

AVALIAÇÃO DE MICROSFERAS PARA LIBERAÇÃO LENTA DE NITRATO DE POTÁSSIO NO SOLO

ÂNGELA FRACON MEDINA¹, LUCAS LUIZ MESSA², DÉBORA FRANÇA³,
CLAUDINEI FONSECA SOUZA⁴, ROSELENA FAEZ⁵

¹ Mestranda em Agricultura e Ambiente, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar/CCA, Araras – SP, Fone (0xx19)3543-2889, angelafmedinagel@gmail.com.

² Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo.

³ Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo.

⁴ Engenheiro Agrônomo, Prof. Dr, Depto. de Recursos Naturais e Proteção Ambiental, UFSCar/CCA, Araras – SP.

⁵ Química, Prof^a. Dr^a. Depto. de Ciências da Natureza, Matemática e Educação UFSCar/CCA, Araras – SP.

Apresentado no
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

RESUMO: A prática da adubação na agricultura tem promovido impactos negativos ao meio ambiente devido, principalmente, à lixiviação de nutrientes para corpos hídricos. Novas tecnologias têm surgido como forma de aumentar a eficiência da aplicação de fertilizantes no campo como, por exemplo, o uso de materiais de liberação controlada e/ou lenta. No presente trabalho foi desenvolvido um material híbrido biopolimérico à base de quitosana (polímero natural e biodegradável) e argila montmorilonita aditado com fertilizante KNO_3 para uso em liberação controlada. A liberação de nutriente foi avaliada por meio da técnica TDR. As microesferas foram acondicionadas em baldes de 7,5 L contendo solo arenoso. Para cada balde foram dispostas três sondas de TDR (uma central e duas laterais) para o monitoramento da umidade e condutividade elétrica do meio. Observou-se um pico de liberação inicial devido à concentração de uma fração do KNO_3 ao redor do material polimérico, e no decorrer do tempo pôde-se observar a liberação gradual do fertilizante acompanhando o fluxo de massa no solo entre os diferentes pontos monitorados durante 132 dias. Portanto, os resultados permitem concluir que o material fertilizante proposto possui características desejadas para a liberação lenta de fertilizante no solo.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana, fertilizante, liberação controlada.

MICROSPHERES EVALUATION FOR SLOW RELEASE OF POTASSIUM NITRATE IN SOIL

ABSTRACT: The fertilization practice in agriculture has undesirable impacts on the environment mainly to the leaching process of nutrients to water bodies. New technologies have emerged to increase the efficiency of fertilizer application in the field. One of the current technologies to be employed is the use of controlled and / or slow release fertilizer materials. In the present work, a biopolymer hybrid microsphere based on chitosan (natural and biodegradable polymer) and montmorillonite clay added with KNO_3 fertilizer was developed to be used as controlled release material. *In situ* nutrient release efficiency was evaluated by TDR technique. The microspheres were packed in containers of 7.5 L containing sandy soil. Three TDR probes (central and lateral) were installed to monitor the humidity and the electrical conductivity of the medium. During soil readings with the probes, an initial release peak was observed due to the concentration of a fraction of the KNO_3 around the polymer

material, and in the experiment progression a gradual fertilizer release following the flow of mass between the different points monitored during 132 days. Therefore, the results allow concluding that the proposed fertilizer material has desired characteristics for fertilizer release in the soil.

KEYWORDS: Chitosan, fertilizer, controlled release.

INTRODUÇÃO

Para atender nove bilhões de pessoas em 2050, de acordo com a ONU, a produção de alimentos precisará ter um aumento de 70 % (FAO, 2009). Esses números refletem a necessidade do aumento da produtividade nas áreas de cultivo, o que requer uma maior utilização de fertilizantes e água, gerando assim uma necessidade de soluções viáveis ao meio ambiente.

Uma alternativa para o uso sustentável de fertilizantes e diminuição da irrigação nas plantações é o uso de sistemas de liberação lenta/controlada de nutrientes baseados em materiais (polímeros, argilominerais, enxofre, etc) que podem revestir ou encapsular o fertilizante como, por exemplo, o KNO_3 (AZEEM et al., 2014). As principais vantagens são o fornecimento regular e contínuo de nutrientes, a menor frequência de aplicação, redução das perdas de nutriente acarretada pela lixiviação, imobilização e volatilização; contribui para a redução da poluição ambiental por NO_3^- e com isso atribui valor ecológico às atividades agrícolas bem como redução de custo (SHAVIV, 2001).

