

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO  
INVERSA VISANDO A APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE  
FERTILIZANTES”**

**Stella Fortuna do Valle\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Stella Fortuna do Valle, realizada em 17/09/2018:

  
Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira  
EMBRAPA

  
Profa. Dra. Denise Bevilaqua  
UNESP

  
Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza  
UFSCar

*A meus pais, Norma e Renato, com amor.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente ao Dr. Caue Ribeiro, pela oportunidade de desenvolver este trabalho de mestrado em seu grupo de pesquisa, pela confiança, amizade e incentivo ao longo desta jornada, e por ser um exemplo como orientador.

À Dra Amanda Giroto por todo o apoio ao longo deste mestrado, por estar sempre ao meu lado disposta a ajudar, ensinar, aconselhar e, principalmente, motivar, com sua indispensável orientação e amizade.

Aos colegas e amigos da Embrapa Instrumentação pelas contribuições e incentivo, em especial ao Rodrigo pela paciência e suporte nos experimentos de incubação em meio de cultura, ao Gelton pela disponibilidade e colaboração nas incubações em solo, e ao Vinicius e à Marisa pela ajuda na condução do ensaio de biodegradação.

À Embrapa Instrumentação pela excelente infraestrutura disponibilizada e à equipe de funcionários, em especial Adriana, Alice, Silviane, Viviane e Paulo, pelo auxílio nas caracterizações e suporte nas demais atividades.

Aos amigos de São Carlos por todos os momentos especiais e de descontração, por terem me acolhido e por fazerem eu me sentir em casa.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional e por todo o amor, capaz de preencher os espaços da distância e fazer-se sentir presente mesmo tão longe.

À minha irmã Livia, minha maior saudade e, desde sempre, meu maior exemplo.

A meu companheiro Mateus, a quem já agradeço todos os dias, por sempre acreditar em mim e me dar todo o amor e força que preciso para alcançar meus sonhos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar) pela oportunidade de realizar este mestrado em um dos programas mais bem-conceituados do país na área de química.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram e torceram pelo sucesso deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1 – Propriedades físico-químicas do solo adotado. ....	36
TABELA 5.1 – Valores estimados de S <sub>8</sub> residual nos copolímeros. ....	60
TABELA 5.2 – Resultados da análise elementar de CHN do óleo de soja e dos copolímeros V50 e V70 e os teores estimados de OS e S nos materiais. ....	60
TABELA 5.3 – Estimativa de fração de enxofre polimérico dos copolímeros V50, V50P e V70. ....	61

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Ilustração da Lei dos Mínimos de Liebig.....	4
FIGURA 2.2 – Estrutura molecular do enxofre elementar (S <sub>8</sub> ). .....	7
FIGURA 2.3 – Depósitos de enxofre elementar obtidos por hidrodessulfurização do petróleo. ....	8
FIGURA 2.4 – Ciclo do enxofre. ....	10
FIGURA 2.5 – Efeito do diâmetro de partícula de enxofre no gráfico “S <sup>0</sup> oxidado (%) x Tempo de incubação (dias) ”.....	14
FIGURA 2.6 – Borracha vulcanizada, com cadeias pequenas de enxofre formando <i>crosslinks</i> (A: estrutura tridimensional; B: estrutura molecular).....	16
FIGURA 2.7 – Polimerização do enxofre elementar.....	18
FIGURA 2.8 – Esquema químico geral da vulcanização inversa. ....	19
FIGURA 2.9 – A: Estrutura genérica de um triglicerídeo (R = cadeia de ácido graxo); B: Ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico, respectivamente. ....	22
FIGURA 4.1 – Esquema químico da reação de vulcanização inversa do enxofre elementar com o óleo de soja (R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = linoleico, linolênico ou oleico). ....	26
FIGURA 4.2 – Imagem representativa do respirômetro utilizado no ensaio de biodegradação.....	32
FIGURA 4.3 – Esquema com as etapas realizadas nos ensaios de liberação de sulfato. ....	33
FIGURA 4.4 – Esquema com as etapas do experimento de liberação de sulfato em meio de cultura submerso. ....	34
FIGURA 4.5 – Esquema com as etapas do experimento de liberação de sulfato em solo.....	37
FIGURA 5.1 – Esquema de síntese dos copolímeros por vulcanização inversa.....	39
FIGURA 5.2 – Copolímero de enxofre e óleo de soja com 50% em massa de S <sub>8</sub> . ...	40
FIGURA 5.3 – Copolímeros com teores de 30, 50, 60, 70 e 90% em massa de S <sub>8</sub> (V30, V50, V60, V70 e V90), respectivamente. ....	41

FIGURA 5.4 – Copolímero moldado com 50% em massa de enxofre elementar (V50-molde). .....	42
FIGURA 5.5 – Copolímero poroso com 50% em massa de enxofre elementar (V50P). .....	43
FIGURA 5.6 – Espectro de FT-IR (a) do óleo de soja (OS) comparado ao copolímero de enxofre V50 (curvas normalizadas) e (b) do enxofre elementar (S <sub>8</sub> ). .....	44
FIGURA 5.7 – Espectro FT-IR de todos os copolímeros de enxofre (curvas normalizadas). .....	46
FIGURA 5.8 – Espectro Raman do (a) enxofre elementar e (b) copolímero V50 (com correção da linha de base). .....	47
FIGURA 5.9 – Difrátogramas de raios X do enxofre elementar e dos materiais V70, V50 e V50-molde. ....	48
FIGURA 5.10 – Imagens de MEV do (a) enxofre elementar puro e do (b) enxofre elementar após tratamento térmico. ....	49
FIGURA 5.11 – Imagens de MEV dos produtos (a) V50 e (b) V90. ....	50
FIGURA 5.12 – Micrografias dos materiais: (a) cloreto de sódio (NaCl); (b) V50P antes da remoção do sal e (c) V50P. ....	51
FIGURA 5.13 – (a) Imagem de EDS do copolímero de enxofre V50; (b) gráfico gerado pela análise de EDS do produto V50P. ....	52
FIGURA 5.14 – Microtomografias dos produtos (a) V50-molde e (b) V50P. ....	53
FIGURA 5.15 – (a) Termogramas de TGA e (b) curvas derivadas da termogravimetria (DTG) do enxofre elementar, óleo de soja e copolímeros. ....	54
FIGURA 5.16 – Termogramas de DSC do enxofre elementar e dos copolímeros. ...	56
FIGURA 5.17 – Termogramas de DSC com três ciclos de aquecimento e resfriamento do (a) enxofre elementar, (b) produto V50-molde obtido por conformação e (c) produto V50 convencional. ....	58
FIGURA 5.18 – Gráfico “Energia (J) x Massa de S <sub>8</sub> (g) ” com a curva de calibração. ....	59
FIGURA 5.19 – Gráfico de “CO <sub>2</sub> acumulado (mg) x tempo (dias) ” do ensaio de biodegradação. ....	62

FIGURA 5.20 – Oxidação de enxofre (% , eixo esquerdo) alcançada pelo enxofre elementar e pelos copolímeros V50 e V70, e pH do meio (eixo direito), no ensaio em meio de cultura submerso com <i>A. niger</i> .....	66
FIGURA 5.21 – (a) Copolímero envolvido pela biomassa aglomerada de <i>A. niger</i> . (b) Superfície do produto V50 colonizada pelo fungo filamentosos.....	68
FIGURA 5.22 – Sulfato liberado no solo pelo enxofre elementar e os produtos V50 e V50P ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , eixo esquerdo) e o pH do meio (eixo direito).....	70

## Resumo

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO INVERSA VISANDO A APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES. O enxofre (S) é um macronutriente essencial para o desenvolvimento das colheitas, contudo, sua deficiência em solos agrícolas tem se tornado cada vez mais preocupante nas últimas décadas. Apesar de o enxofre elementar (S<sub>8</sub>) ser uma alternativa comercial amplamente utilizada, sua absorção pelas plantas só é possível após oxidação biológica do composto a sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), um processo lento que reduz substancialmente sua eficiência. O presente trabalho propôs a síntese de um novo fertilizante de enxofre baseado na modificação química dos anéis de S<sub>8</sub> para uma estrutura linear mais disponível aos microrganismos oxidantes. Para isso, foi escolhida a técnica de copolimerização intitulada vulcanização inversa, a qual contorna os problemas de processamento do S<sub>8</sub> adotando princípios ambientalmente sustentáveis. Produtos estáveis e funcionais, ricos em enxofre polimérico, foram obtidos por copolimerização entre o S<sub>8</sub> e o óleo de soja. Copolímeros com estrutura porosa também foram sintetizados empregando NaCl como agente de porogênese. As caracterizações físico-químicas elucidaram mudanças estruturais e morfológicas das amostras. O FTIR mostrou o desaparecimento de bandas relativas à ligação C=C no espectro dos produtos e o surgimento de banda de estiramento S-S, enquanto o DRX evidenciou o caráter amorfo dos materiais. O DSC revelou que parte do enxofre não foi convertida em polímero, permanecendo disperso na matriz como S<sub>8</sub>. O experimento de oxidação em meio de cultura submerso com *A. niger* comprovou que os materiais de S-polimérico são capazes de otimizar significativamente o processo oxidativo, com percentuais superando em mais de 50% o atingido pelo S<sub>8</sub>. O ensaio de oxidação em solo mostrou que a introdução de poros no polímero potencializou ainda mais sua eficiência, produzindo 1818% a mais de sulfato do que o S<sub>8</sub> em 58 dias de incubação. Os resultados indicaram ainda que o teor de hidrocarbonetos nos produtos também colaborou para o melhor desempenho, atuando como fonte de carbono e energia para os microrganismos oxidantes. Com base nestes resultados, os materiais desenvolvidos despontam como fertilizantes multifuncionais de enxofre, com propriedades físico-químicas e processabilidade ideais para este tipo de produto e potencial agrônômico para aumentar a disponibilidade de sulfato para a assimilação vegetal.

## Abstract

EVALUATION OF THE INVERSE VULCANIZATION PROCESS FOR FERTILIZER PRODUCTION APPLICATION. Sulfur (S) is an essential macronutrient for crop development, nevertheless, its deficiency in agricultural soils has become increasingly alarming in the last decades. Despite elemental sulfur ( $S_8$ ) being a widely utilized commercial alternative, plant uptake is only possible after its biological oxidation to sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), a slow process that considerably reduces the compounds efficiency. The present research proposed the synthesis of a new sulfur fertilizer based on the chemical modification of  $S_8$  rings into a linear structure, more available to the oxidizing microorganisms. In order to do that, the copolymerization technique entitled inverse vulcanization was conducted, which resolves  $S_8$  processing issues while also applying environmentally sustainable principles. Chemically stable and functional polymeric-sulfur products were obtained via copolymerization between  $S_8$  and soybean oil, and copolymers with porous structure were also prepared using NaCl as porogen agent. Physical-chemical characterizations exhibited the structural and morphological changes. FTIR showed the absence of bands related to C=C bonds in the products spectra and the appearance of S-S stretching band, while XRD exhibited the materials amorphous character. DSC revealed that part of the sulfur was not converted into the polymer, remaining dispersed in the matrix as  $S_8$ . Oxidation experiments in submerged cultivation with *A. niger* proved the polymeric-sulfur materials are capable of significantly improving the oxidation process, with percentages more than 50% superior than the ones reached by  $S_8$ . The oxidation test in soil revealed that the porous structure greatly enhanced the polymer efficiency, producing 1818% more sulfate than  $S_8$  in 58 days of incubation. The hydrocarbon content in the materials also contributed for the better performance as a source of carbon and energy for the oxidizing microorganisms. Based on these results, the developed materials show great potential as multifunctional sulfur fertilizers, with ideal physical-chemical and processing properties for this kind of products and agronomic capacity to increase sulfate availability for plant uptake.

## Sumário

1 – Introdução .....	1
2 – Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 – Fertilizantes e Agricultura.....	3
2.2 – Enxofre.....	6
2.2.1 – O Enxofre na Agricultura.....	9
2.2.2 – Oxidação Biológica do Enxofre Elementar.....	12
2.3 – Conversão Estrutural do Enxofre Elementar .....	14
2.3.1 – Vulcanização Convencional.....	15
2.3.2 – Polimerização do Enxofre .....	17
2.3.3 – Vulcanização Inversa.....	18
2.4 – Óleo de Soja .....	21
3 – Objetivos .....	24
4 – Materiais e Métodos .....	25
4.1 – Material .....	25
4.2 – Preparo dos Polímeros <i>via</i> Vulcanização Inversa.....	25
4.2.1 – Conformação dos Materiais .....	26
4.2.2 – Porogênese com NaCl.....	27
4.3 – Caracterização dos Materiais.....	27
4.3.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho e Raman por Transformada de Fourier (FT-IR e FT-Raman).....	27
4.3.2 – Difração de Raios X (DRX) .....	28
4.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
4.3.4 – Microtomografia Computadorizada de Raios X .....	29
4.3.5 – Análises Térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	30
4.3.6 – Análise Elementar CHN .....	31

4.4 – Ensaio de Biodegradação .....	31
4.5 – Ensaio de Liberação de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).....	33
4.5.1 – Liberação em Meio de Cultura Submerso.....	34
4.5.2 – Liberação em Solo .....	35
4.5.3 – Método Geral de Determinação de Sulfato.....	37
4.5.4 – Tratamento Estatístico dos Dados .....	38
5 – Resultados e Discussão .....	39
5.1 – Preparo dos Polímeros <i>via</i> Vulcanização Inversa .....	39
5.1.1 – Conformação dos Materiais .....	42
5.1.2 – Porogênese com NaCl.....	43
5.2 – Caracterização dos Materiais.....	43
5.2.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho e Raman por Transformada de Fourier (FT-IR e FT-Raman).....	43
5.2.2 – Difração de Raios X (DRX) .....	47
5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	49
5.2.4 – Microtomografia Computadorizada de Raios X .....	52
5.2.5 – Análises Térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	54
5.2.6 – Análise Elementar CHN .....	60
5.3 – Ensaio de Biodegradação .....	61
5.4 – Ensaio de Liberação de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).....	64
5.4.1 – Liberação em Meio de Cultura Submerso.....	64
5.4.2 – Liberação em Solo .....	69
6 – Conclusões.....	72
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros .....	73
Referências Bibliográficas .....	74

## 1 – Introdução

O enxofre (S) desempenha um papel agrônômico fundamental para o crescimento vegetal, especialmente na síntese de aminoácidos essenciais para as plantas. Entretanto, pouca atenção tem sido direcionada para este elemento em estudos sobre nutrição vegetal, além deste ser o macronutriente mais negligenciado pelas atuais práticas agrícolas. Ao longo das últimas décadas a deficiência de enxofre nos solos tem se tornado cada vez mais frequente por todo o mundo, prejudicando tanto a qualidade como a produtividade das colheitas, sendo assim urgente a adoção de insumos que garantam a reposição desse nutriente (SCHERER, 2001). O enxofre elementar (S<sub>8</sub>) se destaca entre os fertilizantes de S convencionais em função de sua elevada concentração (~100% S), contudo, este composto precisa ser biologicamente oxidado nos solos a sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) para ser assimilado pelas plantas, um processo extremamente lento e fortemente dependente das características do próprio fertilizante, principalmente o tamanho de partícula e as moléculas diretamente expostas aos microrganismos oxidantes (BOSWELL e FRIESEN, 1993; GERMIDA e JANZEN, 1993). Este aspecto limita drasticamente a eficiência agrônômica do insumo, sendo necessário mais de três anos para uma conversão de apenas 50% das pastilhas comerciais mais utilizadas (DEGRYSE et al., 2016a).

