\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$).
- 5. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de a fonte de fosfato ser fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ou fosfato de amônio monobásico ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$).
- 6. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de o fluxo de água, quando presente, ser ajustado entre 5 e 10 mL/min.
- 7. PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, para obtenção de estrutura metal-orgânica do tipo Oxalato-Fosfato-Amônio (OPA-MOF) monoclinica (Estrutura 1), **caracterizado por** utilizar como reagentes, 1 equivalente molar de cloreto férrico (FeCl_3), 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e 2 equivalentes molares de fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), com fluxo de água ajustado entre 5

e 10 mL/min, temperatura entre 60 e 130°C e velocidade de extrusão entre 50 e 100 rpm.

8. **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, para obtenção de uma estrutura metal-orgânica (Estrutura 2), **caracterizado por** utilizar como reagentes, 1 equivalente molar de cloreto férrico (FeCl_3), 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e 2 equivalentes molares de fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), sem fluxo de água, com temperatura entre 60 e 130°C e velocidade de extrusão entre 50 e 100 rpm.
9. **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, para obtenção de uma estrutura metal-orgânica ortorrômbica (Estrutura 3), **caracterizado por** utilizar como reagentes, 1 equivalente molar de cloreto férrico (FeCl_3), 1 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e 1,5 equivalente molar de fosfato de amônio monobásico ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$), sem fluxo de água, com temperatura entre 60 e 110 °C e velocidade de extrusão entre 50 e 80 rpm.
10. **PROCESSO**, de acordo com a reivindicação 1, para obtenção de uma estrutura metal-orgânica monoclinica (Estrutura 4), **caracterizado por** utilizar como reagentes, 1 equivalente molar de sulfato de magnésio (MgSO_4), 0,5 equivalente molar de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e 1 equivalente molar de fosfato de amônio dibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), sem fluxo de água, com temperatura entre 60 e 130°C e velocidade de extrusão entre 50 e 100 rpm.
11. **USO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICA (MOF)**, obtidas de acordo com o processo definido na reivindicação 1, **caracterizado por** ser na agricultura, aplicado conforme a mineralogia ou tipologia de argila do solo.
12. **USO**, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** ser como fertilizante agrícola.
13. **USO**, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** ser como condicionador de solo.