A quitosana é um biopolímero natural obtida da desacetilação da quitina, com características interessantes como a habilidade de formar filmes, fibras, géis e microesferas e, principalmente, é considerada biodegradável. A quitosana é um polímero catiônico capaz de interagir com diferentes íons como silicatos lamelares naturais (argilas) e fertilizantes iônicos (KURITA, 2008; NOTIN et al., 2006; JAROSIEWICZ et al., 2004; FUENTES et al., 2000; YIN et al., 1999).

O estudo de sistemas de quitosana/argila para revestir fertilizantes é muito importante tanto na academia quanto na indústria, pois se utiliza materiais naturais e economicamente viáveis. Para poder determinar o perfil de liberação de fertilizante destes materiais, é necessário utilizar algumas técnicas para entender o comportamento desse fertilizante no solo, levando em consideração a relação da variação da umidade e da condutividade elétrica de materiais fertilizadores presentes no solo. Vários métodos são utilizados para determinação da umidade e condutividade elétrica, por exemplo, o método gravimétrico. Porém, este método é demorado e não permite repetitividade das amostras (SANTOS et al., 2015).

Para estimativas precisas de umidade e condutividade elétrica do solo em laboratório ou em campo, tem-se usado a técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR, sigla em inglês) (SOUZA et al., 2002). Esta técnica é vantajosa devido suas características não invasivas do solo, por fornecer leituras rápidas e com repetibilidade. Baseia-se na resistência com que a velocidade de propagação de ondas eletromagnéticas possui ao percorrer uma determinada distância, em cabos condutores inseridos no solo (CONCIANI et al., 1996; NOBORIO, 2001). A TDR mede a condutividade elétrica aparente (CE_{TDR} , dS m^{-1}), que varia com a umidade do solo (RHOADES et al., 1976; RHOADES et al., 1989; HEIMOVAARA, 1993; SOUZA et al., 2006).

Neste trabalho a quitosana/argila foi escolhida como material para encapsular o fertilizante KNO_3 . Adicionalmente, a técnica TDR foi escolhida para avaliar a umidade e condutividade do solo na presença/ausência do material fertilizante a fim de entender seu comportamento de liberação no solo de forma rápida e precisa.

MATERIAL E MÉTODOS

Microesferas de quitosana/argila contendo 34 % de KNO_3 foram produzidas através da técnica de secagem por atomização (*Spray Drying*). As microesferas baseadas em quitosana-argila-nutriente foram preparadas por diferentes metodologias de agitação (em agitador Turrax (QAFT) e mecânico (QAFM)) e avaliadas quanto ao processo de reticulação utilizando o reagente químico tripolifosfato de sódio (TPP) com diferentes teores (1 e 8% em massa, QAFT-TPP 0,08 e QAFT-TPP 0,04, respectivamente).

As microesferas foram caracterizadas morfológicamente em um Microscópio Eletrônico de Varredura de Bancada (MEV) utilizando ampliações de 100 até 5000 vezes - HITACHI TM3000 - e com um EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX) acoplado, foi determinado os elementos presentes nas microesferas, esses equipamentos foram utilizados na Universidade de São Paulo - FZEA.

Para o estudo da liberação do fertilizante em água, as microesferas foram acondicionadas em saches de chá, cerca de 250 mg de partículas. Cada sache foi imerso em um béquer contendo 100 mL de água destilada e durante todo o ensaio alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Em seguida, os saches foram imersos novamente em novos recipientes contendo o mesmo volume de solvente. As alíquotas coletadas foram analisadas em um Fotômetro de Emissão por Chama, sendo que a curva de calibração usada foi dos íons potássio presente no respectivo fertilizante a ser usado no material. A amostra QAFT-TPP 0,4 apresentou o melhor resultado de liberação em água e foi utilizada para avaliação da liberação *in situ* no solo.

Na avaliação da liberação *in situ*, foram realizadas quatro repetições dos tratamentos, nos quais utilizou-se baldes com: 1) solo saturado; 2) solo com reposição hídrica quando baixar a umidade; 3) solo com Quitosana/Argila/Fertilizante/Tripolifosfato de sódio (QAFT-TPP 0,4) saturado e 4) solo com Quitosana/Argila/Fertilizante/Tripolifosfato de sódio (QAFT-TPP 0,4) com reposição hídrica quando baixar a umidade (FIGURA 1b).