Diante do acelerado crescimento da população global e consequente aumento da demanda por alimentos, torna-se indispensável estabelecer alternativas sustentáveis que tornem os insumos agrícolas mais eficazes (FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2017). A transformação física ou química do enxofre elementar em novos materiais é uma estratégia oportuna para melhorar o desempenho do composto como fertilizante, contudo, o processamento do enxofre elementar é complexo e envolve muitas dificuldades em função de sua instabilidade química e sensibilidade a variações térmicas, além de gerar produtos com propriedades mecânicas fracas (GRIEBEL et al., 2016). Recentemente foi desenvolvida uma técnica inovadora de copolimerização com enxofre elementar, denominada vulcanização inversa. Esse método permite a incorporação de elevados teores de S<sub>8</sub> na estrutura principal do produto, com a formação de cadeias de S-polimérico quimicamente estáveis. Além disso, é vantajoso por sua excelente economia atômica, ausência de solventes e fácil processamento,

contornando assim os desafios relacionados à síntese com S<sub>8</sub> (CHUNG et al., 2013; WORTHINGTON et al., 2017b).

O objetivo desta dissertação consistiu em avaliar a aplicação do método de vulcanização inversa na produção de fertilizantes à base de enxofre polimérico, algo até então não estudado, buscando assim investigar se a mudança estrutural dos anéis de S<sub>8</sub> em cadeias lineares é capaz de otimizar o processo de oxidação biológica. Tais materiais foram obtidos usando o óleo de soja como comonômero para a reação, por sua composição rica em ácidos graxos poli-insaturados, seu caráter renovável, biodegradável e de baixo custo.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Fertilizantes e Agricultura

O elevado nível de produtividade agrícola alcançado atualmente tem se caracterizado pelo uso intensivo de fertilizantes ricos em macronutrientes essenciais para as plantas, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) (GIROTO et al., 2015). Estima-se que a contribuição de fertilizantes comerciais para o maior rendimento das culturas chegue a quase 50% do total produzido (TIMILSENA et al., 2015). Diante do acelerado crescimento da população global que, segundo previsões, deve alcançar a marca de 9,7 bilhões em 2050 (FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2017), torna-se indispensável ampliar ainda mais a capacidade de produção de alimentos para atender a esta nova demanda. Estudos preveem que será necessário superar em cerca de 70% a quantidade de alimentos atualmente gerada no planeta (GODFRAY et al., 2010). Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias inovadoras, que melhorem de forma sustentável a eficiência dos fertilizantes, desempenha um papel fundamental para atingir o grau desejado de produtividade.

A agricultura exerce uma posição vital para a economia brasileira e, como reflexo disso, o setor de fertilizantes mostra-se também especialmente relevante para o país. O Brasil se destaca atualmente como uma das grandes potências mundiais no mercado agrícola, condição favorecida por fatores como o clima propício e a extensa disponibilidade de terra e água para cultivo. Sua participação em exportações de produtos do agronegócio ultrapassou 5% do total global 2016, tendo mantido a posição de terceiro maior exportador destes produtos. Hoje o país figura como o quarto maior consumidor de fertilizantes, representando em 2013 cerca de 6% do consumo mundial desses produtos, equivalente a um valor de 29,1 milhões de toneladas. Esses dados evidenciam que o uso eficiente de fertilizantes se estabelece, portanto, como uma ferramenta essencial para garantir o contínuo crescimento da agricultura nacional e seu potencial como líder no setor (PEREIRA et al., 2015; SCOLARI, 2005; WTO - WORLD TRADE ORGANIZATION, 2017).

A utilização de insumos para o beneficiamento das colheitas se estabeleceu como prática agrícola comum em diversas sociedades da antiguidade, com o emprego de rejeitos orgânicos ou minerais como esterco, cinzas de madeira, ossos moídos e gesso. Os conceitos e estudos sobre nutrição vegetal que consolidaram a indústria moderna de fertilizantes foram promovidos pela primeira vez apenas no século XIX, pelo cientista alemão Justus von Liebig. Além de articular a ideia de que as plantas necessitavam de elementos e compostos químicos específicos para crescer, e que os mesmos deveriam ser repostos, Liebig postulou a revolucionária Lei dos Mínimos. Segundo esse princípio, o desenvolvimento vegetal é restrito pelo nutriente que se encontra mais limitado no solo, uma dinâmica que representou metaforicamente pela imagem de um barril carregado de água, como na FIGURA 2.1, onde o volume de água permitido é limitado pela ripa de comprimento mais curto. Assim, o crescimento da planta será inferior quando um dos nutrientes estiver presente em teor abaixo de seu nível ótimo, mesmo que haja uma abundância dos demais nutrientes (HIGNETT, 1985; KOPRIVA, 2015).

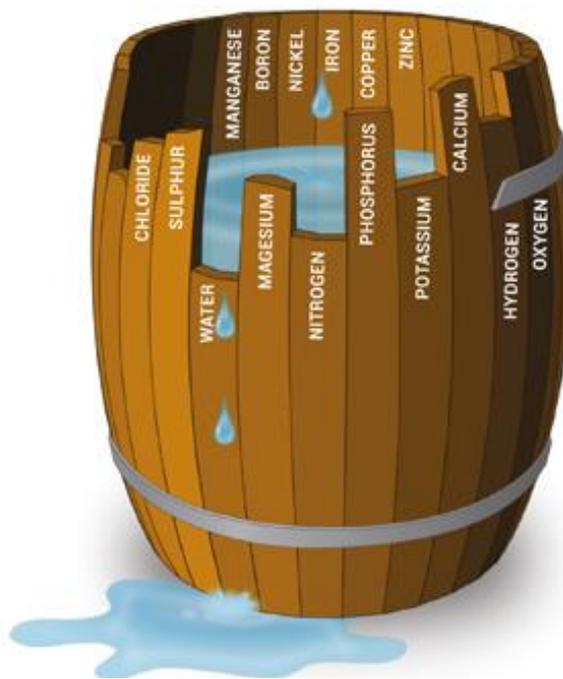


FIGURA 2.1 – Ilustração da Lei dos Mínimos de Liebig. Fonte: IFA; WFO; GACSA, 2016.

Fertilizantes são materiais tanto orgânicos como inorgânicos, naturais ou sintéticos, aplicados aos solos para fornecer os nutrientes necessários para o crescimento vegetal. Esses insumos atuam de maneira complementar às fontes naturalmente disponíveis que, além de insuficientes, sofrem frequentes perdas com a extração da colheita ou por processos de lixiviação e volatilização. Essa reposição de nutrientes é indispensável para manter não somente a quantidade, como também a qualidade das colheitas. Para um desenvolvimento saudável as plantas dependem de 17 elementos – enquanto o carbono (C), o oxigênio (O) e o hidrogênio (H) são fornecidos pela atmosfera e a água, os demais são obtidos principalmente a partir de minerais presentes no solo. Além dos já citados macronutrientes primários (N, P, K), são igualmente importantes os macronutrientes secundários – enxofre (S), magnésio (Mg) e cálcio (Ca) –, e os micronutrientes – ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), boro (B), molibdênio (Mo), cloro (Cl) e níquel (Ni) (IFA et al., 2016). Outros elementos também são requeridos pelo metabolismo de certas culturas, como o sódio (Na), o silício (Si), o selênio (Se) e o cobalto (Co) (IFA et al., 2000).

Fertilizantes de origem orgânica beneficiam as propriedades estruturais e físico-químicas do solo, permitindo maior retenção de água, aeração e capacidade de troca catiônica, além de propiciar o aumento da quantidade e variedade da microbiota. Contudo, tais compostos contêm níveis baixos e imprecisos de nutrientes, e necessitam ser convertidos à forma inorgânica para então serem absorvidos pela vegetação. Fertilizantes minerais são os tipos mais comuns no mercado, especialmente aqueles na forma sólida, que podem conter de um a vários nutrientes em sua composição. Esses produtos podem ser obtidos por processos físicos de mistura (em pó, grânulos ou *blends*) ou por reações químicas (chamados de complexos) (FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 1991; IFA et al., 2016; WU e MA, 2015). Características como a granulometria, solubilidade, resistência mecânica, composição química e concentração de nutrientes influenciam diretamente na qualidade e eficiência do fertilizante (ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 1998).

Quando em baixas quantidades ou mesmo ausentes, os nutrientes podem ter um caráter limitante para o desenvolvimento vegetal. Já em quantidades superiores à capacidade de assimilação das plantas, o fertilizante pode exibir efeito tóxico e inibir o crescimento vegetal, e os compostos não absorvidos pela colheita

acabam se acumulando no meio, atuando como poluentes. Além dos danos ao meio ambiente, esse processo representa menor produtividade de biomassa e prejuízo econômico para o agricultor (IFA et al., 2016; PEREIRA et al., 2015). Estima-se que fertilizantes convencionais sofram perdas para o meio de até 70% do total aplicado (TIMILSENA et al., 2015). Assim, estabelecer uma dinâmica de aplicação controlada do fertilizante é uma medida crucial para minimizar os problemas associados tanto ao excesso quanto à carência desses insumos, garantindo segurança alimentar e consolidando, desse modo, uma agricultura mais eficiente e sustentável.

## **2.2 – Enxofre**

O enxofre (S) é um macronutriente secundário essencial para o desenvolvimento das plantas, cuja deficiência nos solos tem sido um problema crescente em muitas regiões agrícolas nos últimos anos. A compreensão dos processos de transformação desse composto no solo tem um papel importante na remediação deste cenário e também na elaboração de fertilizantes mais eficazes. Entretanto, devido à reduzida parcela de pesquisas dedicadas a estudar esse nutriente, existem ainda muitos pontos sobre as dinâmicas envolvidas em sua aplicação como fertilizante que precisam ser elucidadas.

O enxofre possui a mesma valência eletrônica do oxigênio, tem número atômico 16 e é o 16º elemento mais abundante na crosta terrestre, presente em teores que variam de 0,06 a 0,1%. Suas reservas mundiais incluem aproximadamente 5 bilhões de toneladas associadas ao gás natural, petróleo, sulfetos metálicos, domos salinos e depósitos vulcânicos, cerca de 600 bilhões de toneladas correspondentes ao carvão e a folhetos pirobetuminosos e uma quantidade ilimitada na forma de sulfatos como a gipsita e a anidrita. Deste total, 1,2% equivale às reservas brasileiras, sendo recuperado em torno de 33% como subproduto do refino do petróleo (ALBUQUERQUE et al., 2008; GRIEBEL et al., 2016; LUCHETA e LAMBAIS, 2012).

Desde a antiguidade o enxofre é reconhecido como um elemento de vasta empregabilidade: os egípcios (2000 a.C.) utilizavam-no para o branqueamento de linho e como pigmento, enquanto os chineses (500 a.C.) descobriram que ele poderia ser usado na formulação da pólvora em explosivos. O enxofre passou a

ganhar maior relevância e demanda comercial a partir da Revolução Industrial, um período caracterizado pelo desenvolvimento de processos industriais modernos que implicaram em um elevado consumo de ácido sulfúrico. Durante o século XIX a importância do ácido sulfúrico era tamanha que seu consumo *per capita* era considerado como um indicativo do nível de desenvolvimento e prosperidade de um país. Atualmente, cerca de 85% do enxofre produzido mundialmente é destinado à fabricação deste ácido que, por sua vez, tem em média 65% de seu consumo na área de fertilizantes. Conseqüentemente, o emprego do enxofre em si na produção de fertilizantes equivale a 55% em nível global, valor que no Brasil chega a 65%, sendo utilizado principalmente como matéria-prima intermediária na obtenção de fertilizantes fosfatados e na síntese do sulfato de amônio (ALBUQUERQUE et al., 2008; KUTNEY, 2013).

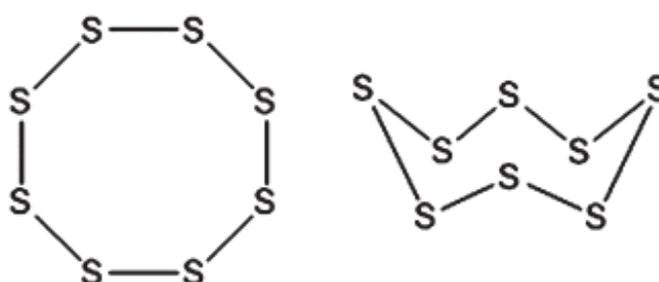


FIGURA 2.2 – Estrutura molecular do enxofre elementar ( $S_8$ ). Fonte: Adaptado de GRIFFITH; WOODROW; SEIBER, 2015.

O enxofre elementar ( $S^0$ ) possui uma série de formas alotrópicas, podendo assim existir em múltiplos arranjos cristalinos dependendo das condições empregadas (CRAPANZANO, 2006). Além da baixa energia reticular, a flexibilidade das ligações S-S permite diferentes distâncias entre os átomos (180-260 pm), o que possibilita inúmeros arranjos intermoleculares e intramoleculares ( $S_n$ ,  $6 < n < 24$ ), tanto quando na forma de anel como em cadeias abertas poliméricas. Ocorre predominantemente na natureza como anel de oito membros com configuração de coroa ( $S_8$ , FIGURA 2.2), sendo mais estável em pressão e temperatura ambientes sob a fase cristalina ortorrômbica ( $\alpha$ - $S_8$ ), um sólido de coloração amarela opaca, insolúvel

em água e na maioria dos solventes orgânicos convencionais (HUNTER et al., 2003; MEYER, 1964, 1976; MOSES e NASH, 1991; OMER, 1997).

Atualmente, o enxofre elementar é majoritariamente obtido a partir do processo de hidrodessulfurização do petróleo e do gás natural, responsável pela remoção do S presente no gás  $H_2S$  e em compostos organosulfurados, evitando assim o envenenamento de catalisadores usados no refino e prevenindo a emissão de  $SO_2$  durante a queima dos combustíveis fósseis. Este último fator, em particular, tem sido o principal propulsor da recuperação do enxofre presente nestas fontes, em função da crescente conscientização global sobre os danos que os gases  $SO_x$  podem causar ao meio ambiente. A produção anual desse subproduto é da ordem de 70 milhões de toneladas, uma quantidade que no momento excede a demanda do mercado, de modo que uma grande parcela de enxofre em pó permaneça estocada e exposta em imensas pilhas como ilustrado na FIGURA 2.3. Dessa forma, é indispensável encontrar uma aplicação para esse abundante e barato subproduto, especialmente ao considerar o risco de se armazenar um sólido inflamável em depósitos desse tipo (GRIEBEL et al., 2016; WORTHINGTON et al., 2017b).



FIGURA 2.3 – Depósitos de enxofre elementar obtidos por hidrodessulfurização do petróleo. Fonte: WORTHINGTON; KUCERA; CHALKER, 2017.

## 2.2.1 – O Enxofre na Agricultura

O enxofre exerce um papel nutritivo vital para as plantas, especialmente na síntese de aminoácidos essenciais como a cisteína, a cistina e a metionina, componentes fundamentais para a estruturação de proteínas e enzimas. Colabora também na formação da clorofila, de vitaminas e de glicosídeos, além de participar na síntese da coenzima A e da ferredoxina, substâncias importantes para o processo de fotossíntese. Fora a função como nutriente, o enxofre pode ainda atuar como condicionador para corrigir solos alcalinos e ajudar na fixação de outros nutrientes pelas colheitas, como o nitrogênio e o fósforo (KANWAR e MUDAHAR, 1986; LUCHETA e LAMBAIS, 2012).