FIG.1

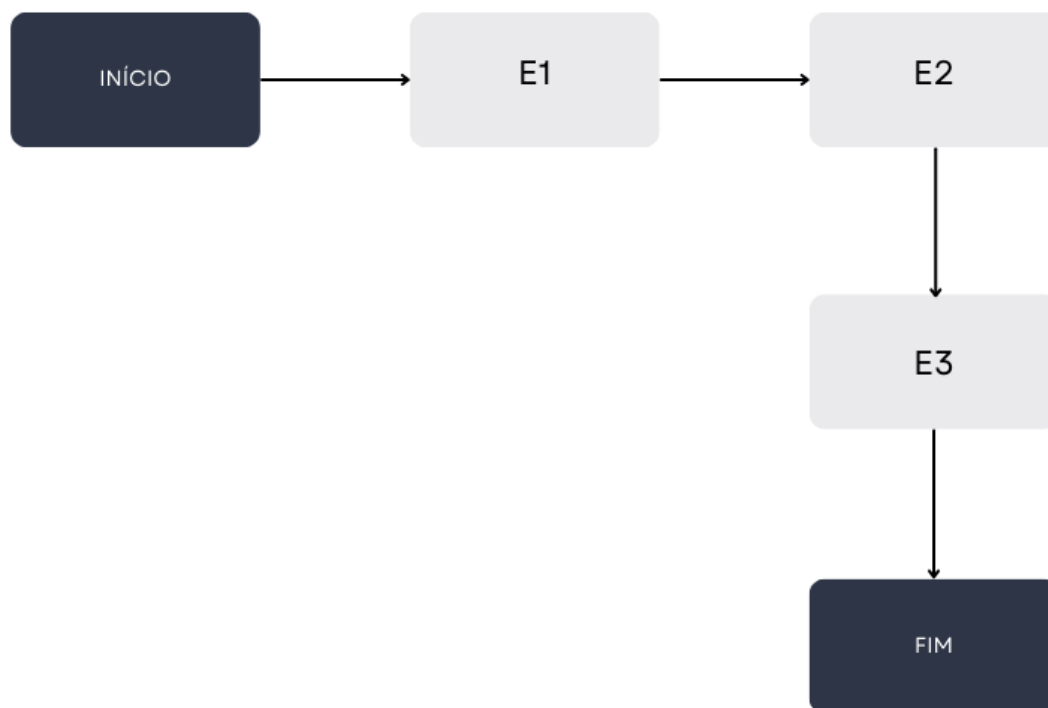


FIG.2

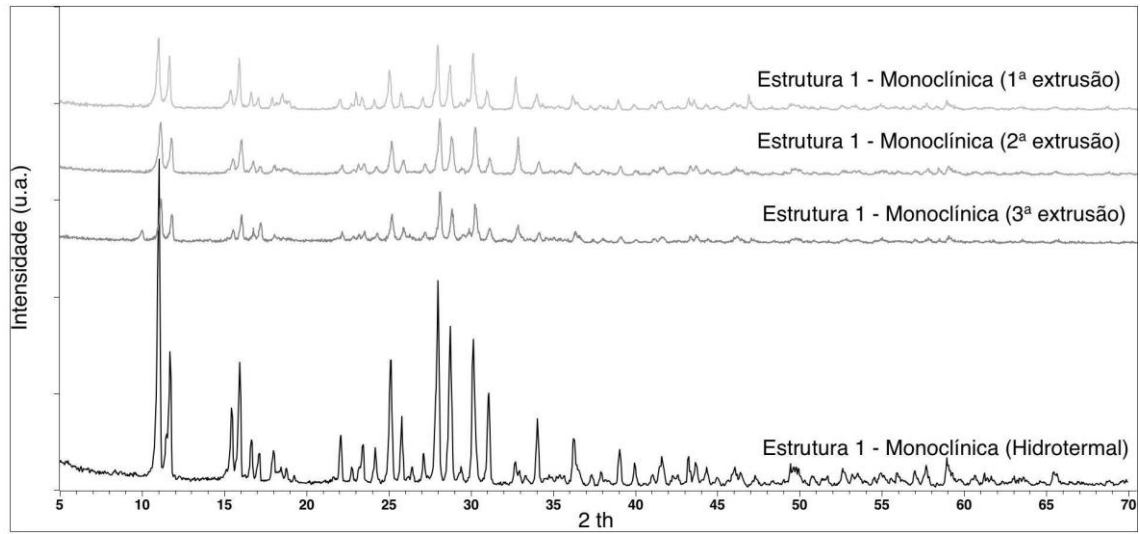


FIG.3

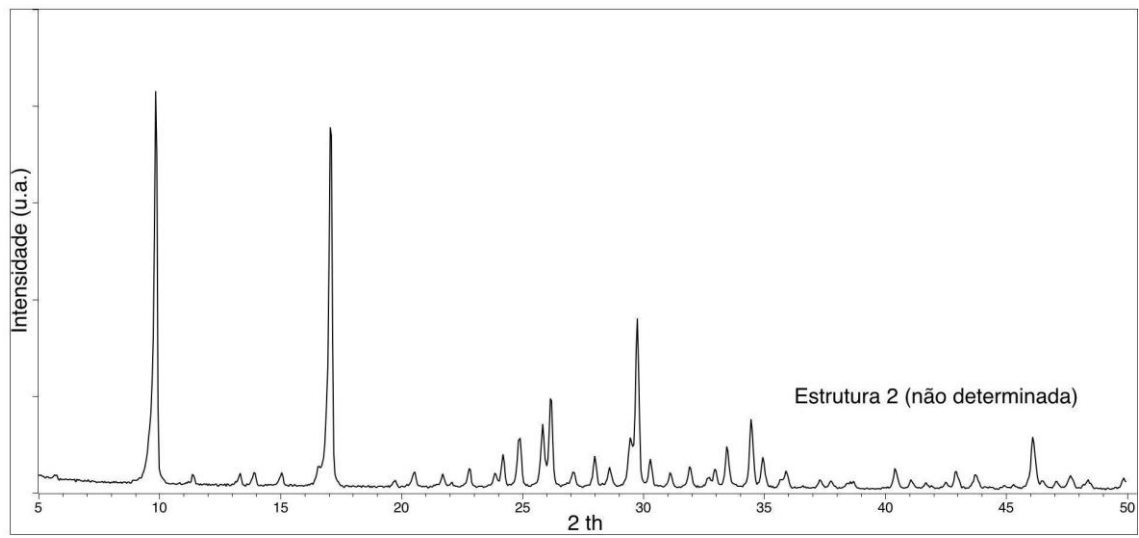


FIG.4

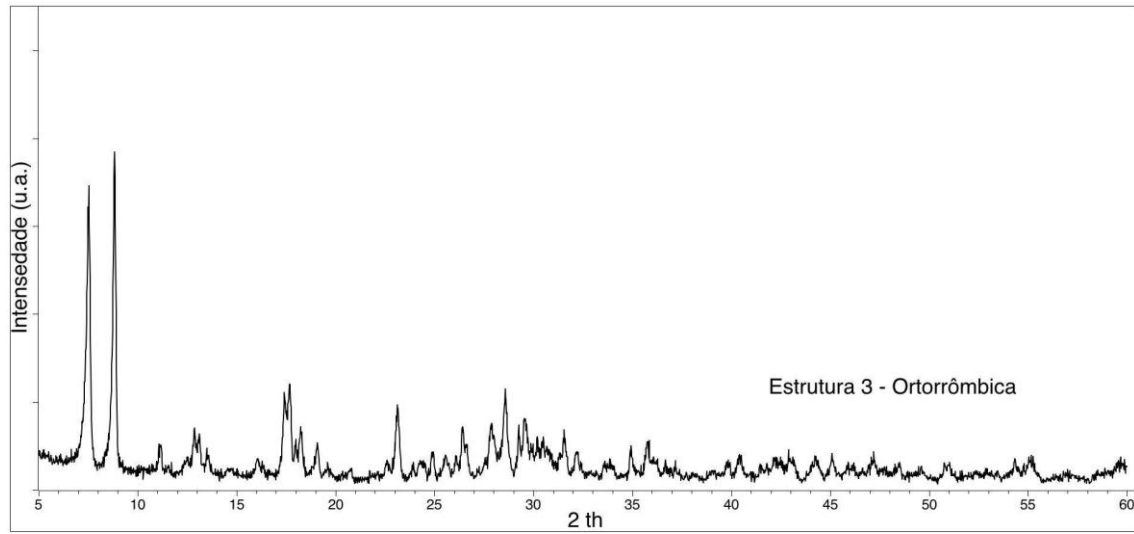


FIG.5

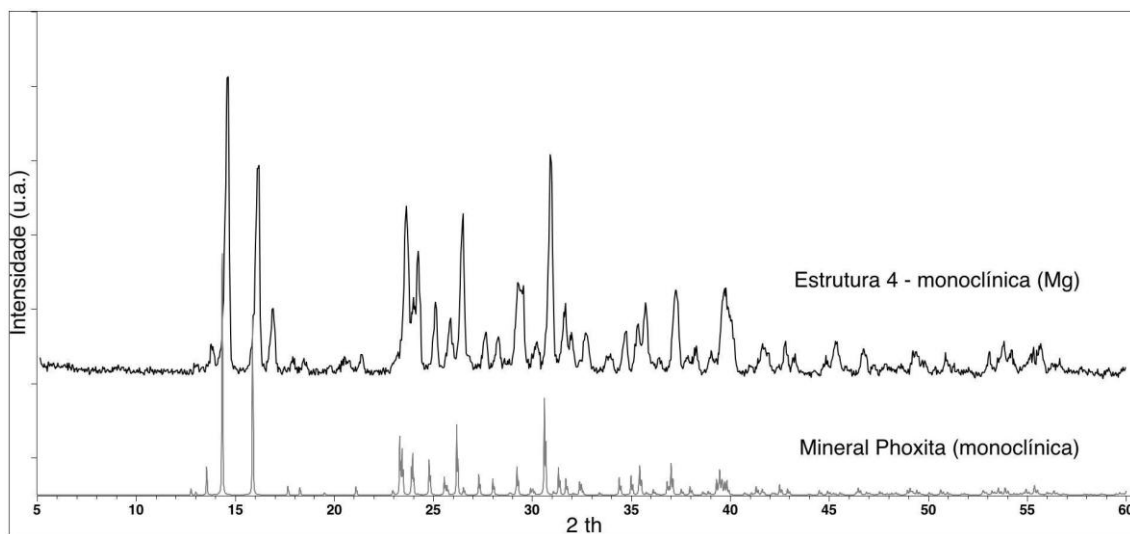


FIG.6

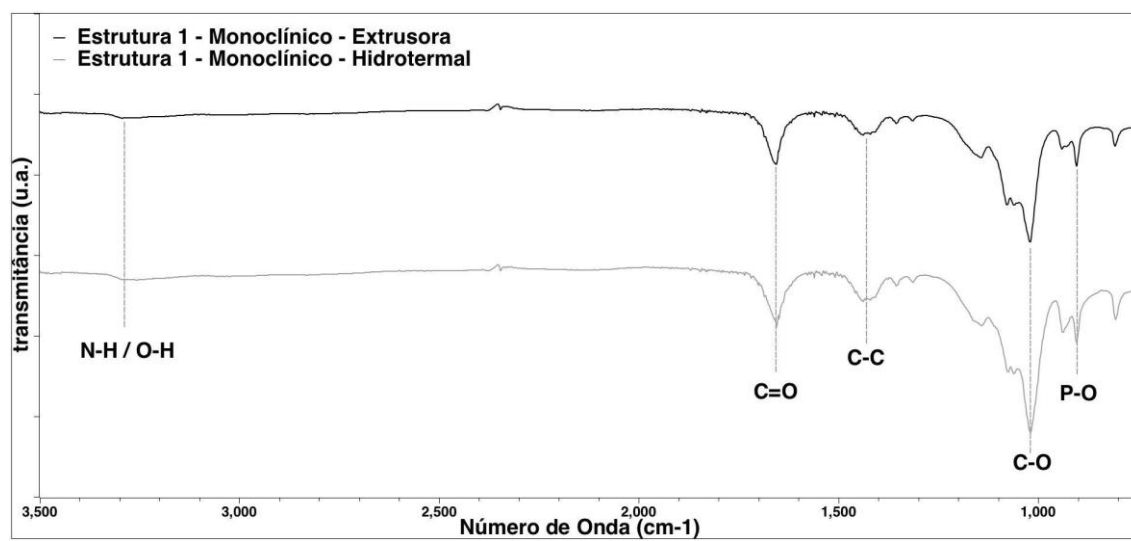


FIG.7

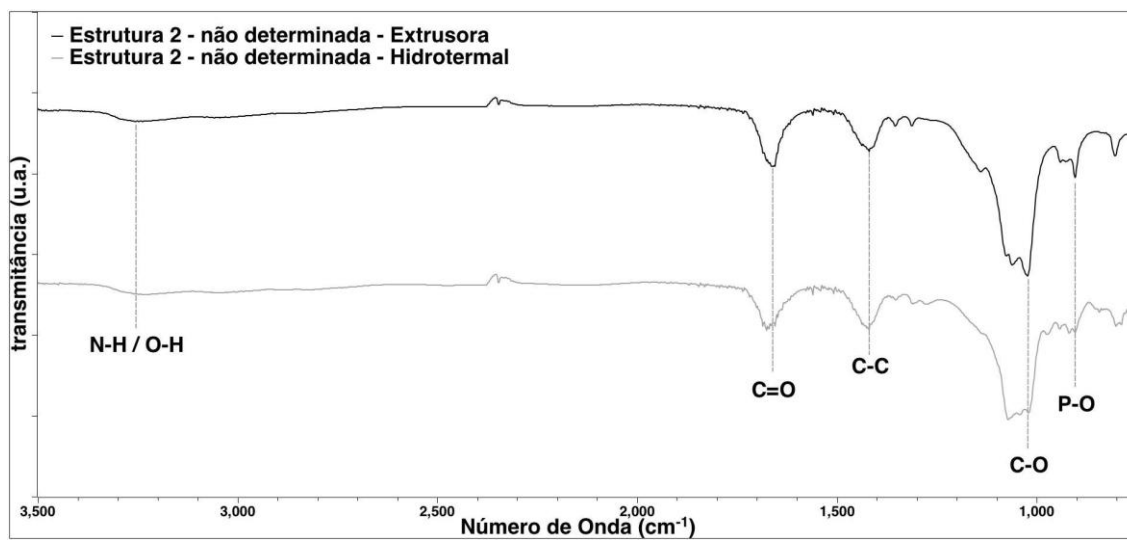


FIG.8

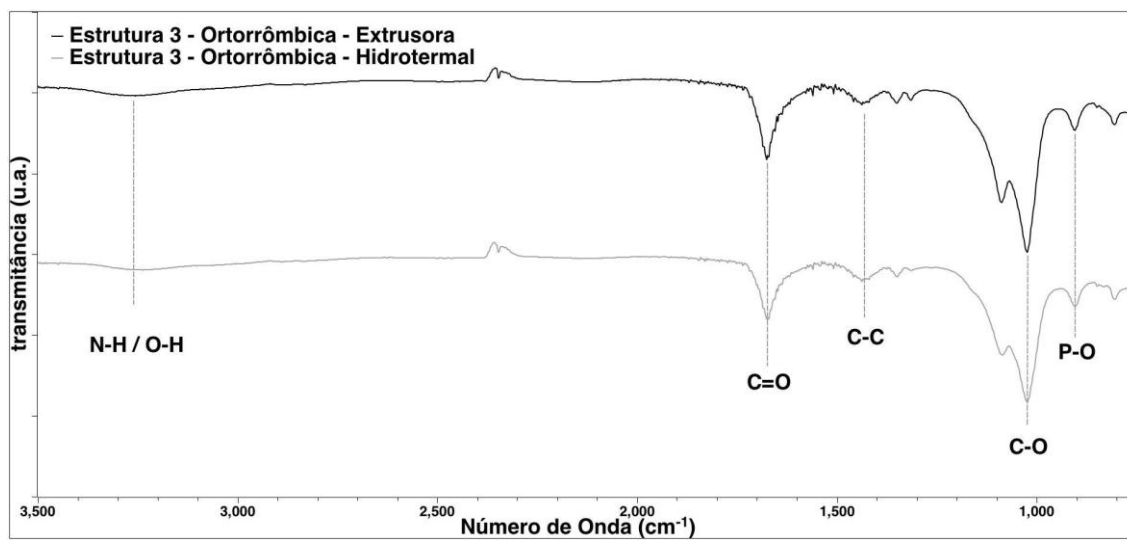


FIG.9

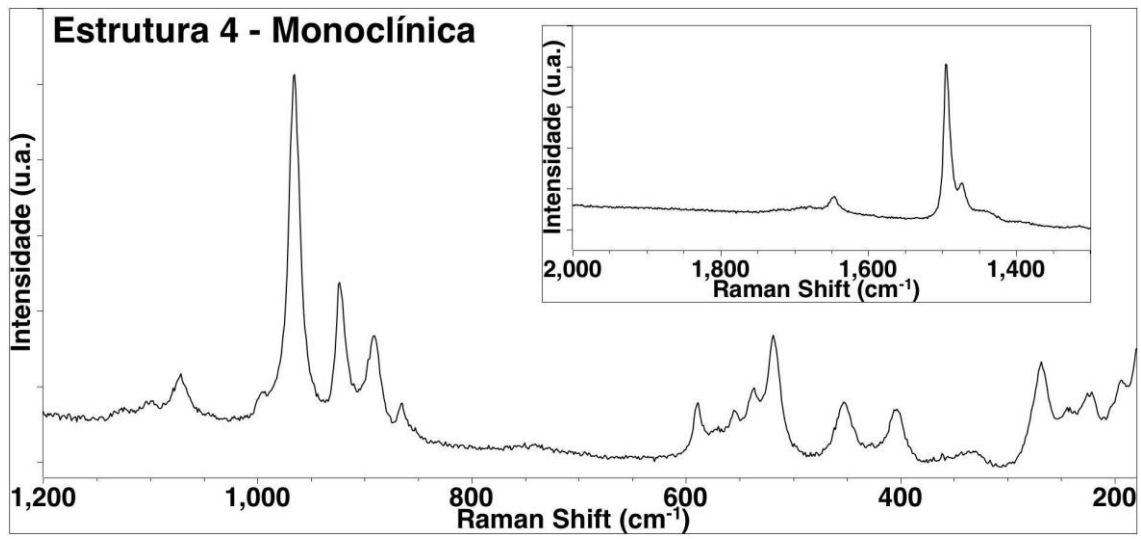