As microesferas foram adicionadas em baldes de 7,5 L, cujas dimensões são de 0,24 m de diâmetro e 0,18 m de altura, contendo 10 Kg de Neossolo Quartzarênico de textura arenosa com densidade igual a $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ e capacidade de campo de 51 %. O material fertiliberador foi adicionado ao centro do balde em uma cova única de 10 cm e em seguida três sondas TDR foram colocadas com espaçamento de 3 cm entre elas, e foram denominadas de sonda central e laterais (FIGURA 1a). Os baldes foram irrigados com 2,5 L de água destilada, quantidade para atingir a capacidade de campo do solo utilizado. As leituras da condutividade elétrica e da umidade foram realizadas diariamente. A reposição de água no solo ocorreu via aspersão sempre que a umidade do solo atingiu uma redução de 20 % referente à capacidade de campo.



FIGURA 1. (a) Balde com sondas inseridas no solo, onde A e B representam as sondas laterais e central, respectivamente; (b) Apresentação da disposição dos

tratamentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o perfil de liberação do fertilizante (Figura 2) o material libera o fertilizante em 50, 55 e 80 % do total nos primeiros dias após contato com água. Este comportamento é atribuído à elevada solubilidade em água do sal nitrato de potássio. Adicionalmente, verifica-se que o teor de reticulante interfere na porcentagem de íons potássio liberados, pois o agente de reticulação regula a entrada da água e, influenciando as taxas de liberação no sistema. O material QAFT-TPP 0,4 foi escolhido para avaliação da liberação em solo por apresentar um alto teor de liberação dos íons.

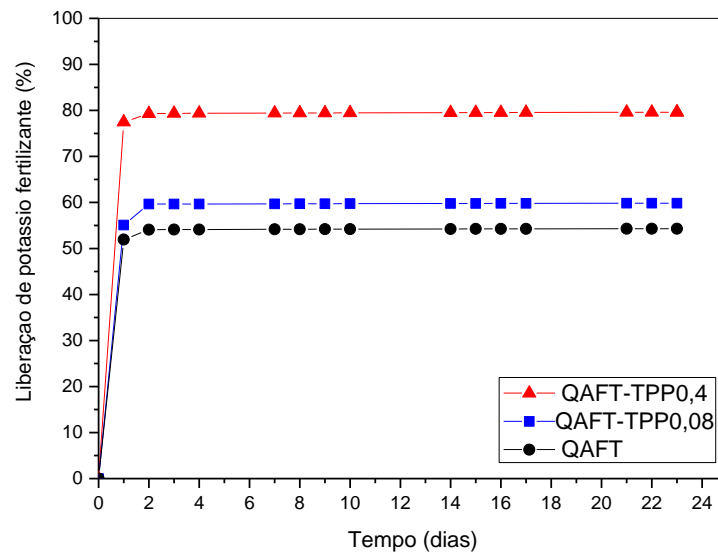


FIGURA 2. Liberação de íons potássio em água a partir de materiais-fertilizadores.

As Figuras 3 e 4 mostram a morfologia do material QAFT-TPP 0,4, obtida por MEV e análise qualitativa da presença do KNO_3 através do EDS, respectivamente. Verifica-se que as microesferas apresentam diâmetro médio de $\sim 2 \mu m$ e possuem alta esfericidade, com poucas esferas murchas. A presença de microesferas com diferentes morfologias podem indicar que o fertilizante foi encapsulado diferentemente e, este efeito, poderá contribuir para a liberação em solo de forma controlada. Os elementos observados nas microesferas através do EDS são C, O, Na, Al, P, S e K (Figura 4).