A assimilação do elemento pelas plantas só é possível quando este se encontra como sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), conforme ilustra o ciclo do enxofre na FIGURA 2.4. Nos solos cerca de 98% do enxofre ocorre sob a forma orgânica, correspondendo a uma mistura heterogênea de compostos cuja origem está relacionada à decomposição de resíduos de plantas, animais e microrganismos. Essas espécies orgânicas funcionam como uma reserva de S, sendo convertidas ciclicamente pelos processos de mineralização e imobilização, que dependem de condições do solo como a razão C:S, o pH e a diversidade da microbiota. A mineralização é favorecida, por exemplo, por solos onde há o crescimento de vegetação, já que este processo implica em uma maior densidade de microrganismos na rizosfera (KERTESZ e MIRLEAU, 2017; SCHERER, 2009). Na forma inorgânica, o enxofre ocorre predominantemente como sulfato, seja em solução ou adsorvido no solo e, em menores proporções, encontra-se também como precipitados insolúveis com cálcio e magnésio. A adsorção do  $\text{SO}_4^{2-}$  é um importante mecanismo de retenção da substância, representando ao mesmo tempo o armazenamento de S e a redução das perdas por lixiviação. As condições mais propícias para a adsorção incluem pH baixo (geralmente  $< 6,0$ ) e a presença de sesquióxidos de ferro e alumínio no solo, ao passo que a dessorção – e consequente disponibilização do  $\text{SO}_4^{2-}$  para as plantas – é atingida com calagem, adição de fosfatos e teores mais elevados de matéria orgânica (ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 2004; SCHERER, 2001).

A dinâmica de transporte de enxofre entre o solo e a atmosfera também é importante de ser destacada no ciclo do elemento. Alguns microrganismos

decompositores presentes no solo transformam o sulfato em formas mais reduzidas e voláteis, que podem então passar para a atmosfera, sendo a principal delas o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Atividades vulcânicas naturais e fontes antropogênicas também são responsáveis pela emissão de  $\text{H}_2\text{S}$  e pela geração de óxidos como o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). Apesar do tempo de vida atmosférico curto, estes gases são considerados poluentes e oferecem riscos graves à saúde humana e à vegetação. Após uma sequência de reações químicas na atmosfera, estes compostos são convertidos a ácido sulfúrico, podendo então retornar ao solo por processos de deposição atmosférica como a chuva ácida, responsável pela acidificação de solos e corpos d'água (GRIFFITH et al., 2015; MANAHAN, 2000).

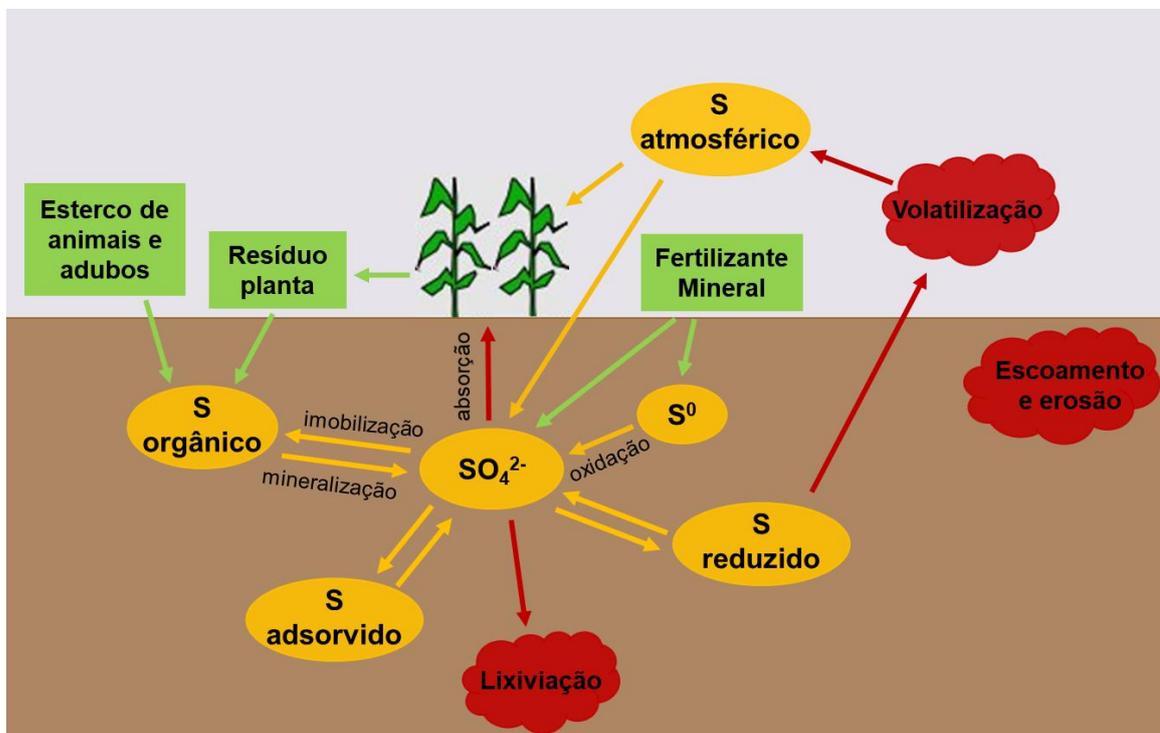


FIGURA 2.4 – Ciclo do enxofre. Fonte: Adaptado de WIKIPEDIA, 2018.

Ao longo das últimas décadas pouca atenção foi direcionada ao enxofre como nutriente, visto que a quantidade demandada pelas plantações já era adequadamente fornecida pelos próprios solos e por meio de deposição atmosférica (SCHERER, 2001). Contudo, conforme as políticas globais se tornaram mais restritivas para as emissões de gases  $\text{SO}_x$ , houve uma queda significativa no processo de sua deposição atmosférica e, com isso, a tendência observada atualmente em

muitas regiões agrícolas é de solos com deficiência neste elemento (DEGRYSE et al., 2016b). Contribui igualmente para essa situação a maior remoção do S presente na matéria orgânica do solo, provocada pelas atividades agrícolas cada vez mais intensivas. Outro fator de impacto é a substituição de fertilizantes que continham o elemento em sua composição – o superfosfato simples e o sulfato de amônio – por produtos com maiores concentrações de P e N, mas que não possuem S, como o superfosfato triplo, o fosfato monoamônico (MAP), o fosfato diamônico (DAP) e a uréia (BOSWELL; FRIESEN, 1993). Com isso, há uma crescente preocupação quanto à insuficiência de enxofre nas plantações, tornando-se assim urgente a adoção de fertilizantes contendo esse macronutriente para garantir uma nutrição vegetal adequada.

Aubos comerciais à base de enxofre geralmente contêm o elemento na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou de enxofre elementar ( $\text{S}_8$ ). Sais de sulfato são diretamente assimiláveis pelas plantas, contudo, o baixo teor de S presente na formulação destes compostos acarreta em aplicações excessivas para atender à demanda agrônômica das colheitas. Além disso, o sulfato é bastante suscetível à lixiviação, tornando-se assim menos eficiente e potencialmente poluente. Exemplos de fertilizantes minerais deste tipo incluem o fosfogesso (14-18% S), o sulfato de amônio (24% S) e o superfosfato simples (12% S) (HOROWITZ e MEURER, 2006; LUCHETA e LAMBAIS, 2012). O enxofre elementar, por sua vez, tem despertado interesse como fertilizante, principalmente em função de sua elevada concentração (~100% S), que implica em uma redução de custos com transporte e aplicação. É vantajoso também por promover um efeito residual prolongado na nutrição das colheitas e por não lixiviar facilmente. Diante do caráter explosivo desse produto, por questões de segurança o fertilizante não pode ser utilizado como pó, sendo comercializado como pastilhas ou grânulos contendo cerca de 90% de  $\text{S}_8$  e 10% de bentonita (DEGRYSE et al., 2016a; MATTIELLO et al., 2017; YANG et al., 2010). Outra aplicação agrônômica já testada para o  $\text{S}_8$  envolve seu uso como revestimento para a ureia em fertilizantes com liberação controlada. Características como a biodegradabilidade e o baixo custo são atraentes para esse emprego, por outro lado, a natureza frágil do sólido cristalino após resfriamento gera revestimentos finos e não-uniformes, com fraturas na superfície que tornam o perfil de liberação lenta irregular (AZEEM et al., 2014; NAZ e SULAIMAN, 2016).

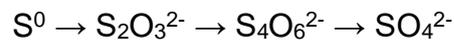
## 2.2.2 – Oxidação Biológica do Enxofre Elementar

O enxofre na forma de  $S_8$  não se encontra prontamente disponível para ser absorvido pelas plantas, sendo necessário primeiramente sua oxidação a sulfato. Este é um processo biológico, mediado por fungos e bactérias e, portanto, fortemente influenciado pelo perfil superficial do fertilizante e por propriedades físico-químicas do solo, como teor de matéria orgânica, textura, aeração, pH, temperatura, umidade e diversidade de microbiota (HOROWITZ, 2007; MATTIELLO et al., 2017). O caráter lento deste processo configura uma limitação na aplicação de  $S_8$  como insumo agrícola, sendo necessário períodos de até 1150 dias para atingir uma eficiência de apenas 50% para pastilhas comerciais. Esse tempo é significativamente reduzido quando o material se encontra na forma de pó, contudo, é inviável sua utilização na prática, em função do já citado risco de explosão. Existe ainda um período de adaptação no qual os microrganismos começam a se desenvolver e colonizar as partículas de enxofre, de modo que a oxidação só tem início de fato com alguns dias de defasagem após a aplicação (DEGRYSE et al., 2016a, 2016c; HOROWITZ e MEURER, 2006).

Dessa forma, o processo oxidativo representa o aspecto mais determinante para eficiência de fertilizantes à base de enxofre elementar, tornando-se de grande relevância o entendimento das condições que governam seu transcorrer. As características do solo e do clima são fatores importantes nessa dinâmica. A temperatura, por exemplo, é um parâmetro que tem efeito limitante para o crescimento de fungos e bactérias, de modo que a oxidação varie sensivelmente de acordo com as condições climáticas da região agrícola, sendo favorecida para valores de 30 a 40°C e negligenciável abaixo de 5°C. Já a relação benéfica de um pH alto com o processo pode ser atribuída à capacidade de tamponamento da acidez gerada no meio pelo ácido sulfúrico liberado na oxidação, que ao se acumular pode atingir uma concentração inibitória para a população de microrganismos. Teores mais elevados de matéria orgânica também estimulam o processo oxidativo, atuando como fonte energética para a microbiota. A umidade do solo, por sua vez, apresenta uma relação parabólica com a taxa de oxidação: quando insuficiente prejudica a atividade microbiana, ao passo que, em excesso, impede a difusão de ar pelos poros causando uma aeração inadequada para esses microrganismos. Considera-se como teor ideal

a umidade equivalente à capacidade de campo, que é a capacidade máxima de retenção de umidade do sistema solo-planta para uma dada condição de plantio (GERMIDA e JANZEN, 1993; GRIFFITH et al., 2015).

Existe no solo uma grande variedade de espécies de microrganismos capazes de oxidar o S, geralmente divididas entre três grupos principais: a) quimioautotróficos, que oxidam compostos inorgânicos para obter energia e usam CO<sub>2</sub> como fonte de carbono; b) fotoautotróficos, que são aqueles que obtêm energia da luz e carbono do CO<sub>2</sub>; e c) heterotróficos, cujas fontes de energia e carbono derivam de matéria orgânica. Podem realizar a conversão diretamente a sulfato ou por meio de intermediários, na sequência:



A relação sinérgica entre esses diferentes grupos na microbiota permite uma otimização do processo. As bactérias quimioautotróficas do gênero *Acidithiobacillus* são as mais eficientes na oxidação, contudo, as espécies de microrganismos heterotróficas que desempenham essa função são mais comuns e atuantes em solos agrícolas, havendo relatos na literatura de fungos de gêneros como *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium*. Essas culturas tem sua atividade e crescimento limitados pelo teor de material orgânico disponível no local e pela acessibilidade ao nutriente, e são responsáveis pela formação de biofilmes ao redor das partículas de fertilizante, uma etapa essencial para a oxidação (GERMIDA e JANZEN, 1993; GRIFFITH et al., 2015; LUCHETA e LAMBAIS, 2012).

Considerando que a oxidação do S é um processo superficial, características relacionadas ao tamanho de partícula do nutriente são as que mais influenciam na velocidade e eficiência dessa transformação, sendo variáveis inversamente proporcionais – quanto menor a granulometria, maior a taxa de oxidação, conforme visto na FIGURA 2.5. O formato do produto também afeta o desempenho, já que tem relação direta com a área superficial da partícula, a qual diminui com a maior esfericidade da mesma. A dispersão adequada é outro fator importante para um maior nível de oxidação e nutrição adequada. Além disso, as

moléculas arranjadas mais ao exterior da partícula são aquelas mais disponíveis para a atividade biológica, governando assim a conversão (GERMIDA e JANZEN, 1993).

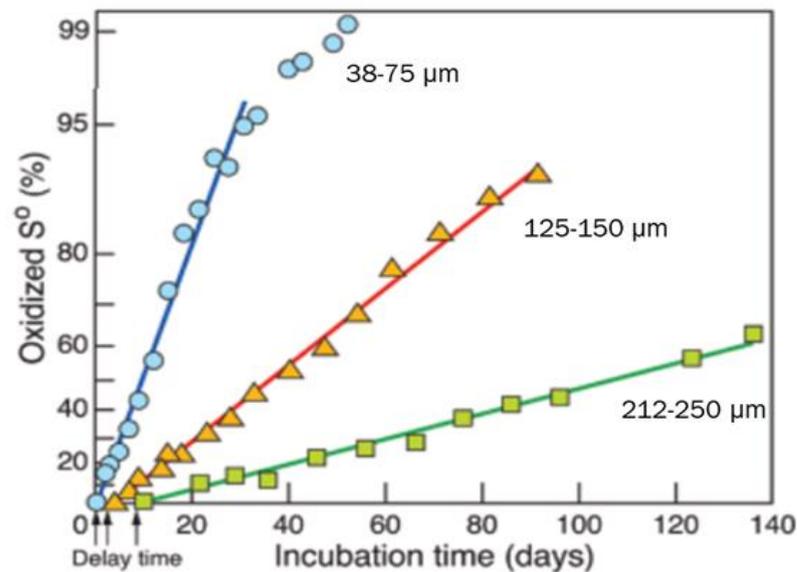


FIGURA 2.5 – Efeito do diâmetro de partícula de enxofre no gráfico “S<sup>0</sup> oxidado (%) x Tempo de incubação (dias)”. Fonte: Adaptado de THE UNIVERSITY OF ADELAIDE e THE MOSAIC COMPANY, 2016.

A influência do tamanho de partícula do fertilizante para a oxidação do enxofre é amplamente estudada, porém, o efeito que a própria estrutura química desses compostos exerce para o processo oxidativo não foi explorado até então. Uma estratégia para aumentar a velocidade de oxidação poderia envolver a alteração da estrutura cíclica do S<sub>8</sub> para uma forma linear, mais acessível aos microrganismos responsáveis pelo processo.