FIG. 10

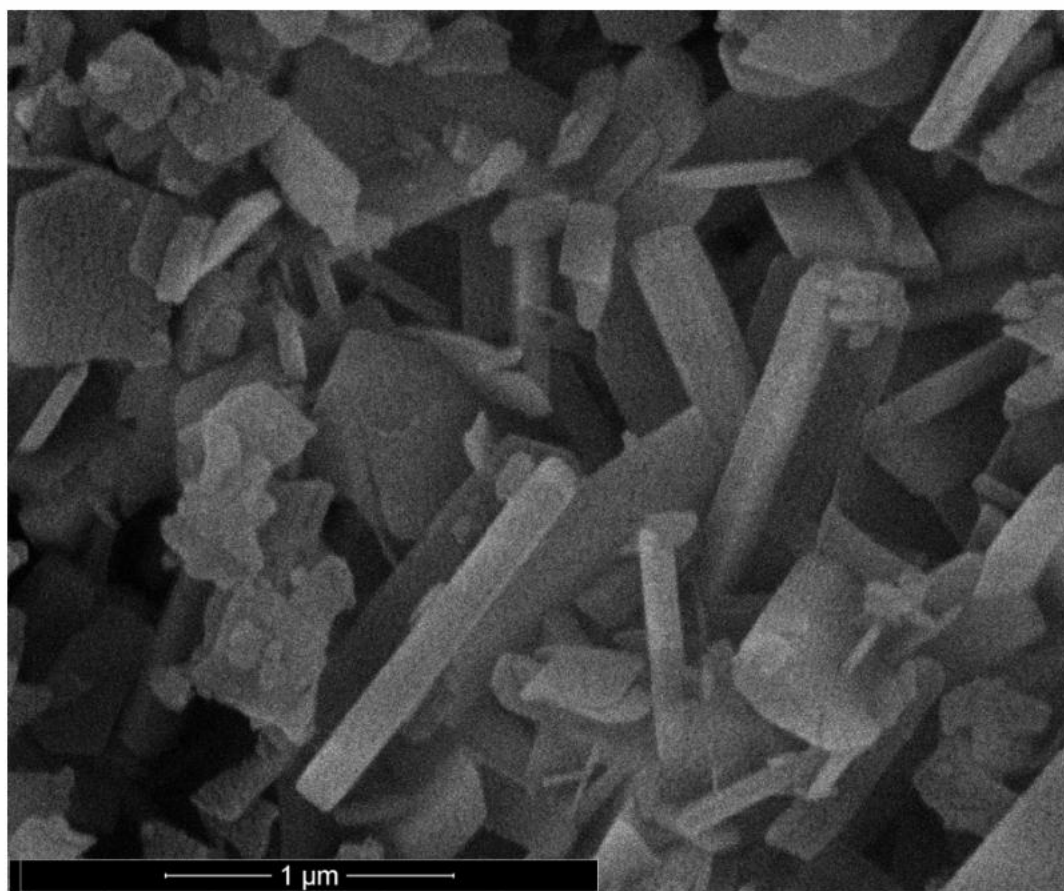


FIG. 11A

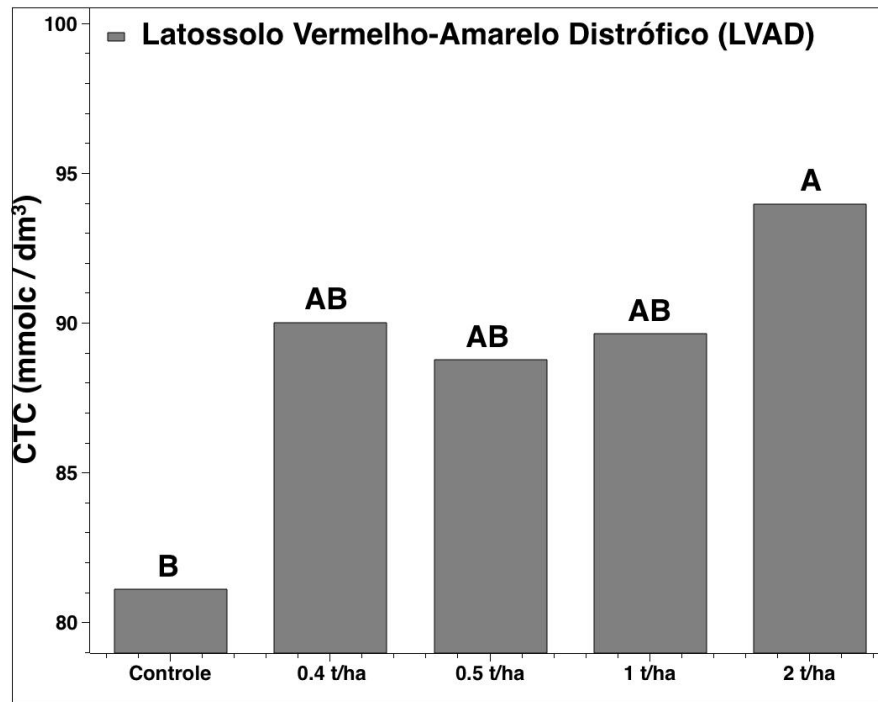


FIG. 11B

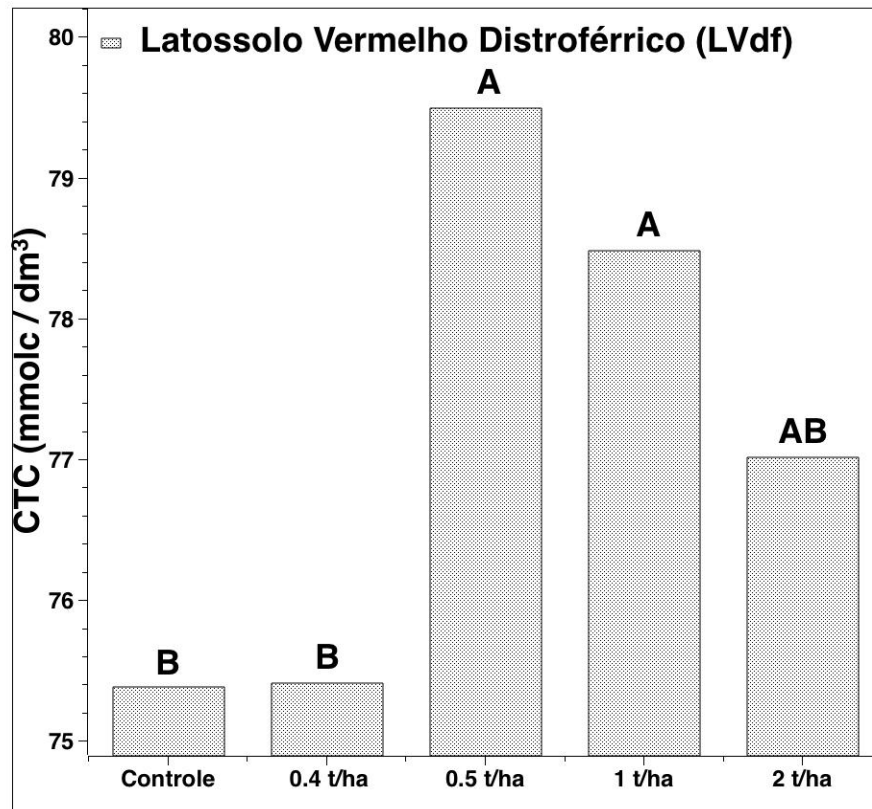


FIG. 12A

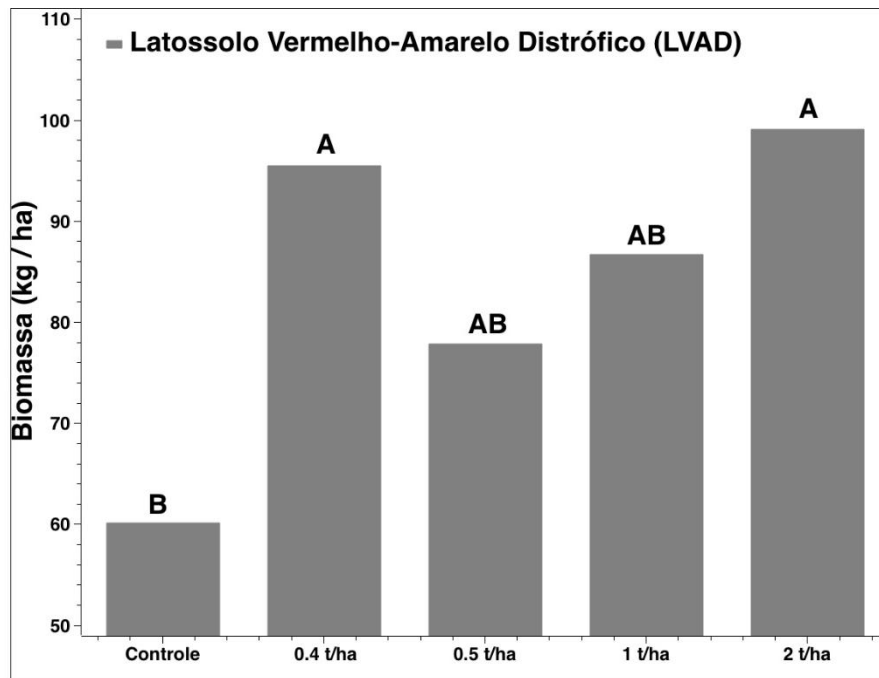


FIG. 12B

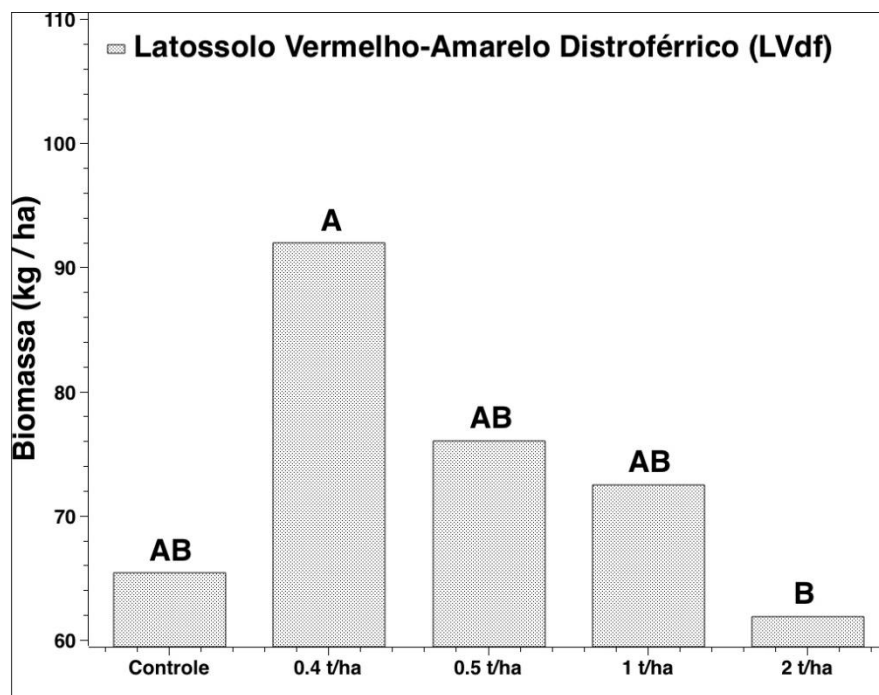


FIG. 13A

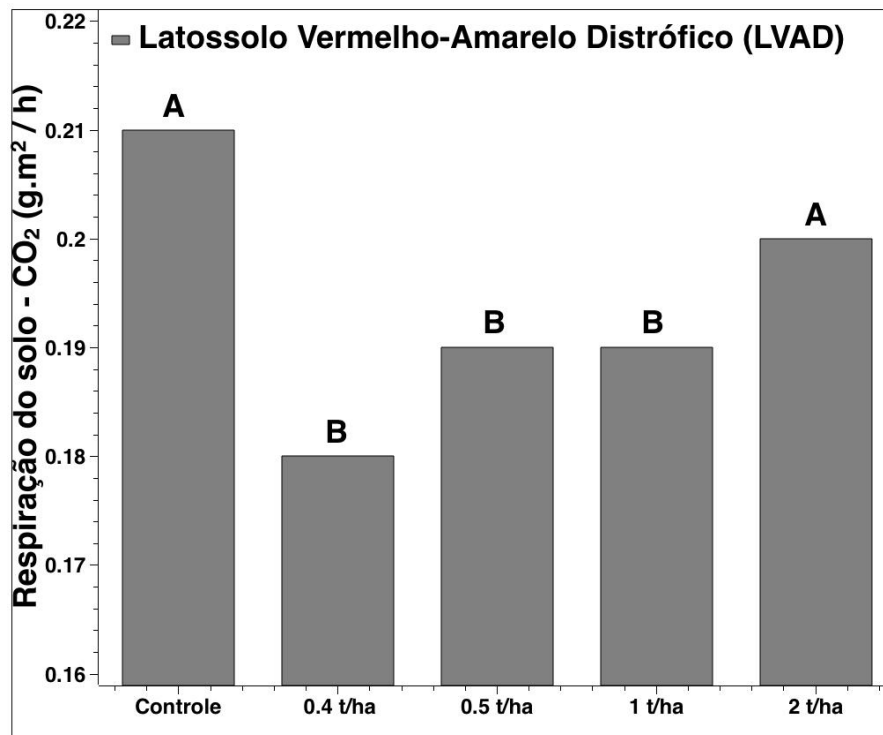


FIG. 13B

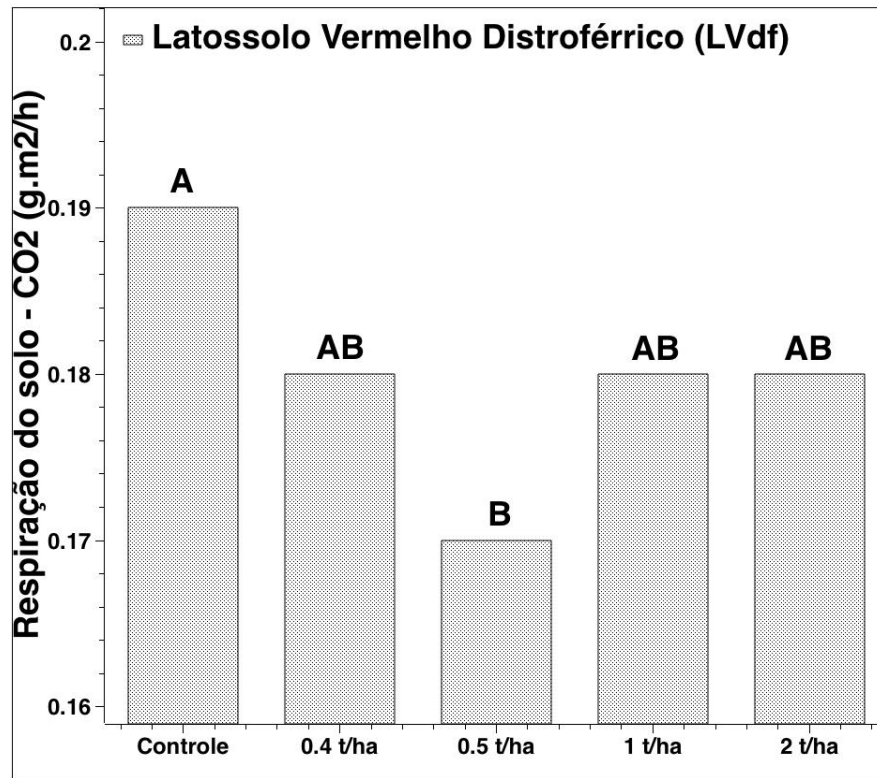


FIG. 14A

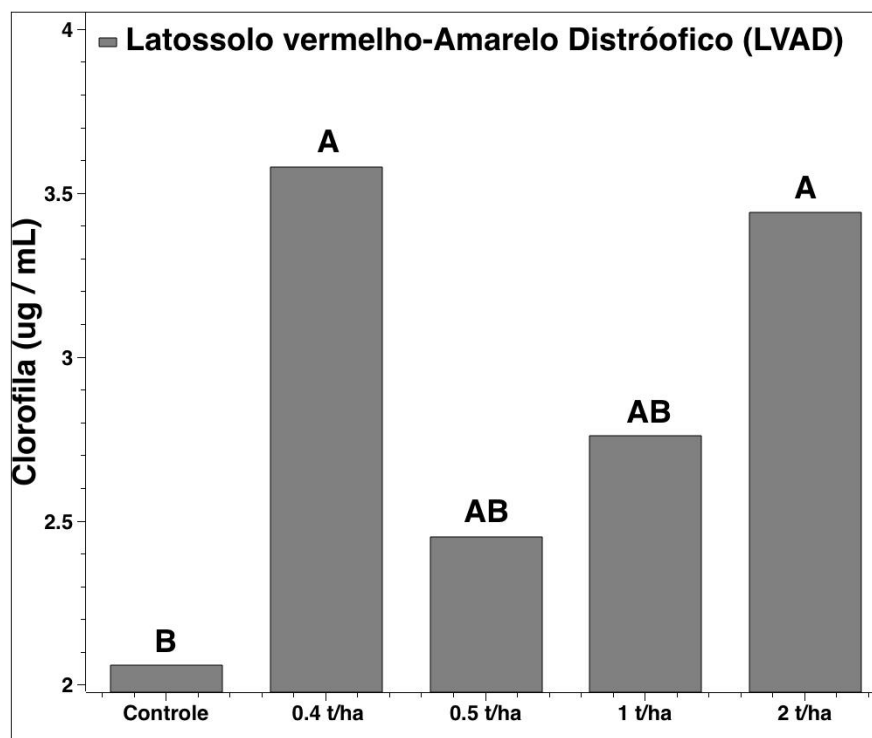