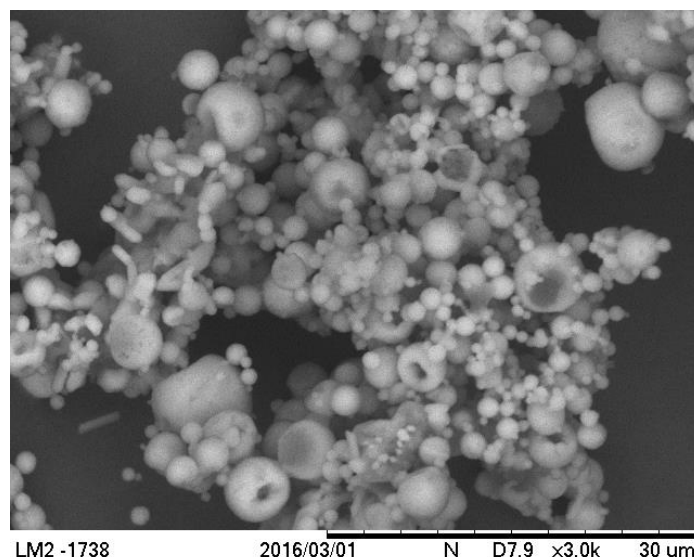


FIGURA 3. MEV das microsferas e (b) EDS para determinação de potássio (K) no material.

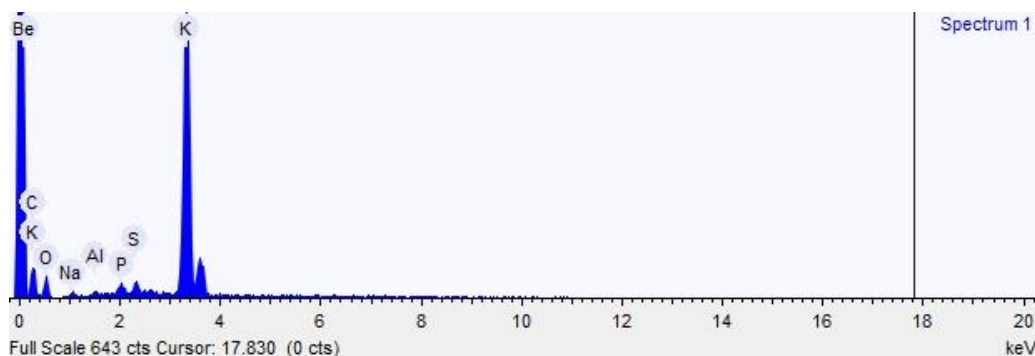


FIGURA 4. EDS para análise semi-quantitativa de potássio (K) no material.

A Figura 5 apresenta o comportamento das microsferas quitosana/argila-KNO₃ (QARF-0,4 TPP) em diferentes condições de manejo da água em solo. Todas as condições em que o material foi submetido demonstra forte interação com a água aplicada para a liberação do fertilizante. Verifica-se que na condição de solo sem manejo de água via irrigação e sem material o comportamento das leituras de condutividade elétrica do solo durante o ensaio foi em média 0,28 dS.m⁻¹, sendo essa a fertilidade natural do solo em estudo, Figura 5a.

O mesmo comportamento foi observado na condição de solo com manejo da água via irrigação, Figura 5b. Nesta condição a umidade do solo foi mantida próxima à capacidade de campo (0,38 m³ m⁻³) em um regime de reposição hídrica após a redução de 50 % desta umidade. Diferentemente, nas Figuras 5c e 5d, observa-se que as condutividades elétricas dos solos atingiram valores superiores a 1,5 dS m⁻¹. Esse resultado é explicado pela liberação do fertilizante durante o ensaio. Entretanto, o melhor resultado de liberação controlada foi observado na condição de manejo da água via irrigação, o qual disponibilizou em média uma concentração do fertilizante equivalente a 0,76 dS m⁻¹ durante os 132 dias de avaliação.

O ensaio com solo saturado apresentou leituras médias de condutividade elétrica próxima 0,27 dS m⁻¹ no período de ensaio, o qual reforça a necessidade da disponibilidade de água no solo para que ocorra a liberação do fertilizante pelo material em estudo. Esse resultado é semelhante ao observado na condição de solo sem material. Em ambas as

condições hídricas de solo e com o material, observa-se que a liberação do fertilizante foi intensa no início atingindo valores de condutividade elétrica próximo a $1,5 \text{ dS m}^{-1}$. Este resultado é explicado pela disposição do fertilizante ao redor do material, o qual é facilmente liberado para o meio. Entretanto, esta liberação permaneceu nesse patamar apenas 2 dias e, na sequência, os nutrientes contidos no centro das microesferas retomam o equilíbrio da liberação controlada e os mantem até o final do monitoramento.