### 2.3 – Conversão Estrutural do Enxofre Elementar

O emprego de enxofre no desenvolvimento de novos materiais é um recurso versátil, que permite a incorporação de uma variedade de propriedades interessantes a seus produtos, sendo visado, por exemplo, por seu caráter covalente

dinâmico, propriedades pesticidas e alto índice de refração. Contudo, a aplicação do enxofre elementar ainda é muito restrita em função da complexidade e dificuldade envolvidas em seu processamento, havendo atualmente poucos métodos sintéticos baseados em sua utilização direta ou com o uso do elemento em elevados teores (LIM et al., 2015).

### 2.3.1 – Vulcanização Convencional

A vulcanização da borracha é um dos processos industriais mais conhecidos com o emprego de enxofre na síntese de materiais poliméricos, na qual o elemento atua como agente reticulante. A borracha natural é convertida em um elastômero a partir de sua reação com pequenos percentuais de S<sub>8</sub>, responsável por promover uma rede de ligações cruzadas (*crosslinks*) entre as cadeias poliméricas hidrocarbônicas (FIGURA 2.6). Quando um número suficiente dessas reticulações é estabelecido, o produto adquire uma forma fixa e elástica, com melhores propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica, dependendo do teor de ligações cruzadas e do tamanho das cadeias de S. Esse processo ocorre necessariamente em temperaturas elevadas, na presença de aceleradores (guanidinas, ditiocarbamatos, 2-mercaptobenzotiazóis, etc) e ativadores (ex.: óxido de zinco). Além de otimizarem as condições cinéticas da reação, esses aditivos levam à decomposição do enxofre elementar em fragmentos para a formação dos *crosslinks*, do contrário, as cadeias de S podem gerar estruturas laterais cíclicas ao invés de reticulações (DA COSTA et al., 2003; KRUŽELÁK et al., 2016).

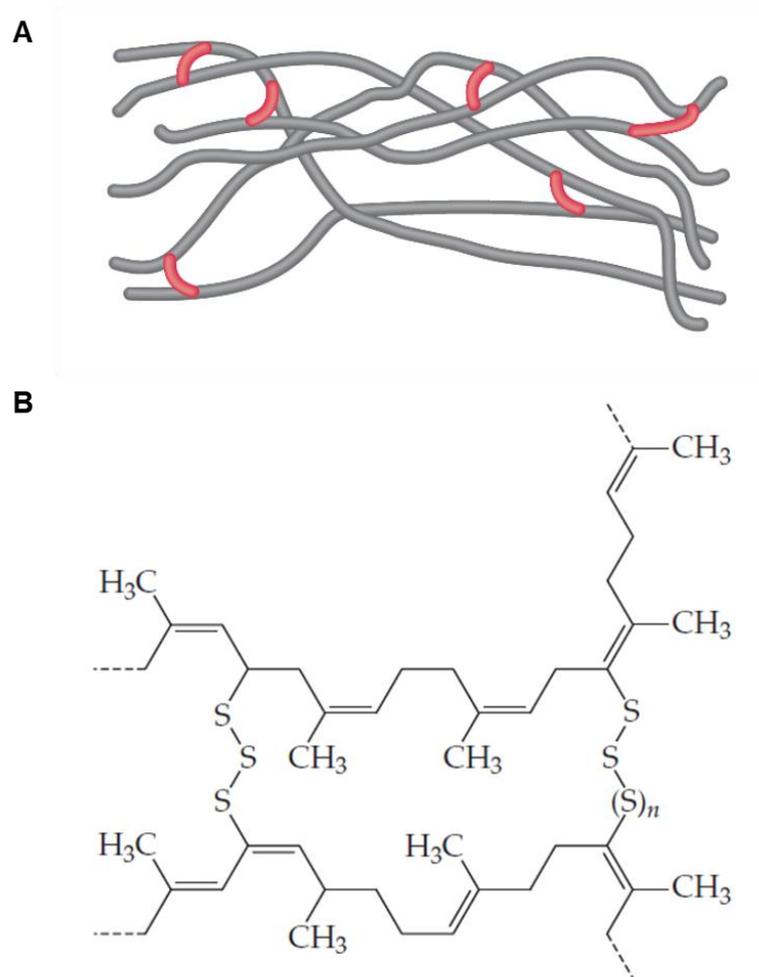


FIGURA 2.6 – Borracha vulcanizada, com cadeias pequenas de enxofre formando *crosslinks* (A: estrutura tridimensional; B: estrutura molecular). Fonte: Adaptado de BROWN et al., 2014.

O princípio da vulcanização é um caminho interessante para a obtenção de novos materiais funcionais, ou seja, materiais com propriedades que permitem o desempenho de funções específicas e práticas, principalmente considerando o caráter elastomérico destes produtos. Entretanto, seria oportuno, no lugar de reticulações, adotar a introdução de um conteúdo elevado de cadeias com ligações S-S, a fim de maximizar a contribuição do enxofre para as propriedades do produto final.

### 2.3.2 – Polimerização do Enxofre

A transformação química das cadeias cíclicas do enxofre elementar em estruturas lineares é possível ao submeter o composto ao processo de polimerização por abertura do anel (*ring opening polymerization*, ROP). A configuração mais estável do S<sub>8</sub> sob condição ambiente consiste em um sólido amarelo de estrutura cristalina ortorrômbica  $\alpha$ -S<sub>8</sub>, sendo convertido à geometria monoclinica  $\beta$ -S<sub>8</sub> quando aquecido a 95°C. O composto funde a aproximadamente 120°C e, mantendo a temperatura acima de 159°C, inicia-se então o processo de ROP, com a geração homolítica de cadeias lineares de enxofre contendo dirradicais nas extremidades. Os radicais formados atacam sucessivamente outras moléculas de S<sub>8</sub>, promovendo assim o crescimento de cadeias poliméricas com elevado peso molecular, conforme ilustrado na FIGURA 2.7, provocando com isso um significativo e característico aumento de viscosidade no meio reacional. Acima de 200°C um número maior de espécies poliméricas é atingido, porém, o tamanho dessas cadeias torna-se menor. Ao final da reação, obtêm-se um polímero sólido de coloração vermelha escura contendo uma mistura de cadeias com tamanhos variados (BOYD, 2016; GRIEBEL et al., 2016; DIEZ et al., 2017).

Devido à reversibilidade dessa reação e instabilidade química do material polimérico produzido, este tende à despolimerização, retornando à forma de anéis de S<sub>8</sub> e S<sub>n</sub> (n≠8) com o decorrer do tempo. Essa dinâmica se deve aos radicais remanescentes, que promovem reações intramoleculares conhecidas como *backbiting*, induzindo assim a expulsão de espécies cíclicas da estrutura. Tal processo inviabiliza a aplicação do enxofre polimérico que, além de quimicamente instável, exibe ainda fracas propriedades termomecânicas. O difícil processamento do próprio enxofre fundido representa um dos principais obstáculos para seu emprego, já que o comportamento do mesmo varia bruscamente com a temperatura e em função da alta cristalinidade, resultando em materiais frágeis e complicados de se manipular quando resfriados. A imiscibilidade do enxofre fundido em água e com uma série de reagentes orgânicos tradicionais configura um desafio adicional para sua síntese, apresentando solubilidade limitada a substâncias como o dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), espécies aromáticas e alguns líquidos iônicos (GRIEBEL et al., 2016).

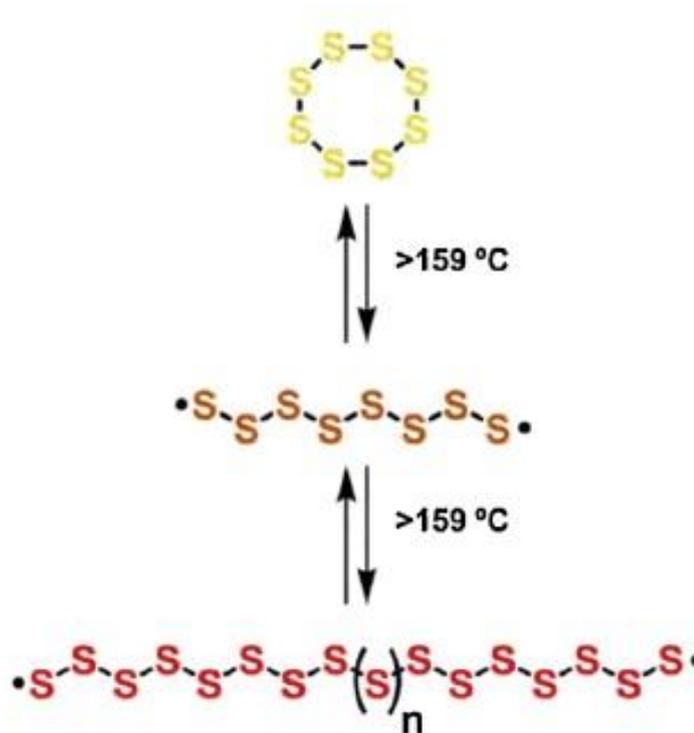


FIGURA 2.7 – Polimerização do enxofre elementar. Fonte: GRIEBEL et al, 2016.

### 2.3.3 – Vulcanização Inversa

Para contornar os problemas relacionados ao processamento do enxofre elementar, Pyun e colaboradores desenvolveram recentemente uma técnica inovadora intitulada vulcanização inversa, cujo esquema geral de síntese pode ser resumido pela FIGURA 2.8 (CHUNG et al., 2013; PARKER et al., 2017). O maior diferencial dessa metodologia proposta em 2013 baseia-se no uso direto do  $S_8$  fundido como próprio meio reacional e reagente, sem a introdução de outro solvente e de aditivos, promovendo com isso a incorporação de elevados teores do elemento. Um dieno é então adicionado em menores quantidades, apenas com o objetivo de estabilizar as cadeias poliméricas. Assim, nesses produtos o enxofre faz parte da cadeia principal do polímero (*backbone*), em oposição à vulcanização convencional, na qual participava apenas como agente de reticulação. A etapa de terminação da reação pode então passar por dois mecanismos distintos: em um deles, os radicais da cadeia polimérica de enxofre seguem uma recombinação intramolecular com uma das insaturações do hidrocarboneto, formando uma estrutura cíclica (*loop*); já no outro

ocorre a conversão do terminal em um grupo tiol (R-S-H) por abstração de um átomo de hidrogênio, quando este for disponível (CHUNG et al., 2013; WORTHINGTON et al., 2017b).

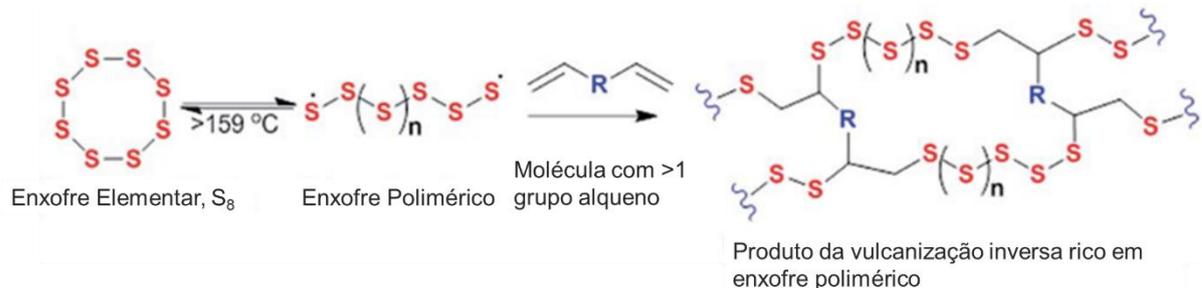


FIGURA 2.8 – Esquema químico geral da vulcanização inversa. Fonte: Adaptado de PARKER et al., 2017.

Ao aproveitar o enxofre como solvente não convencional para a reação, aborda-se também a questão da incompatibilidade do composto com solventes tradicionais, o que permite um controle maior das condições do sistema. Este é, portanto, um procedimento simples, facilmente reproduzível e barato que, além de tudo, contorna o conhecido problema de processabilidade do S<sub>8</sub> e resulta em materiais estáveis, funcionais e com ricos teores do elemento, capazes de serem conformados em moldes e *coatings*. A técnica é ainda vantajosa do ponto de vista da química verde em função da ausência de solvente, excelente economia atômica envolvida e valorização de um subproduto abundante da indústria do petróleo como matéria-prima (WORTHINGTON et al., 2017b).

A manipulação das propriedades termomecânicas dos produtos depende basicamente das diferentes proporções dos comonômeros, com percentuais de S<sub>8</sub> normalmente variando de 50 a 90% m/m. A escolha do alqueno também interfere no perfil estrutural, podendo gerar materiais com aspecto vítreo, de cera ou de borracha. O emprego de temperaturas elevadas durante o processo – geralmente na faixa de 160 a 200°C, para garantir a polimerização do S<sub>8</sub> – restringe as opções de dienos viáveis, visto que estes devem apresentar um ponto de ebulição acima da temperatura trabalhada. Outra questão relevante para a seleção do comonômero envolve a biodegradabilidade e baixa toxicidade do produto final, sendo desejável

adotar espécies que possam conferir essas características ao material (GRIEBEL et al., 2016; SALMAN et al., 2016; WORTHINGTON et al., 2017b).

Em seu primeiro estudo com a vulcanização inversa, Pyun e colaboradores adotaram o 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB) como reagente e investigaram o emprego do copolímero resultante como catodo em baterias de Li-S, devido à reconhecida atividade eletroquímica do enxofre (CHUNG et al., 2013). Após esse trabalho pioneiro, foram desenvolvidas numerosas pesquisas partindo da vulcanização inversa, explorando diferentes matérias-primas e áreas de aplicação para os produtos de interesse. Muita atenção foi direcionada à linha de pesquisa de baterias de Li-S, com estudos voltados para a otimização do desempenho obtido no primeiro trabalho e também com a seleção de novos comonômeros como o 1,4-difenilbutadieno, a triazina e os dienos naturais dialil dissulfeto (DAS) e mirceno (DIRLAM et al., 2015; GOMEZ et al., 2016; TALAPANENI et al., 2016).

Destacaram-se também em diversas pesquisas aplicações desses polímeros como materiais ópticos para obtenção de imagens no infravermelho (ANDERSON et al., 2017; GRIEBEL et al., 2015b), como materiais adsorventes na remoção de mercúrio de águas e solos (CROCKETT et al., 2016; PARKER et al., 2017) e como matriz em nanocompósitos com nanopartículas de ouro, chumbo e cádmio (BEAR et al., 2015; MARTIN et al., 2016). Buscando atuar de modo mais sustentável e barato, alguns trabalhos promoveram o uso de dienos renováveis na síntese, com óleos essenciais como o já citado mirceno e o limoneno, e óleos vegetais de linhaça, girassol, oliva e canola. Além desses exemplos, também foram preparados produtos a partir da reutilização de óleos de cozinha de canola e girassol (CROCKETT et al., 2016; HOEFLING et al., 2017; LUNDQUIST et al., 2017; WORTHINGTON et al., 2017a). Vale ressaltar ainda que já foram relatados ensaios bem sucedidos com a vulcanização inversa em maior escala (kg), indicando que o desafio de ampliar o processo para escalas industriais pode ser alcançado (GRIEBEL et al., 2015a).