FIG. 14B

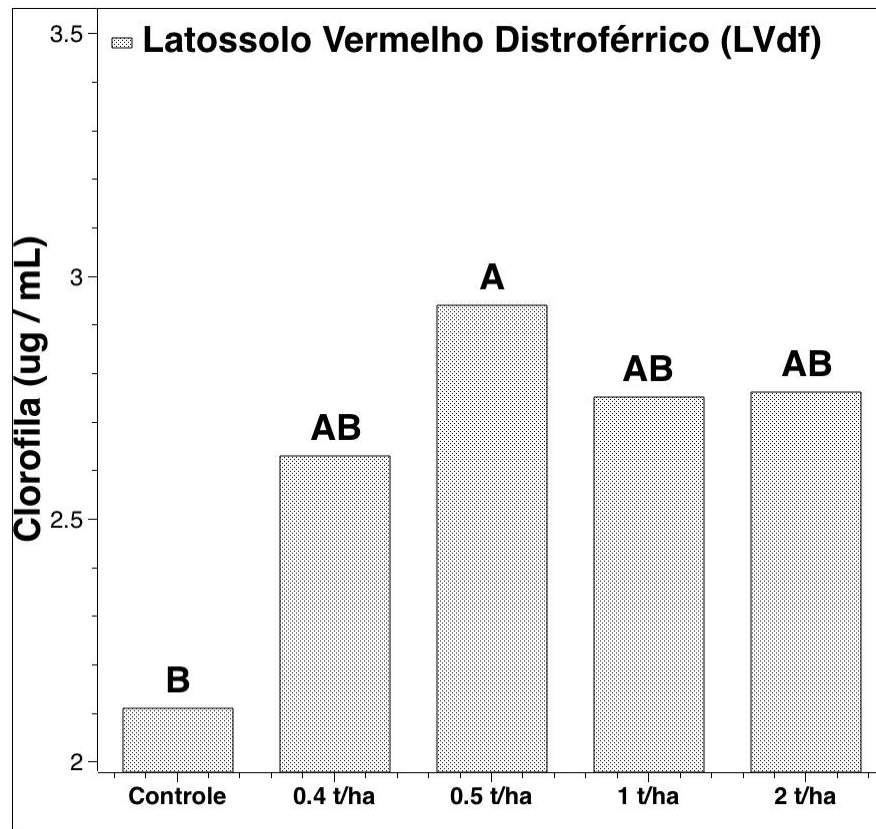


FIG. 15A

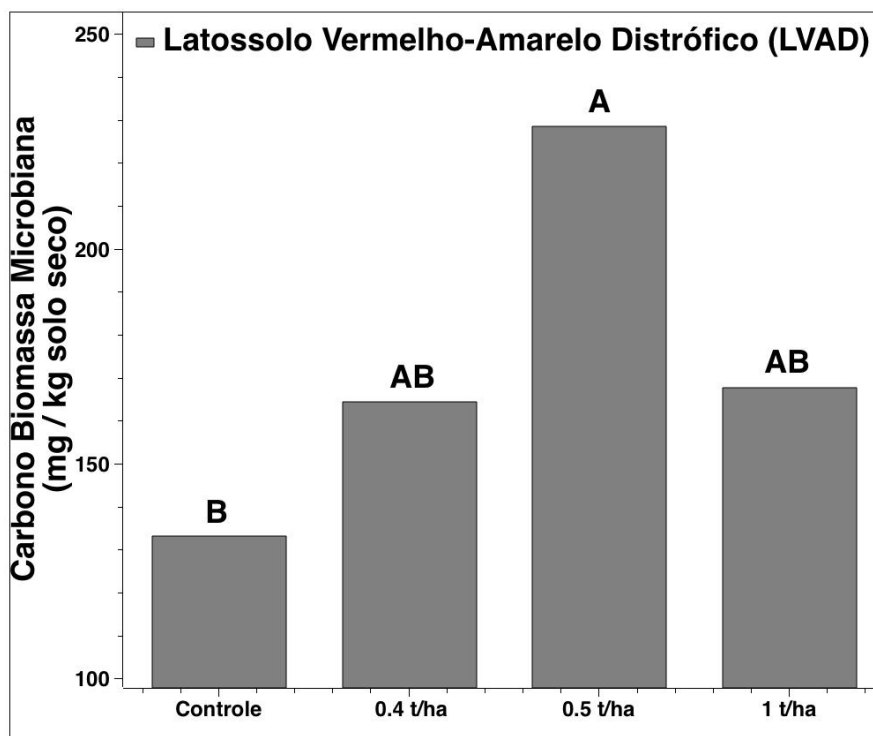


FIG.15B

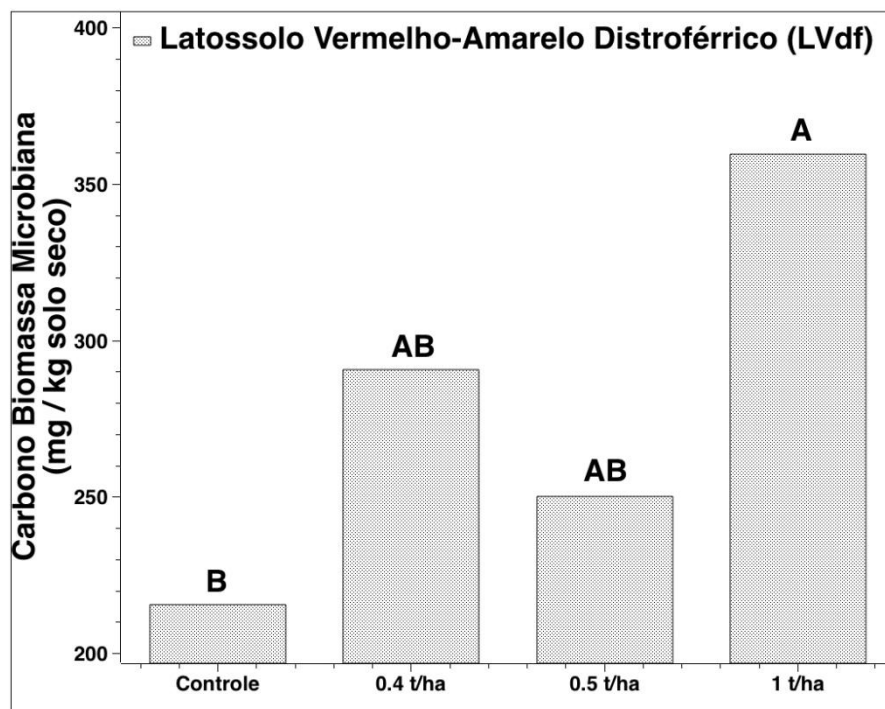


FIG. 16A

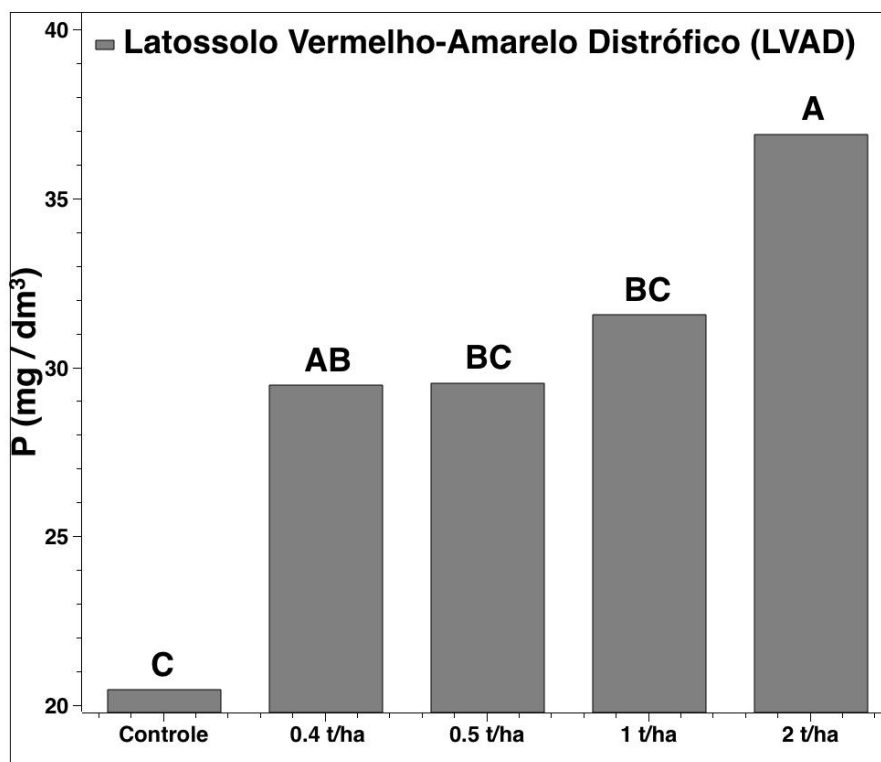


FIG.16B

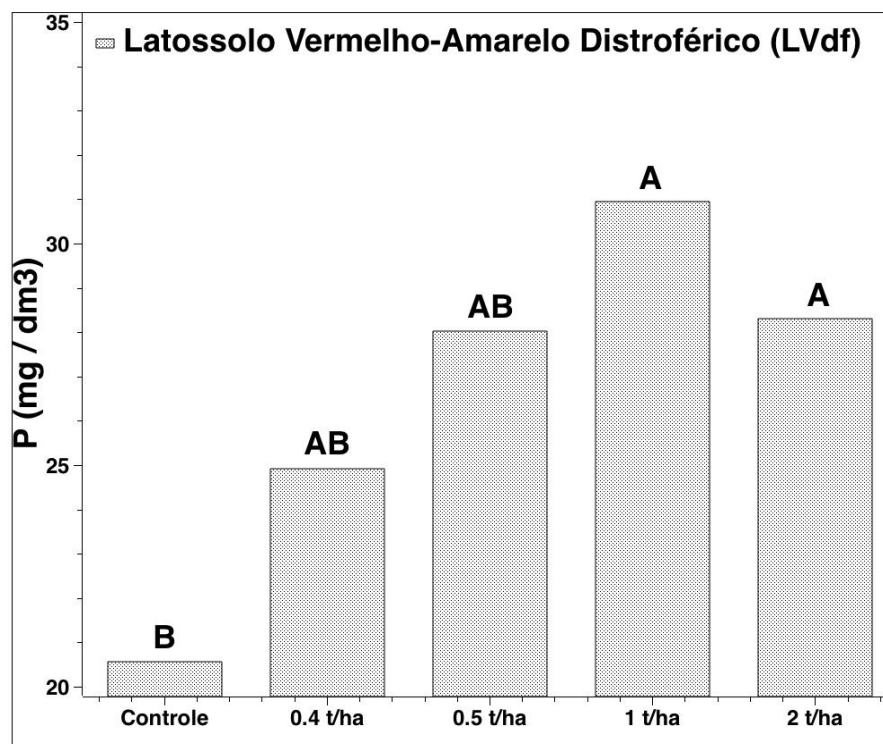


FIG. 17A

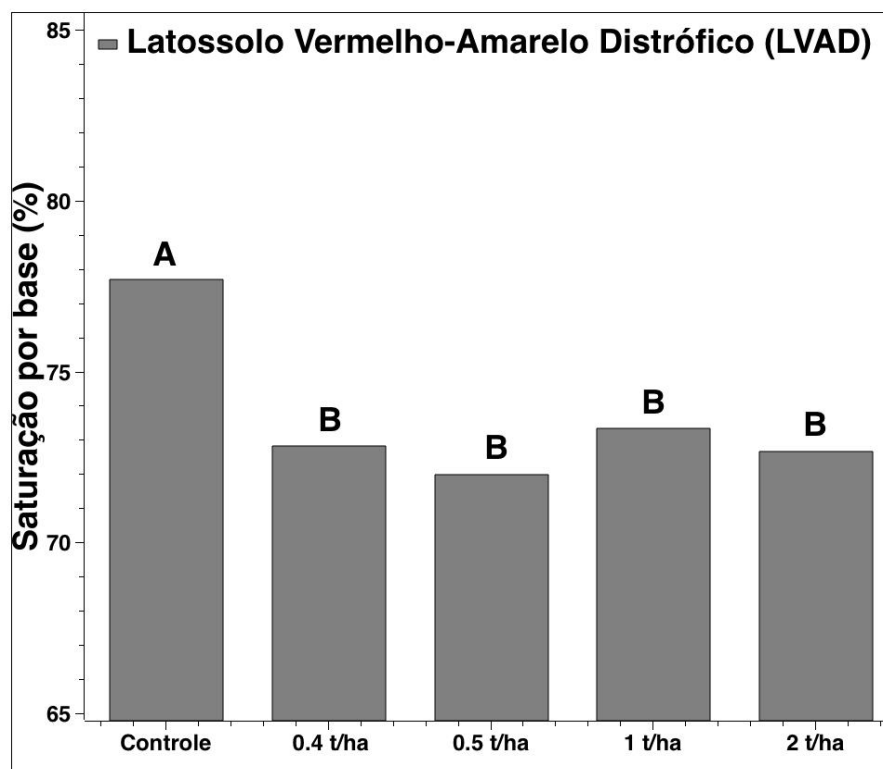


FIG.17B

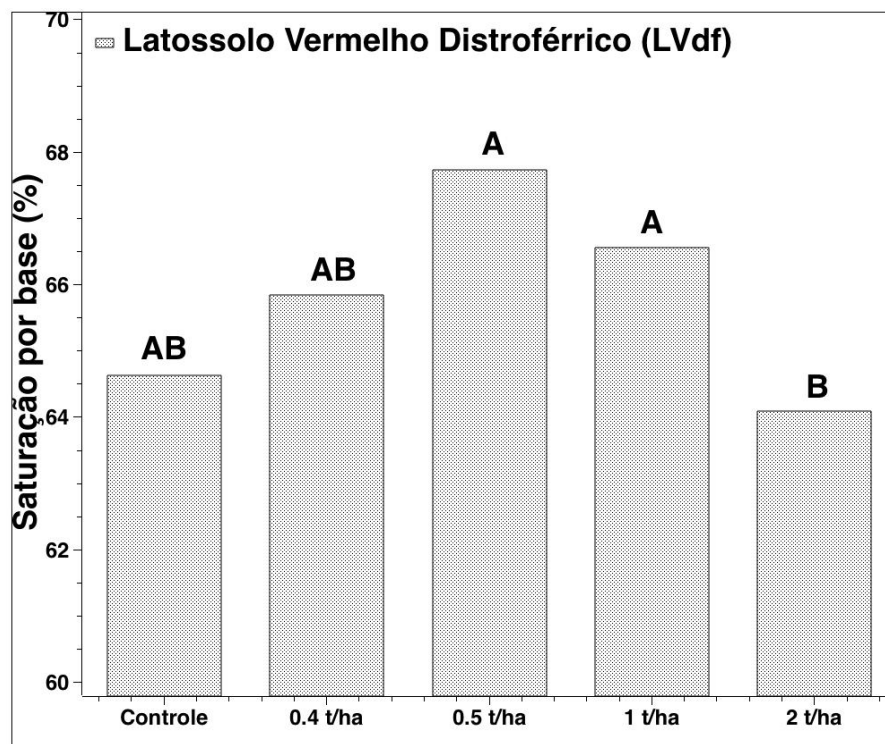


FIG. 18A

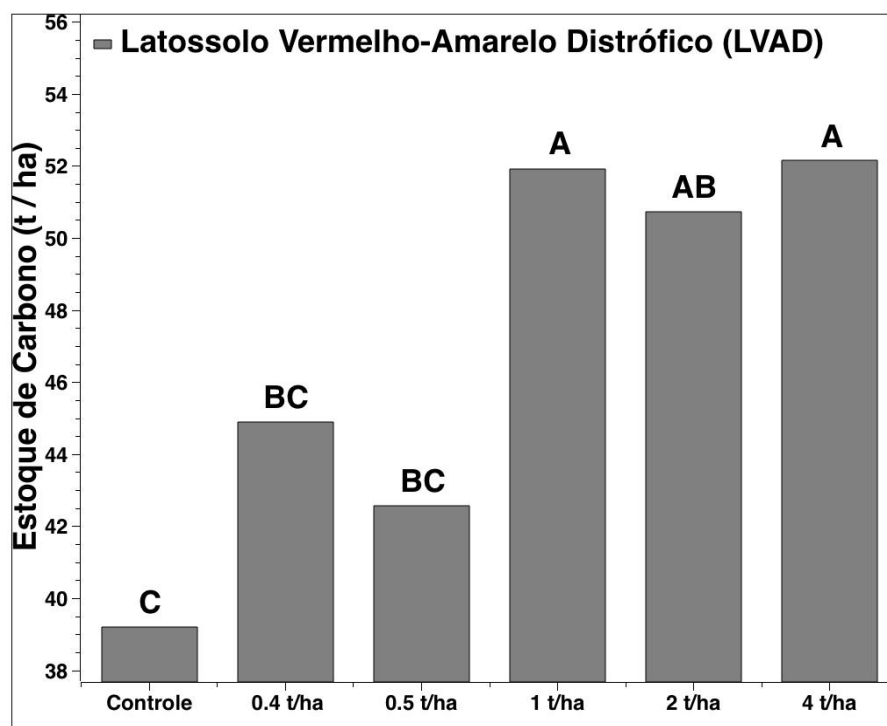