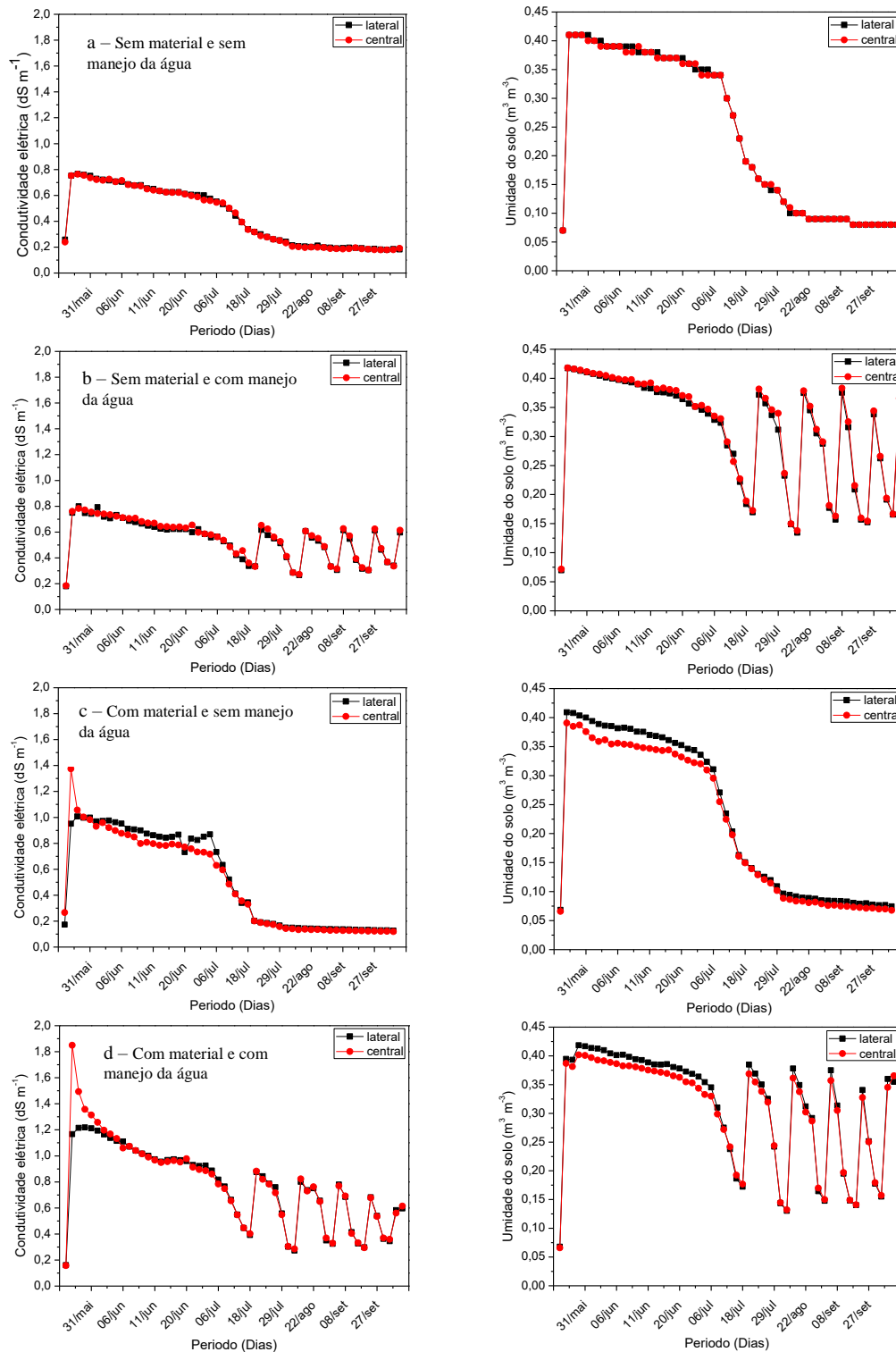


FIGURA 5. Variação da condutividade elétrica e umidade do solo sob diferentes condições de manejo da água. a – Média observada para os baldes sem material e sem manejo

da água; b - Média observada para os baldes sem material e com manejo da água;
c - Média observada para os baldes com material e sem manejo da água; d -
Média observada para os baldes com material e com manejo da água.