A técnica da vulcanização inversa proporcionou significativos avanços para a síntese de materiais ricos em enxofre, de modo simples e mais sustentável. Apesar do reconhecido valor do enxofre para o setor agrícola, nenhum dos trabalhos desenvolvidos até então com a nova metodologia explorou aplicar os produtos nessa importante área. Diante do imenso potencial apresentado, a vulcanização inversa desponta, assim, como um caminho oportuno para preparar materiais poliméricos com

papel fertilizante e para estudar o efeito da mudança estrutural das cadeias de S<sub>8</sub> para o processo de oxidação biológica.

## 2.4 – Óleo de Soja

Os óleos vegetais são matérias primas renováveis de grande interesse para a indústria química, destacando-se por características como custo e toxicidade baixos. Frente à tendência global de busca por alternativas mais sustentáveis para substituir produtos derivados do petróleo, os óleos vegetais têm despontado como insumos vantajosos, especialmente na produção de materiais poliméricos. O óleo de soja, em especial, se sobressai por sua abundante disponibilidade, principalmente no Brasil, que sustenta atualmente uma das maiores produções desta matéria prima.

A soja é uma planta de origem chinesa, cujas aplicações mais antigas incluem o uso em medicamentos, ração animal e fertilizantes orgânicos (REIFSCHNEIDER et al., 2012). Hoje sua produção é voltada principalmente para obtenção do óleo vegetal, sendo importante também como alimento e fonte de proteína. Além disso, a partir de seu processamento são gerados diversos produtos de interesse para a indústria, incluindo glicerina, ácidos carboxílicos e biodiesel (ZORTEA et al., 2018). No cenário nacional, o complexo agroindustrial da soja representa um dos principais vetores de desenvolvimento econômico e social para diversas regiões do país, liderando as exportações de produtos agrícolas brasileiros no mercado mundial. Na safra de 2013/14, por exemplo, a soja alcançou 31% do total exportado no agronegócio e 12% das exportações brasileiras como um todo, o que confirma a importância dessa *commodity* para a economia do país. Atualmente, aproximadamente 22% da produção mundial do grão vem do Brasil, que é também classificado como o segundo maior produtor e exportador do óleo de soja (HIRAKURI e LAZZAROTTO, 2014; MARTIN et al., 2008).

O óleo de soja domina o mercado global de óleos vegetais, equivalendo a aproximadamente 60% do total produzido desse tipo de insumo (ZHANG et al., 2017). Em geral, os óleos vegetais são majoritariamente compostos por triglicerídeos (FIGURA 2.9A), os quais podem ser definidos como moléculas produzidas a partir da esterificação do glicerol com três ácidos graxos. Além desses compostos, que

representam cerca de 95% da composição do óleo de soja, estão presentes também os fosfolipídios, os esteróis e outros hidrocarbonetos. A composição dos triglicerídeos é característica de cada planta, correspondendo a uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados com variados tamanhos de cadeias hidrocarbônicas. O óleo de soja contém tipicamente 53% de ácido linoleico (18:2), 23% de ácido oleico (18:1), 8% de ácido linolênico (18:3), entre outros (FIGURA 2.9B) (HAMMOND et al., 2005; MONTERO DE ESPINOSA e MEIER, 2011).

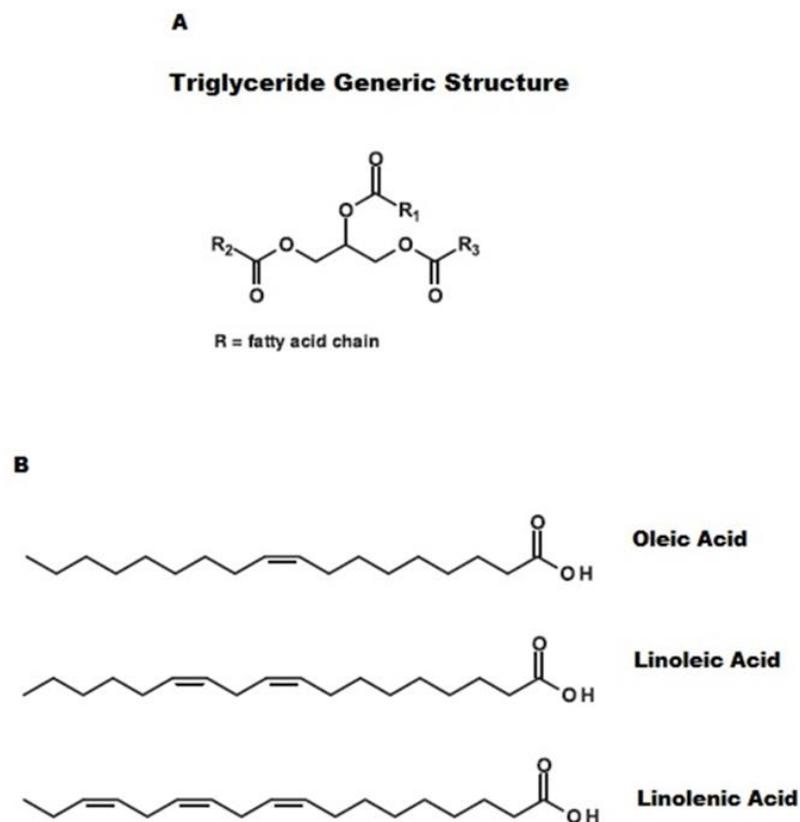


FIGURA 2.9 – A: Estrutura genérica de um triglicerídeo (R = cadeia de ácido graxo); B: Ácidos graxos oleico, linoleico e linolênico, respectivamente. Fonte: Adaptado de ESPINOSA; MEIER, 2011.

Os óleos vegetais possuem uma vasta aplicabilidade industrial, incluindo a formulação de produtos cosméticos, surfactantes, lubrificantes, tintas e resinas

(MEIER et al., 2007). Além disso, esses compostos apresentam características vantajosas para uso como precursores de materiais poliméricos devido à diversidade estrutural observada em suas cadeias de ácidos graxos, as quais podem acomodar grupos reativos como hidroxilas, epóxidos e insaturações. Tais grupos podem ser quimicamente transformados para produzir polímeros com diferentes propriedades de interesse, resultando em estruturas lineares de alta definição, redes tridimensionais, matrizes para nanocompósitos, entre outros. A síntese de polímeros à base de óleo vegetal pode ser feita através da utilização direta dos grupos funcionais na reação ou por meio do preparo prévio de monômeros em reações como a hidrólise ou a transesterificação do óleo. Alguns exemplos de polímeros convencionais obtidos a partir de triglicerídeos são as poliuretanas, poliésteres e as poliamidas (LLIGADAS et al., 2013; MONTERO DE ESPINOSA e MEIER, 2011; MOSIEWICKI e ARANGUREN, 2013).

Tendo em vista benefícios como a abundância, baixo custo e caráter renovável dessa matéria prima e considerando ainda o papel dos óleos vegetais no preparo de novos materiais poliméricos sustentáveis, o óleo de soja mostra-se um candidato promissor como dieno para a reação de vulcanização inversa proposta. Sua composição rica em ácidos graxos poli-insaturados – destacando-se o ácido linoleico – é ideal como fonte de alquenos para este processo e, conseqüentemente, para a obtenção de materiais funcionais com papel fertilizante, que foram estudados neste trabalho.

### 3 – Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi desenvolver um novo fertilizante multifuncional à base de enxofre, capaz de otimizar o processo de oxidação biológica e, assim, melhorar o desempenho agrônômico do insumo em condições reais. Este estudo se baseou na premissa de que a maior eficiência na oxidação poderia ser promovida pela modificação estrutural do enxofre elementar cristalino em cadeias abertas poliméricas, mais disponíveis para os microrganismos responsáveis pelo bioprocessamento.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- i) Estudar a síntese de produtos com papel fertilizante, ricos em enxofre polimérico, a partir da reação de vulcanização inversa entre o enxofre elementar e o óleo de soja.
- ii) Avaliar a liberação de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em processos de oxidação biológica dos materiais e comparar os resultados com aqueles obtidos para o enxofre elementar.

## 4 – Materiais e Métodos

### 4.1 – Material

As seguintes matérias primas foram utilizadas na síntese dos polímeros estudados: enxofre elementar ( $S_8$ , Synth), óleo de soja (Liza) e cloreto de sódio (NaCl, Vetec). Estes materiais foram empregados sem nenhum tipo de tratamento. Nos demais experimentos foram utilizados: nitrato de sódio ( $NaNO_3$ , Cromoline), cloreto de potássio (KCl, Synth), fosfato monopotássico ( $KH_2PO_4$ , Dinâmica), sacarose (Vetec), acetato de amônio ( $C_2H_7NO_2$ , Synth), ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ , Dinâmica), carvão ativado (Nuclar), ácido clorídrico (HCl, Vetec), sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ , Dinâmica), cloreto de bário ( $BaCl_2$ , Synth) e hidróxido de potássio (KOH, Vetec).

### 4.2 – Preparo dos Polímeros *via* Vulcanização Inversa

Os materiais poliméricos foram sintetizados a partir da técnica de vulcanização inversa, com base nas metodologias descritas na literatura (CHUNG et al., 2013; CROCKETT et al., 2016; HOEFLING et al., 2017; SALMAN et al., 2016). O esquema químico da vulcanização inversa realizada está representado na FIGURA 4.1. As reações foram conduzidas em frascos abertos sob sistema de aquecimento com banho de óleo e agitação magnética, adotando enxofre elementar ( $S_8$ ) e óleo de soja (OS) como reagentes em proporções variadas (30, 50, 60, 70 e 90% em massa de  $S_8$ ). Primeiramente, o  $S_8$  foi fundido ( $120^\circ C$ ) e aquecido até  $160^\circ C$  para permitir o processo de polimerização por abertura do anel (ROP) e, em seguida, o OS foi lentamente adicionado a  $165^\circ C$ . As cadeias de enxofre polimérico formadas possuem radicais nas extremidades, os quais atacam os carbonos insaturados do óleo de soja, gerando estruturas semelhantes à da molécula ilustrada na FIGURA 4.1. O sistema foi mantido sob aquecimento a  $165^\circ C$  e agitação vigorosa por cerca de 40 minutos, levando à formação do material polimérico.

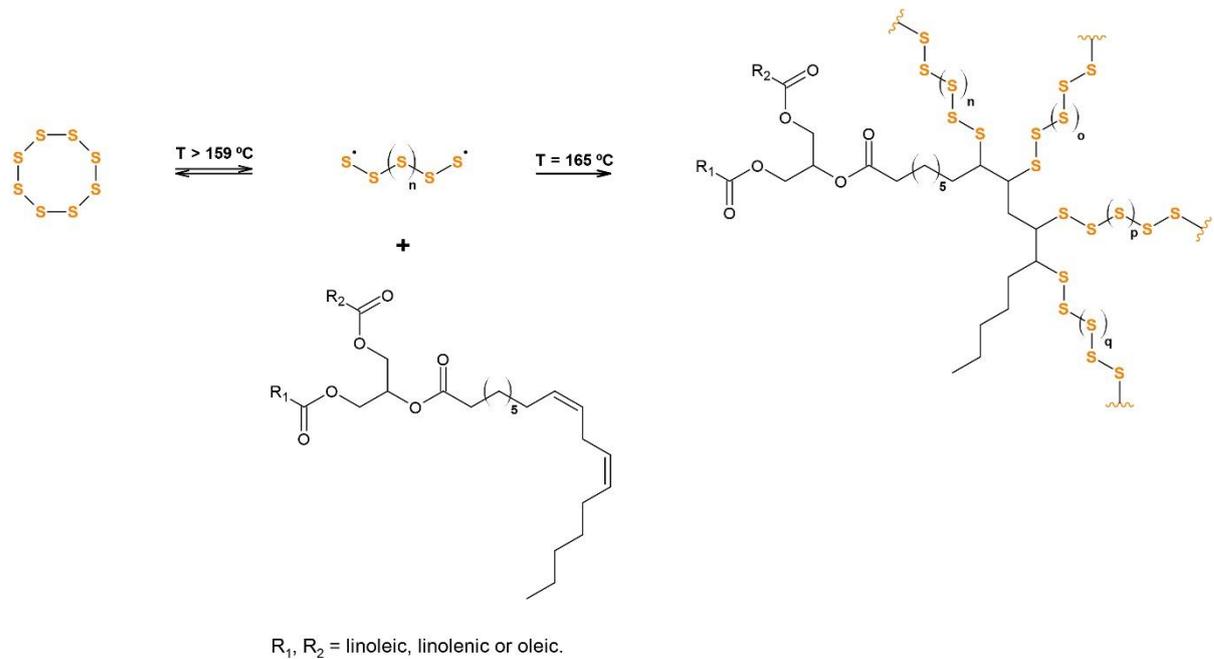


FIGURA 4.1 – Esquema químico da reação de vulcanização inversa do enxofre elementar com o óleo de soja (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = linoleico, linolênico ou oleico).

#### 4.2.1 – Conformação dos Materiais

Os copolímeros de enxofre também foram produzidos por conformação em moldes de silicone, com formato cilíndrico e 5 mm de diâmetro, visando assim obter amostras com tamanho padronizado para os ensaios de oxidação. A síntese *via* vulcanização inversa se iniciou conforme descrito anteriormente no item 4.2. Ao longo da reação, pequenas alíquotas foram retiradas do meio reacional com o auxílio de uma espátula para verificar o momento em que o mesmo estaria completamente homogêneo, sem a separação das fases e, portanto, sem o risco de o enxofre precipitar. Essa mistura foi então vertida no molde de silicone e mantida em uma mufla (EDG 3000) a 140°C durante um período de 12 horas, para assim completar a etapa de terminação da reação.

## 4.2.2 – Porogênese com NaCl

Com o intuito de aumentar a área superficial dos materiais para a oxidação, copolímeros de enxofre com estrutura porosa foram obtidos utilizando cloreto de sódio (NaCl) como agente de porogênese. Inicialmente, o S<sub>8</sub> e o NaCl foram macerados (100 Mesh) e pré-homogeneizados na proporção mássica de 7:3 NaCl/S<sub>8</sub> (ABRAHAM et al., 2018; MANE, 2016). Em seguida, o sistema foi aquecido até 165°C e, após a adição do óleo de soja (relação 1:1 em massa de S<sub>8</sub>/OS), foi adotado o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.1 para moldagem. Após resfriar, os materiais produzidos foram então mergulhados em um béquer contendo 50 mL de água destilada, com agitação magnética e temperatura ambiente (25°C) para a remoção do sal e conseqüente formação dos poros, mantendo-se essas condições durante cerca de 24h. Por fim, os polímeros foram secos em estufa a vácuo a 50°C por 24h.

## 4.3 – Caracterização dos Materiais

A etapa de caracterização tem como finalidade elucidar as propriedades químicas, morfológicas e físicas dos produtos desenvolvidos. Além disso, ao comparar o perfil observado nestes resultados com o dos materiais precursores é possível verificar o grau de conversão alcançado pelas reações e compreender melhor os processos envolvidos no método de copolimerização da vulcanização inversa.