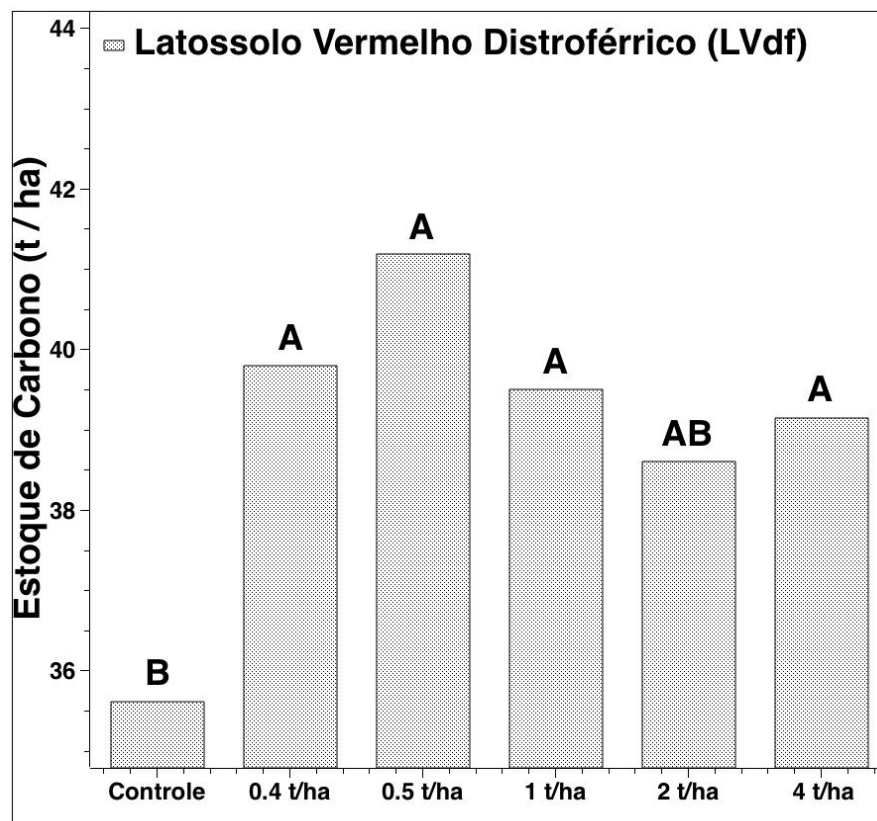


FIG. 18B



RESUMO

PROCESSO MECANOQUÍMICO PARA OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOF) E SEU USO NA AGRICULTURA

A presente invenção trata-se de um processo mecanoquímico para a obtenção de estruturas metal-orgânicas (MOFs), especificamente do tipo Oxalato-Fosfato-Amônio (OPA-MOF), e sua aplicação na agricultura. O processo consiste na mistura de reagentes precursores sólidos, seguido de um processamento contínuo em uma extrusora de dupla rosca co-rotante, operando em condições brandas de temperatura (60–130°C) e pressão ambiente. A técnica pode incluir ou não a adição controlada de água, possibilitando a formação de MOFs em fase sólida com elevada cristalinidade e pureza, utilizando quantidades mínimas ou até eliminando solventes orgânicos. Os reagentes empregados incluem sais metálicos (como cloreto férrico e sulfato de magnésio), ligantes orgânicos (como ácido oxálico) e, opcionalmente, fontes de fosfato e amônio. As MOFs sintetizadas apresentam estruturas cristalinas, como monoclínica ou ortorrômbica, sendo utilizadas como fertilizantes e/ou condicionadores de solo. Sua aplicação na agricultura promove benefícios significativos, incluindo a liberação controlada de nutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo e ferro), o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da biomassa microbiana do solo, o incremento da produtividade agrícola e a redução das emissões de CO₂ equivalente com o aumento no estoque de C do solo e o aumento da disponibilidade do fósforo presente no solo. Além disso, a tecnologia permite uma aplicação direcionada conforme a tipologia do solo otimizando seus efeitos agronômicos e ambientais.