Essa resposta é bastante interessante e será explorada, pois em sistemas agrícolas geralmente são necessárias doses maiores de fertilizante durante o estágio inicial da cultura (plantio e emergência) e, só após esse período, são realizadas as coberturas em parcelamento do fertilizante. As sondas laterais se diferenciaram da sonda central durante os primeiros dois meses para as duas condições hídricas com material, demonstrando haver uma migração do fertilizante para as extremidades do solo e, conseqüentemente, uma liberação controlada.

Observou-se uma distribuição em gradiente da solução no solo, sendo verificada uma maior concentração na área central do balde e, portanto, uma diminuição desta, à medida que se aproxima das laterais. Este fenômeno demonstra uma distribuição seguindo o fluxo de massa dentro do solo, o qual pode ser explicado pela associação ao gradiente de potencial hídrico provocado pelo diferencial energético criado entre o ponto central e as laterais do balde. O nutriente acompanha o fluxo de massa durante a dinâmica da água no solo.

Os resultados são extremamente importantes para o aperfeiçoamento das microesferas fertilizadoras, as quais já demonstram potencial prático no desenvolvimento da agricultura na utilização racional de recursos naturais.

CONCLUSÕES

Os resultados permitem concluir que o material fertilizante proposto possui características desejadas para a liberação lenta de fertilizante no solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida e a FAPESP pelo incentivo a pesquisa (Processo: 2014/06566-9).

REFERÊNCIAS

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO.

<https://www.fao.org.br/FAOddma.asp>. 2009 (Acessado 15/04/2017);

AZEEM, B., KUSHAARI, K, MAN, Z.B., BASIT, A., TRINH, T.H., Review on Materials & Methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Controlled Release* (2014) doi:10.1016/j.jconrel.2014.02.020.

CONCIANI, W., HERRMANN, P.S.P., MACHADO, S.L., SOARES, M.M.O. Uso da técnica de reflectometria no domínio do tempo (TDR) para determinação da umidade do solo in situ. *R. Solos e Rochas*, 19, 189-199, 1996.

FUENTES, S.; RETUERT, P. J.; UBILLA, A.; Fernandez, J.; Gonzalez, G., Relationship between composition and structure in chitosan-based hybrid films. *Biomacromolecules*, v. 2, p.239, 2000.

HEIMOVAARA, T.J. Design of triple wire time domain reflectometry probes in practice and theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1410-1417, 1993.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. *Desalination*, v.163, p. 247–252, 2004

KURITA, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Mar. Biotechnol.* 8(3), 203-226, 2008

NOBORIO, K. Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry: A review. *Comp. Elect. Agr.* 31, 213–217, 2001.

NOTIN, L.; VITON, C.; DAVID, L.; Alcouffe, P.; Rochas, C.; Domard, A., Morphology and mechanical properties of chitosan fibers obtained by gel-spinning: influence of the dry-jet-stretching step and ageing. *Actabiomaterialia*, 2(4):387-402. 2006.

RHOADES, J.D., MANTEGHI, N.A., SHOUSE, P.J., Alves, W.J. Soil electrical conductivity and salinity: new formulations and calibrations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 433-439, 1989.

RHOADES, J.D., RAATS, P.A.C., PRATHER, R.J. Effects of liquid-phase electrical conductivity, water content and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, 651-655, 1976.

SANTOS, B. R.; BACALHAU, F. B.; PEREIRA, T. S.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydrate Polymers*. Volume 127, 20 August 2015, Pages 340-346.

SHAVIV, A., Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*, San Diego, v.71, p.1-49, 2001.

SOUZA, C. F.; FOLEGATTI, M. V.; MATSURA, E. E.; OR, D. Calibração da Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) para a estimativa da concentração da solução no solo. *Engenharia Agrícola*, v. 26, n. 1, p. 282-291, 2006.

SOUZA, C.F.; MATSURA, E.E. Avaliação de sondas multi-haste segmentadas para o monitoramento da umidade do solo por meio da técnica de TDR. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 63-68, 2002.

YIN, M.Y.; YUAN, G.L.; WU, Y.Q.; HUANG, M.Y.; JIANG, Y.Y., Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by a silicasupported chitosan–Palladium complex. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 147:93-8, 1999.