### 4.3.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho e Raman por Transformada de Fourier (FT-IR e FT-Raman)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite a identificação da estrutura molecular e dos grupos funcionais em uma determinada amostra, baseando-se nos modos de vibração característicos de cada grupo funcional. A radiação na região do infravermelho (4000-400 cm<sup>-1</sup>) é absorvida pelas

moléculas e convertida em energia de vibração, gerando deformações axiais (estiramentos) e angulares nas ligações químicas, observadas no espectro quando associadas a uma mudança no momento dipolo (SILVERSTEIN et al., 2005; STUART, 2004). Outra técnica de espectroscopia vibracional vantajosa para a identificação da estrutura molecular, complementar à absorção no infravermelho, é o espalhamento Raman. O espectro de Raman exhibe as vibrações normais relacionadas a uma variação na polarizabilidade molecular (dipolo induzido) (CANEVAROLO JR, 2004).

Os espectros de infravermelho (IR) e de Raman gerados pelos materiais poliméricos e pelos materiais de partida foram obtidos utilizando espectrofotômetros com transformada de Fourier para tratamento dos dados. A análise FT-IR foi conduzida em um equipamento Bruker de modelo VERTEX 70, adotando o método de refletância total atenuada (ATR), o qual permite o uso direto das amostras sem preparo prévio. A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Bruker modelo RAM II, acompanhado do *software* Opus v.7.2. A leitura das amostras foi feita com laser Nd:YAG com potência de 5 mW, adotando a faixa de 3600 a 35 cm<sup>-1</sup>.

### 4.3.2 – Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para caracterizar materiais sólidos, permitindo a identificação da composição de fases de sistemas cristalinos. Sólidos cristalinos possuem uma distribuição regular de átomos no espaço, formando um padrão de repetição tridimensional com elevado grau de simetria. O fenômeno de difração ocorre quando um feixe de raios X incide sobre a superfície de um plano de átomos, e o espalhamento dessa radiação resulta em um padrão de interferência construtiva das ondas. Para que esse processo aconteça, as direções dos feixes devem satisfazer a Lei de Bragg, descrita pela eq. 4.1 (DRAGO, 1992; RIBEIRO et al., 2014):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Onde:  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Os ensaios foram conduzidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, empregando um feixe incidente de  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) com velocidade de escaneamento de  $2^\circ/\text{min}$  e tensão e corrente do tubo de raios X de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Para compor o difratograma das amostras foi escolhida uma varredura no intervalo de difração ( $2\theta$ ) de 10 a  $60^\circ$ .

### **4.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre a morfologia de materiais sólidos a partir de imagens topográficas de alta resolução. O princípio dessa técnica consiste em incidir um feixe de elétrons sob a superfície de uma amostra, fazendo um varredura na mesma, e coletar em detectores específicos os sinais de elétrons refletidos gerados após a interação com o material (DEDAVID et al., 2007).

As imagens de MEV dos materiais estudados foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM 6510) equipado com detector de elétrons secundários e de um analisador de energia dispersiva de raios X (EDS). As amostras foram fixadas na superfície de discos metálicos (*stubs*) com auxílio de fita carbono e, então, conduzidas a uma câmara de ionização (BALTEC Med.020), onde foram revestidas com ouro, para a análise de elétrons secundários, ou com carbono, para as imagens de EDS.

### **4.3.4 – Microtomografia Computadorizada de Raios X**

A microtomografia computadorizada (MicroTC) de raios X é uma técnica não invasiva de caracterização morfológica de materiais, muito utilizada para avaliar detalhes sobre a estrutura interna das amostras e parâmetros como a densidade, homogeneidade e porosidade das mesmas. Esse método tem como princípio a atenuação de radiação ionizante pela matéria, gerando com isso projeções radiológicas do material em diversas direções, que são então reconstruídas

matematicamente em imagens das suas seções transversais (NASCIMENTO-DIAS, 2017; VAZ et al., 2014).

O ensaio foi conduzido usando um microtomógrafo de raios X da marca SkyScan modelo 1172, adotando-se os seguintes parâmetros: ausência de filtro, passo de rotação de  $0,2^\circ$  e média de quadros por projeção igual a 8. A etapa de reconstrução das imagens foi feita com auxílio do *software* NRecon, empregando smoothing e correção de artefatos de anel com valores de 3 e 15, respectivamente.

#### **4.3.5 – Análises Térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As análises térmicas são técnicas baseadas na medição de propriedades físicas como função de uma determinada faixa de temperatura, a qual é controlada durante o procedimento. A termogravimetria (TGA) mostra as variações na massa de uma amostra quando aquecida, oferecendo assim informações sobre a estabilidade térmica e a composição do material estudado, além de permitir o acompanhamento de reações de oxidação, combustão, desidratação, decomposição, entre outras. A calorimetria diferencial de varredura (DSC), por sua vez, é um método de medição da variação da energia envolvida em eventos térmicos de primeira e de segunda ordem. No primeiro caso, estão incluídos os processos endotérmicos e exotérmicos, como a fusão, a vaporização da água, a cristalização, cura e oxidação. Já os eventos de segunda ordem caracterizam-se pela mudança da capacidade calorífica sem variação de entalpia, como é o caso da transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros (CANEVAROLO JR, 2004).

A análise de TGA dos materiais foi realizada em um analisador termogravimétrico da marca TA Instruments modelo TGA Q500 com purga de nitrogênio com fluxo de 60 mL por minuto. Foi adotada uma rampa de  $10^\circ\text{C}$  por minuto de 25 até  $600^\circ\text{C}$ , e as amostras (9-13 mg) foram carregadas em cadinho de platina. O ensaio de DSC foi conduzido em um equipamento TGA Q100 (TA Instruments) com purga de nitrogênio a 50 mL por minuto. Os demais parâmetros escolhidos foram: taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto e temperatura na faixa de  $-80$  a  $200^\circ\text{C}$ . As amostras (3-8 mg) foram previamente seladas em cápsulas de alumínio.

### 4.3.6 – Análise Elementar CHN

A análise elementar CHN é um método quantitativo de determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em uma dada amostra, com base na combustão da mesma em atmosfera de oxigênio puro e posterior quantificação dos gases gerados. As medidas foram realizadas em um analisador Perkin Elmer 2400, acompanhado do *software* EA 2400 Data Manager. As amostras (4-9 mg) foram seladas em cápsulas de estanho para o procedimento, e as temperaturas adotadas nos fornos de combustão e redução foram, respectivamente, 925°C e 640°C. Foi utilizada acetanilida como amostra padrão para as corridas (C=71.09%; H=6.71%; N=10.36%).

### 4.4 – Ensaio de Biodegradação

A biodegradação de um material polimérico pode ser avaliada empregando o método respirométrico de Bartha, conforme a norma ABNT NBR 4283 (ABNT–ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1999). O respirômetro é um sistema fechado composto por duas seções, ilustrado na FIGURA 4.2, mantido em estufa BOD a 25°C durante o experimento. No frasco de erlenmeyer foi feita a incubação do polímero (180 mg) em solo de compostagem (50 g) com microbiota ativa, gerando gás carbônico (CO<sub>2</sub>) conforme o progresso da biodegradação da amostra. Esse CO<sub>2</sub> se dissolve na solução de hidróxido de potássio (KOH 0,1 M) presente na seção adjacente, sendo então quantificado pela titulação da mesma. A análise da atividade microbiana foi feita durante um período de 159 dias, com a remoção regular de KOH para quantificação, sendo avaliado o valor acumulativo da produção de gás carbônico. Assim, a cada quantificação uma nova solução de KOH foi adicionada ao braço lateral.

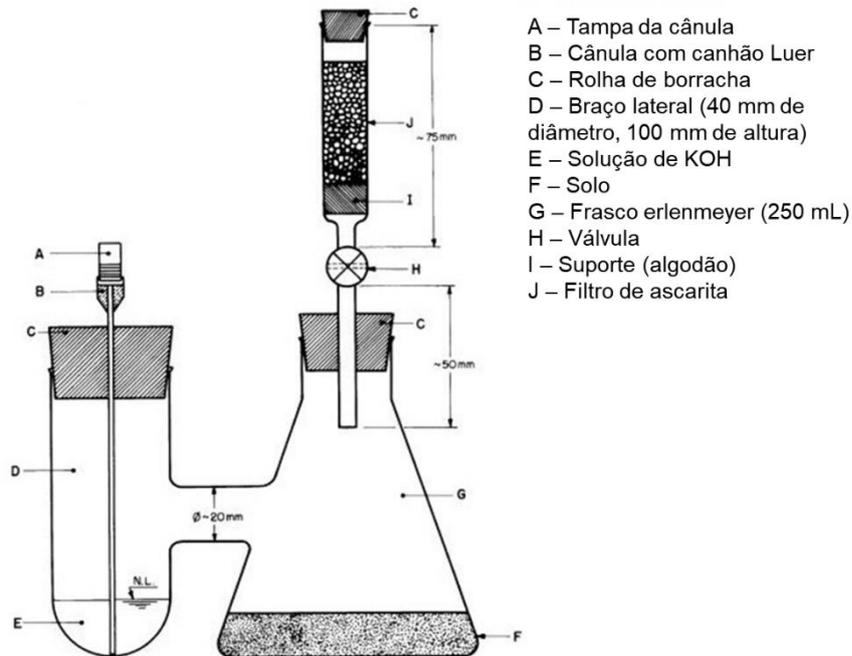


FIGURA 4.2 – Imagem representativa do respirômetro utilizado no ensaio de biodegradação. Fonte: Adaptado de ABNT–ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1999.

Após determinado intervalo de tempo, a solução de KOH foi completamente retirada do sistema (10 mL) com auxílio de uma seringa acoplada a uma mangueira, sendo transferida em seguida para um erlenmeyer de 250 mL. O braço lateral foi então lavado com 10 mL de água destilada, e este mesmo volume foi recolhido e misturado ao KOH no erlenmeyer. Adicionou-se a essa solução 1 mL de cloreto de bário (0,5 M) e 2 gotas de fenolftaleína. A titulação das amostras e do branco (contendo 10 mL de KOH e 10 mL de água destilada) foi imediatamente realizada com ácido clorídrico (HCl) de concentração conhecida, e a quantidade de gás carbônico produzido foi calculada de acordo com a eq. 4.2.

$$\text{mg CO}_2 = (A-B) \times 50 \times 0,044 \times f_{\text{HCl}} \quad (4.2)$$

Onde: A é o volume de HCl gasto para titular a solução de KOH do branco, B é o volume de HCl gasto para titular a solução de KOH retirada do respirômetro, 50 é o fator de correção para transformar equivalente em  $\mu\text{mol}$  de  $\text{CO}_2$ , 0,044 é o fator de

correção para transformar  $\mu\text{mol}$  em  $\text{mg}$  e  $f_{\text{HCl}}$  é o fator de solução de HCl, correspondente ao valor da concentração.

Para continuar o ensaio, o braço lateral do respirômetro foi então aerado com auxílio de uma bomba de ar durante 3 minutos, para garantir condição de aerobiose. Em seguida, foi adicionada uma nova solução de KOH (10 mL) e o sistema foi fechado e incubado novamente na estufa. Por fim, vale destacar que todas as soluções utilizadas neste ensaio foram preparadas com água destilada isenta de gás carbônico para não haver interferência nos resultados.

#### 4.5 – Ensaio de Liberação de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Os experimentos de liberação de sulfato foram conduzidos a fim de verificar o potencial das cadeias de enxofre polimérico em otimizar o processo de oxidação do enxofre. A sequência de etapas desenvolvidas encontra-se na FIGURA 4.3.

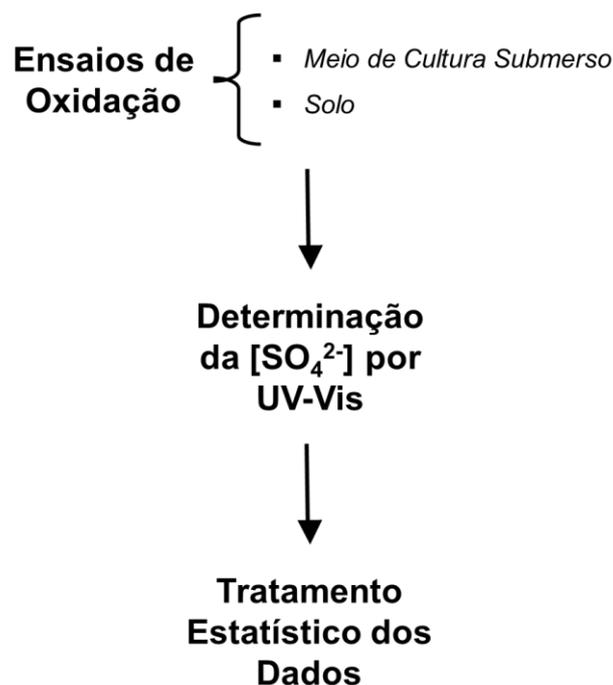


FIGURA 4.3 – Esquema com as etapas realizadas nos ensaios de liberação de sulfato.

### 4.5.1 – Liberação em Meio de Cultura Submerso

A oxidação biológica dos materiais foi primeiramente estudada aplicando-se o método de incubação em meio de cultura submerso com o fungo *Aspergillus niger*. Este microrganismo foi escolhido por oferecer vantagens como um dos responsáveis pela oxidação de enxofre em solo e, também, por seu uso já bem estabelecido em trabalhos prévios com oxidação de fertilizantes de enxofre realizados pelo grupo de pesquisa (GUIMARÃES et al., 2018). A FIGURA 4.4 resume os principais pontos do experimento.

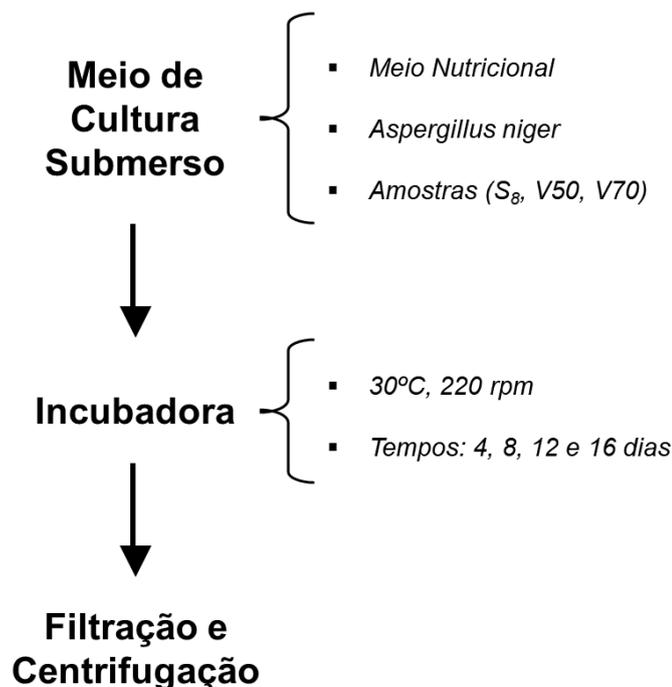


FIGURA 4.4 – Esquema com as etapas do experimento de liberação de sulfato em meio de cultura submerso.

Foi utilizado no ensaio um meio nutricional Czapek-Dox adaptado, com pH ajustado para 7, cuja composição em água destilada (m/v) inclui: sacarose, 3%; NaNO<sub>3</sub>, 0,2%; Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,05%; KCl, 0,05%; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1% (GRAYSTON et al., 1986). Os utensílios e o meio nutritivo empregados no preparo da pré-cultura de *A. niger* foram previamente esterilizados em autoclave com temperatura de 120°C

durante 15 minutos. A pré-cultura do microrganismo foi então realizada em frascos erlenmeyer de 250 mL com tampas de algodão revestidas por gaze, contendo 50 mL de meio nutricional e um volume referente à suspensão de esporos, calculado para uma concentração de  $1,2 \times 10^7$  esporos/mL. Esse procedimento foi conduzido em capela de fluxo laminar vertical, a fim de garantir a condição de assepsia. Os frascos foram então mantidos em incubadoras com agitação orbital de 220 rpm a 30°C, durante um período de 48 horas.

A incubação dos materiais (S<sub>8</sub>, V50 e V70) foi então realizada em frascos erlenmeyer de 250 mL com as mesmas tampas de algodão, contendo 50 mL de meio nutricional e um volume da pré-cultura de 10% (v/v). Novamente, a etapa de esterilização e o uso de capela de fluxo laminar vertical durante a inoculação foram fundamentais. O experimento foi conduzido em incubadora nas mesmas condições da pré-cultura, empregando amostras em triplicata para cada período de incubação estudado (4, 8, 12 e 16 dias), com o diâmetro dos materiais e a massa de enxofre inicial padronizados. Foi utilizado no ensaio, portanto, um total de 36 frascos erlenmeyer. Ao final de cada período, as suspensões foram filtradas a vácuo com papel de filtro Whatman N<sup>o</sup> 1 e, em seguida, as soluções resultantes foram centrifugadas por 15 minutos a 7500 rpm e 20°C.

#### **4.5.2 – Liberação em Solo**

A oxidação dos materiais foi conduzida também em solo, promovida pela microbiota natural deste meio. Foi escolhido para o ensaio um solo do tipo Latossolo, coletado em área com atividade agrícola da Embrapa Pecuária Sudeste (São Carlos, SP) na camada de 0 a 20 cm de profundidade, e sua granulometria foi selecionada utilizando peneira com malha de 2,0 mm. A TABELA 4.1 apresenta os dados de caracterização física e química do solo (ALVAREZ et al., 2000; EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1979; KILMER e ALEXANDER, 1949; NELSON e SOMMERS, 1996).

TABELA 4.1 – Propriedades físico-químicas do solo adotado.

<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Ca</b>	<b>Al</b>	<b>H + Al</b>	<b>CTC</b>	<b>V</b>		
	..... cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup> .....				%		
4,8	0,54	0,40	3,50	4,37	18,0		

<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>CO</b>	<b>Areia</b>	<b>Silte</b>	<b>Argila</b>	<b>CC</b>
..... mg.dm <sup>-3</sup> .....				..... g.kg <sup>-1</sup> .....			
0,50	1,30	50,00	9,65	631	37	332	150

Onde: CTC é a capacidade de troca catiônica, V é o percentual de saturação de base no solo, CO é o carbono orgânico total e CC é a capacidade de campo (capacidade de retenção de água).

As condições e etapas do experimento estão resumidas na FIGURA 4.5. As amostras foram incubadas com 50 g de solo em frascos de plástico com capacidade de 50 mL, com tampas perfuradas para garantir a condição de aerobiose. O sistema foi mantido em estufa BOD com temperatura de 25°C e umidade controlada próxima à capacidade de campo. Os tratamentos estudados (controle, S<sub>8</sub>, V50 e V50P) foram realizados em triplicata para os períodos de 7, 21, 35 e 58 dias, totalizando 48 frascos. Os materiais foram padronizados quanto ao diâmetro e a concentração em doses de 1,5 g de S por kg de solo (HOROWITZ e MEURER, 2006). Ao final de cada tempo, as amostras de solo foram secas em estufa a 40°C durante 24 horas.

Em seguida, foi realizado o procedimento de extração do sulfato presente no solo com auxílio de uma solução ácida de acetato de amônio. Esse método se baseia no princípio de troca iônica entre o sulfato adsorvido no solo e o acetato, de modo a liberar o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para a solução (CAMARGO et al., 2009). Em frascos de 100 mL adicionou-se 10 g do solo previamente seco e homogeneizado e 25 mL de solução extratora (39 g de acetato de amônio dissolvidos a 1 L com ácido acético 0,25 M). Esse sistema foi mantido sob agitação em agitadores orbitais a 200 rpm durante 30 minutos. Acrescentou-se nos frascos aproximadamente 0,25 g de

carvão ativado para descolorir a solução, agitando-os por mais 3 minutos. Por fim, a solução resultante foi filtrada em funil com papel de filtro Whatman N° 42.

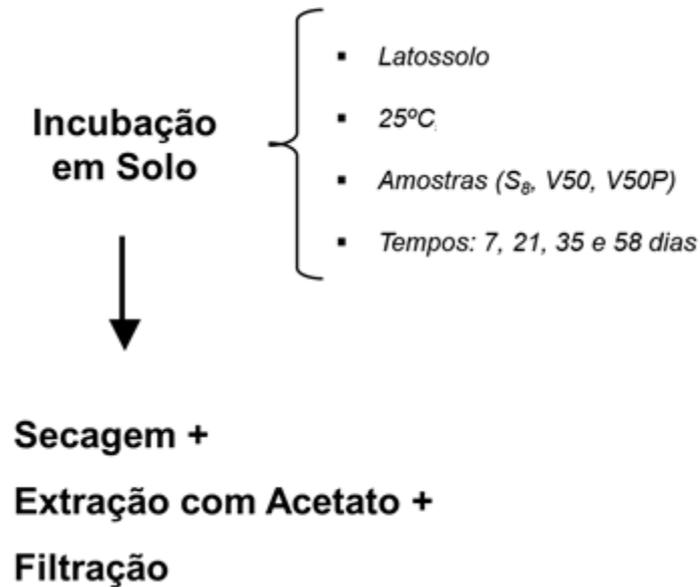


FIGURA 4.5 – Esquema com as etapas do experimento de liberação de sulfato em solo.

### 4.5.3 – Método Geral de Determinação de Sulfato

O sulfato liberado no ensaio de meio de cultura submerso e no experimento em solo foi medido turbidimetricamente em um espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO 700 Plus). Primeiramente, 0,5 mL de solução ácida (HCl 6M com 20 µg.mL<sup>-1</sup> de S de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi adicionado a um tubo de ensaio contendo 5 mL da amostra (diluída quando necessário), sendo imediatamente agitado. Em seguida, 0,25 g de cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>) foi adicionado ao sistema e vigorosamente agitado até dissolução, gerando assim precipitados de sulfato de bário. Por fim, a absorbância das amostras, em função da concentração do sulfato de bário, foi medida no espectrofotômetro utilizando um comprimento de onda de 420 nm (CAMARGO et al., 2009).

Após os devidos cálculos, foi descontado dos valores das amostras a concentração de sulfato presente nos respectivos controles. A quantidade de enxofre

na forma de sulfato foi calculada com auxílio de uma curva-padrão, analisada junto com as amostras pelo método turbidimétrico. A curva-padrão foi preparada a partir de uma solução contendo 0,5434 g de sulfato de potássio dissolvidos a 1 L com solução extratora (água destilada para o ensaio de liberação em meio de cultura submerso e solução ácida de acetato de amônio para o ensaio em solo). Essa solução foi então diluída na mesma solução extratora, em diferentes proporções, para obter pontos da curva com 0, 2, 5, 10, 15 e 20 mg de S por L de solução.

#### **4.5.4 – Tratamento Estatístico dos Dados**

Os resultados de ambos os ensaios de formação de sulfato por oxidação biológica foram acompanhados de testes estatísticos, visando verificar se as médias amostrais observadas possuem uma diferença significativa. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com auxílio do *software* Origin 8, empregando o teste de Tukey (nível de significância  $p < 0,05$ ) para comparação das médias.

## 5 – Resultados e Discussão

### 5.1 – Preparo dos Polímeros *via* Vulcanização Inversa

A FIGURA 5.1 apresenta as etapas de preparo dos materiais poliméricos. O progresso da reação foi acompanhado pela gradual mudança na coloração do meio reacional observada.

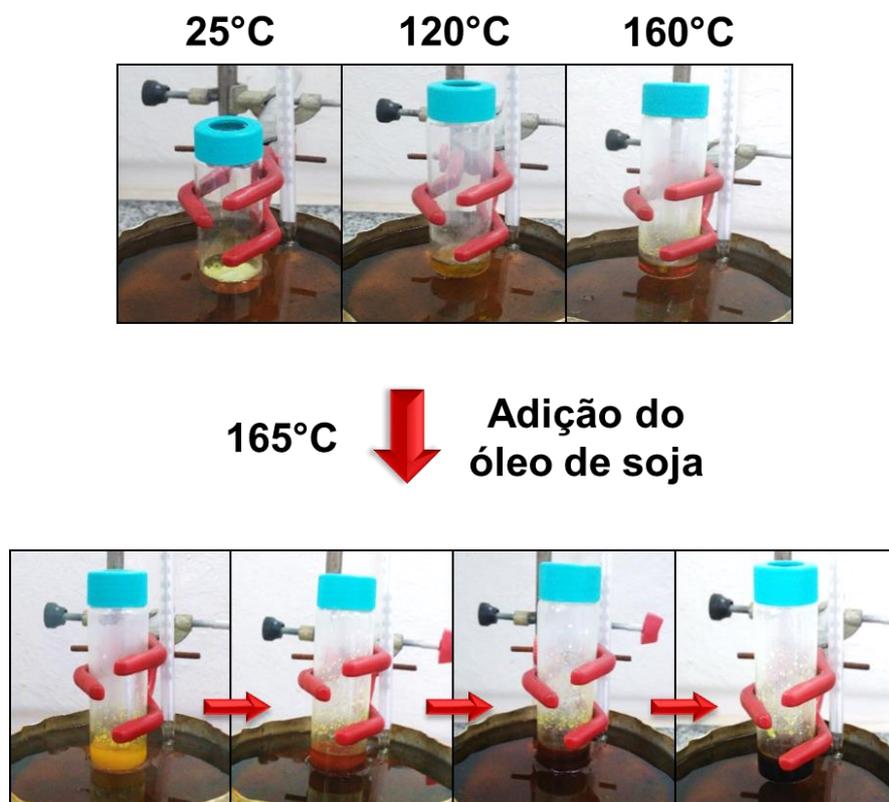


FIGURA 5.1 – Esquema de síntese dos copolímeros por vulcanização inversa.

Com aquecimento contínuo, o enxofre elementar ( $S_8$ ) apresentou transição em sua cor de amarelo para vermelho, sinalizando o início da polimerização por abertura do anel (ROP) e a formação de cadeias de enxofre polimérico. Ao adicionar o óleo de soja (OS) foi possível observar, após alguns segundos sob agitação, a formação de uma fase única de coloração laranja, a qual se tornou cada

vez mais escura ao longo do processo. Além disso, conforme o progresso da reação, o meio reacional apresentou um característico e contínuo aumento de viscosidade. É importante destacar que a agitação vigorosa e o controle da temperatura ao longo da reação foram fundamentais para garantir uma homogeneização efetiva do meio reacional e, assim, favorecer a conversão dos comonômeros. Após um período de aproximadamente 40 minutos, o aumento da viscosidade levou à formação de um material polimérico marrom, com aspecto semelhante ao da borracha, elástico e facilmente deformável (FIGURA 5.2).

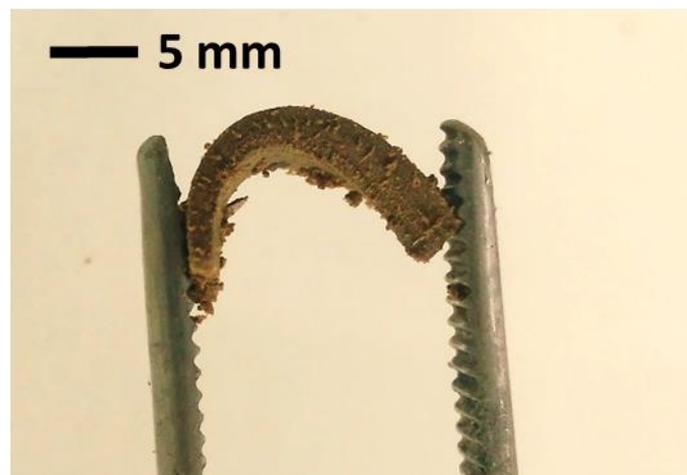


FIGURA 5.2 – Copolímero de enxofre e óleo de soja com 50% em massa de  $S_8$ .

Os produtos foram denominados V30, V50, V60, V70 e V90 para os teores de 30, 50, 60, 70 e 90% em massa de  $S_8$ , respectivamente. Os copolímeros apresentaram coloração mais clara e maior fragilidade conforme o aumento do teor de  $S_8$  empregado, como pode ser visto na FIGURA 5.3. Apenas o produto da síntese com 90% em massa de  $S_8$  não atingiu o ponto de viscosidade de formação da estrutura borrachuda, gerando assim um material heterogêneo e frágil à temperatura ambiente, provavelmente devido à solidificação de uma quantidade significativa de enxofre residual e de uma conversão incompleta dos comonômeros.



FIGURA 5.3 – Copolímeros com teores de 30, 50, 60, 70 e 90% em massa de S<sub>8</sub> (V30, V50, V60, V70 e V90), respectivamente.

A escala da reação nas condições descritas comportou uma produção de até cerca de 20 g de material. Foi testado um escalonamento para 100 g, usando béquer como recipiente e um agitador mecânico, contudo, a agitação mais acelerada promovida pelo equipamento levou a um descontrole da temperatura e à rápida expansão do volume do material na forma de uma espuma sólida. Este evento de auto aceleração é conhecido como efeito Trommsdorff, comum em reações de polimerização *via* radical livre quando há um descontrole difusional, levando à supressão da etapa de terminação e, conseqüentemente, a um acelerado aumento da taxa de conversão (O'SHAUGHNESSY e YU, 1994; PARKER et al., 2017). As condições ideais para o escalonamento do processo e prevenção desse efeito não foram exploradas pelo presente trabalho após este resultado, entretanto, estudos futuros darão continuidade a essa questão.

Além de garantir a estabilização das cadeias poliméricas de enxofre, a vulcanização inversa com óleo de soja proporcionou a formação de materiais funcionais, visto que suas propriedades mecânicas permitem grande versatilidade para processamento, manipulação e conformação dos produtos, o que possibilita uma variedade de aplicações para os mesmos. Polímeros desse tipo podem ser utilizados, por exemplo, como matriz na obtenção de nanocompósitos, uma atribuição interessante para a confecção de fertilizantes com liberação controlada, ilustrando com isso o caráter multifuncional do material para a agricultura e o potencial em explorá-lo em estudos posteriores.

### 15.1.1 – Conformação dos Materiais

Os copolímeros de enxofre produzidos por moldagem (FIGURA 5.4) apresentaram aspecto semelhante ao dos materiais obtidos pelo método convencional da seção 4.2, porém, esse resultado foi possível apenas para a proporção de 1:1 S<sub>8</sub>/óleo de soja (V50-molde). Para os demais teores de enxofre elementar, os produtos moldados exibiram a formação de duas fases – uma parte contendo o polímero e a outra o próprio S<sub>8</sub> cristalizado –, revelando que o equilíbrio das fases durante a reação é desfavorecido em outras proporções, principalmente na ausência de agitação. Diante da melhor performance do material com 50% de S<sub>8</sub>, este foi selecionado para os testes de liberação de sulfato e, portanto, foi utilizado como base para as caracterizações físico-químicas. O copolímero V70 também foi estudado, para melhor comparação entre os resultados do enxofre elementar puro e do enxofre polimérico presente nos copolímeros, e considerando que uma maior fração de S<sub>8</sub> beneficiaria um produto comercial. Apesar de o produto V90 ser o mais rico em enxofre, ele não foi selecionado para os testes de oxidação por não ter formado um material polimérico coeso como os demais.

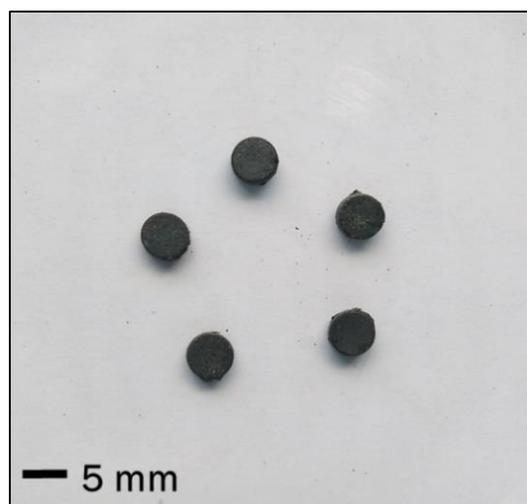


FIGURA 5.4 – Copolímero moldado com 50% em massa de enxofre elementar (V50-molde).

### 5.1.2 – Porogênese com NaCl

Materiais porosos, com maior área superficial, foram obtidos com sucesso, visando otimizar a oxidação no teste de liberação de sulfato em solo. Os produtos resultantes da reação contendo 1:1 de S<sub>8</sub>/OS foram denominados V50P, ilustrados na FIGURA 5.5. A presença do cloreto de sódio (NaCl) junto ao meio reacional prejudicou a condição de agitação, e as transições na coloração foram menos evidentes. Vale destacar que, ao escolher o diâmetro das partículas de NaCl para a formação dos poros, considerou-se que o tamanho deveria permitir e facilitar a colonização de microrganismos filamentosos variados.

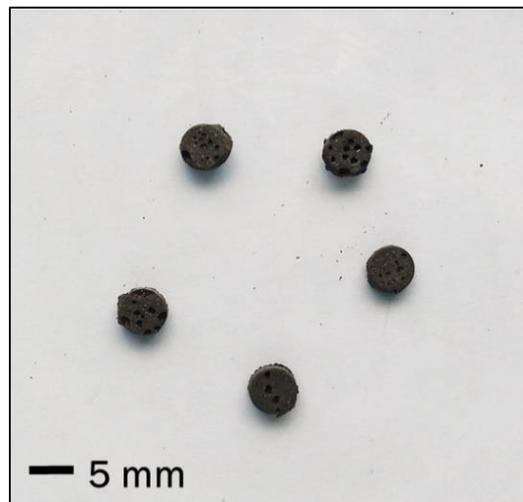


FIGURA 5.5 – Copolímero poroso com 50% em massa de enxofre elementar (V50P).

## 5.2 – Caracterização dos Materiais

### 5.2.1 – Espectroscopia na Região do Infravermelho e Raman por Transformada de Fourier (FT-IR e FT-Raman)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar as alterações estruturais nas cadeias oriundas do óleo de soja, em decorrência da

copolimerização com o enxofre elementar. A FIGURA 5.6 mostra os espectros de FT-IR do óleo de soja puro comparado ao produto V50 e do enxofre elementar.

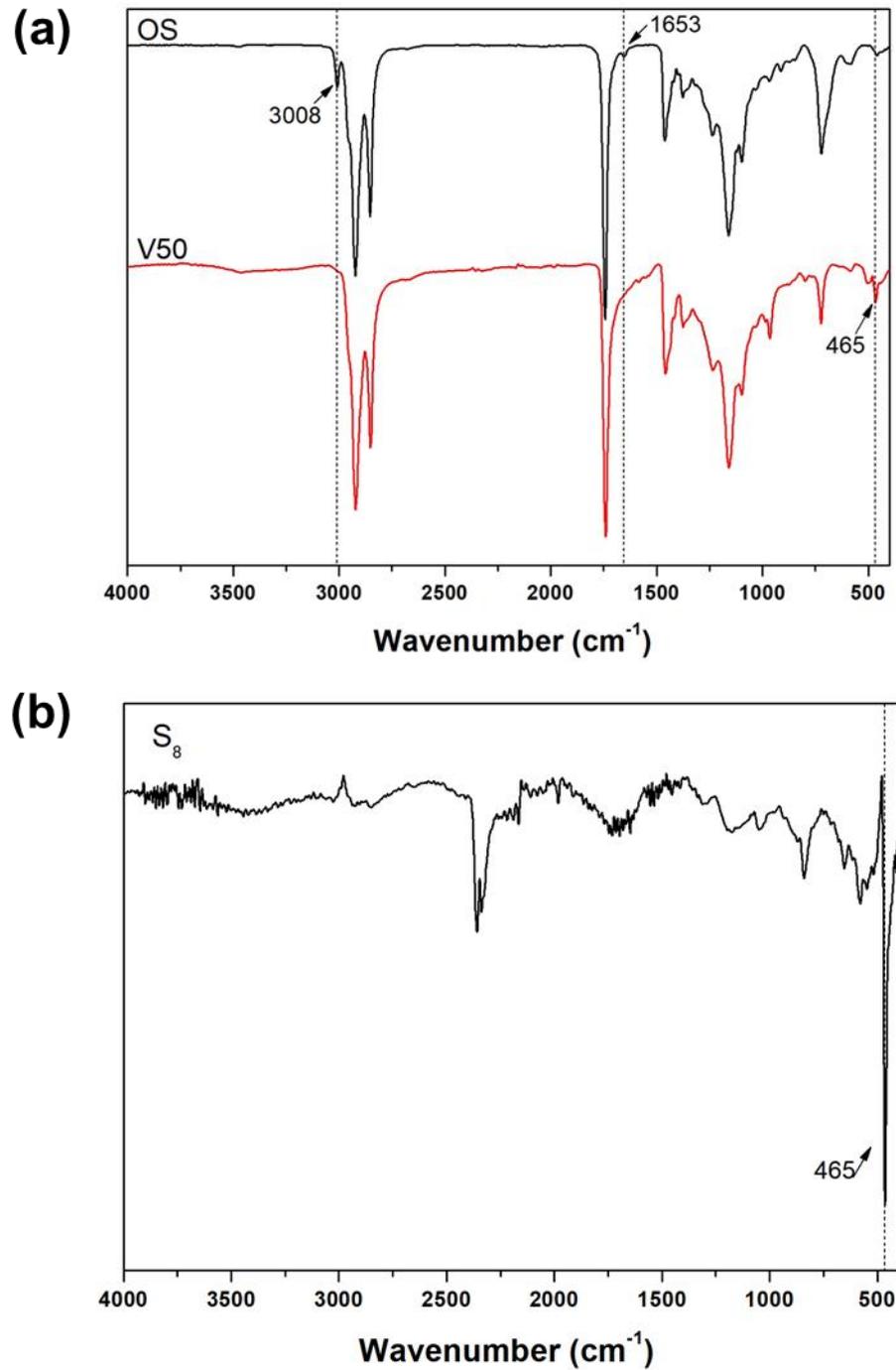


FIGURA 5.6 – Espectro de FT-IR (a) do óleo de soja (OS) comparado ao copolímero de enxofre V50 (curvas normalizadas) e (b) do enxofre elementar ( $\text{S}_8$ ).

Vibrações relacionadas a ligações duplas podem ser observadas no espectro do OS, que apresenta bandas de baixa intensidade em 3008 (estiramento da ligação C-H de alquenos) e 1653  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C=C). A ausência destes sinais no espectro do copolímero V50 indica uma reação bem-sucedida entre as insaturações do alqueno e as cadeias de enxofre polimérico. A banda de estiramento C-H de carbonos terciários próxima a 2890  $\text{cm}^{-1}$  poderia também sinalizar a conversão do óleo de soja, contudo, este tipo de absorção fraca é normalmente mascarado pelas bandas de estiramento C-H alifáticas, sendo assim difícil identificá-la. Outras bandas observadas nos espectrogramas relativas às absorções de ésteres do óleo de soja são, por exemplo, o estiramento C=O em torno de 1740  $\text{cm}^{-1}$ , o estiramento C-C(=O)-O em 1158  $\text{cm}^{-1}$  e as absorções em 2922 e 1458  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento C-H (de  $\text{CH}_2$ ) assimétrico e simétrico, respectivamente.

Nenhuma banda referente ao grupo tiol (R-S-H) foi detectada na região de 2600 a 2550  $\text{cm}^{-1}$  do copolímero, revelando com isso que o mecanismo de terminação da reação não envolveu a abstração de hidrogênio pelos radicais terminais, tendo ocorrido provavelmente por recombinação com insaturações de cadeias adjacentes ou formando *loops* entre os carbonos que compõem a dupla ligação. Ligações S-S apresentam absorções de baixa intensidade, fortemente dependentes do ambiente químico e estrutural no qual estão inseridas, sendo assim complicado identificar espécies de enxofre polimérico por IR (TROFIMOV et al., 2009). É possível observar o surgimento de uma banda em 465  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do produto de vulcanização inversa, atribuída à absorção do estiramento S-S, consistente com materiais à base de S-polimérico e com o próprio enxofre elementar (visto na FIGURA 5.6b), podendo ser relacionada à conversão da estrutura prevista ou à presença de enxofre residual. Outras bandas apareceram no copolímero em 988, 796 e 501  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ter relação com a formação das ligações C-S e S-S de polissulfetos.

A FIGURA 5.7 mostra o espectro de FT-IR de todos os copolímeros sintetizados (V30, V50, V60, V70 e V90). É possível verificar que todos apresentam o mesmo padrão de supressão de bandas de alquenos e aparecimento de vibrações de cadeias S-S, com intensidades relativas proporcionais aos teores empregados de cada matéria prima em suas reações, onde o produto V90 é o que tem as bandas menos intensas para a fração correspondente às cadeias de ésteres, por exemplo.

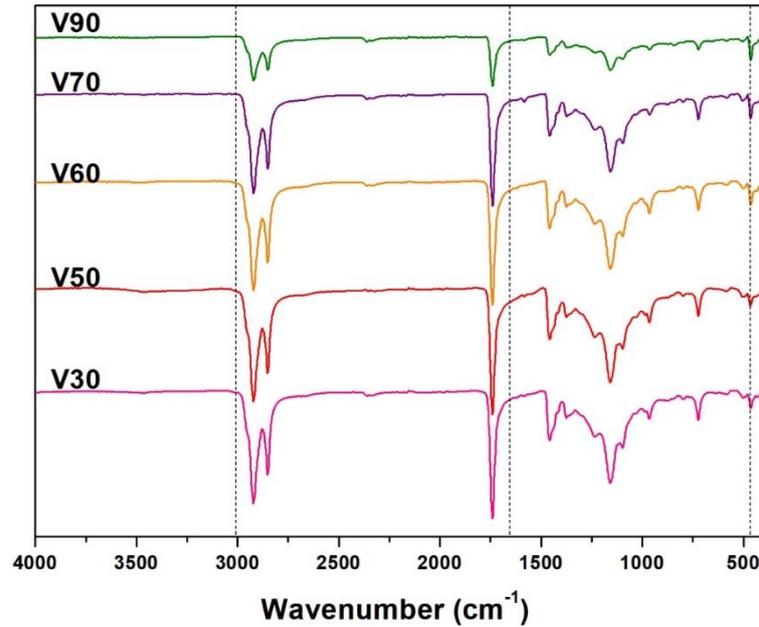


FIGURA 5.7 – Espectro FT-IR de todos os copolímeros de enxofre (curvas normalizadas).

A espectroscopia Raman foi conduzida pela vantagem de possibilitar que sejam registradas vibrações em frequências inferiores a  $400\text{ cm}^{-1}$  que, além de serem características de espécies inorgânicas como o enxofre elementar, oferecem um complemento ao resultado do FT-IR. A FIGURA 5.8 exibe os espectros do enxofre elementar puro e do produto V50. Um obstáculo enfrentado durante a análise dos copolímeros por Raman, em função da coloração escura dos mesmos, foi a tendência destes materiais em queimar quando expostos à radiação do laser, mesmo ao adotar potências reduzidas. Ao empregar uma potência baixa de 5 mW, os espectros obtidos apresentaram sinais fracos e com baixa definição, prejudicando assim a identificação das espécies. O enxofre elementar possui bandas características em 474, 220, 155 e  $85\text{ cm}^{-1}$ , as quais também aparecem no espectro do material polimérico. No produto V50 são observados novos sinais que podem estar relacionados ao copolímero formado.

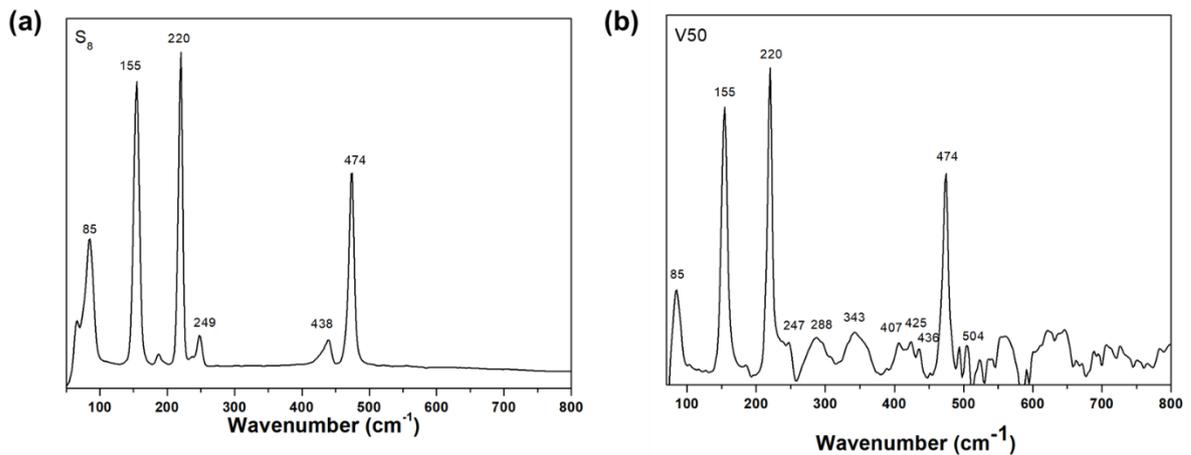


FIGURA 5.8 – Espectro Raman do (a) enxofre elementar e (b) copolímero V50 (com correção da linha de base).

## 5.2.2 – Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X dos materiais produzidos foi realizada a fim de verificar se esses polímeros possuem alguma fase cristalina, relativa à presença de enxofre elementar não reagido ou, até mesmo, à formação de uma estrutura polimérica semicristalina. Foi avaliado também o perfil de difração do enxofre elementar adotado nas reações. Os difratogramas de raios X do enxofre elementar puro e de alguns produtos (V70, V50 e V50-molde) encontram-se na FIGURA 5.9. Os picos sinalizados no difratograma do enxofre elementar são compatíveis com a fase cristalina ortorrômbica ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>) (WYCKOFF, 1963). Esse resultado é condizente com a literatura, sendo a estrutura alotrópica sólida do enxofre mais estável em condições ambientes (MEYER, 1964). Já os difratogramas dos copolímeros apresentam um perfil semelhante ao de materiais amorfos, com um halo amorfo de baixa intensidade relativa.

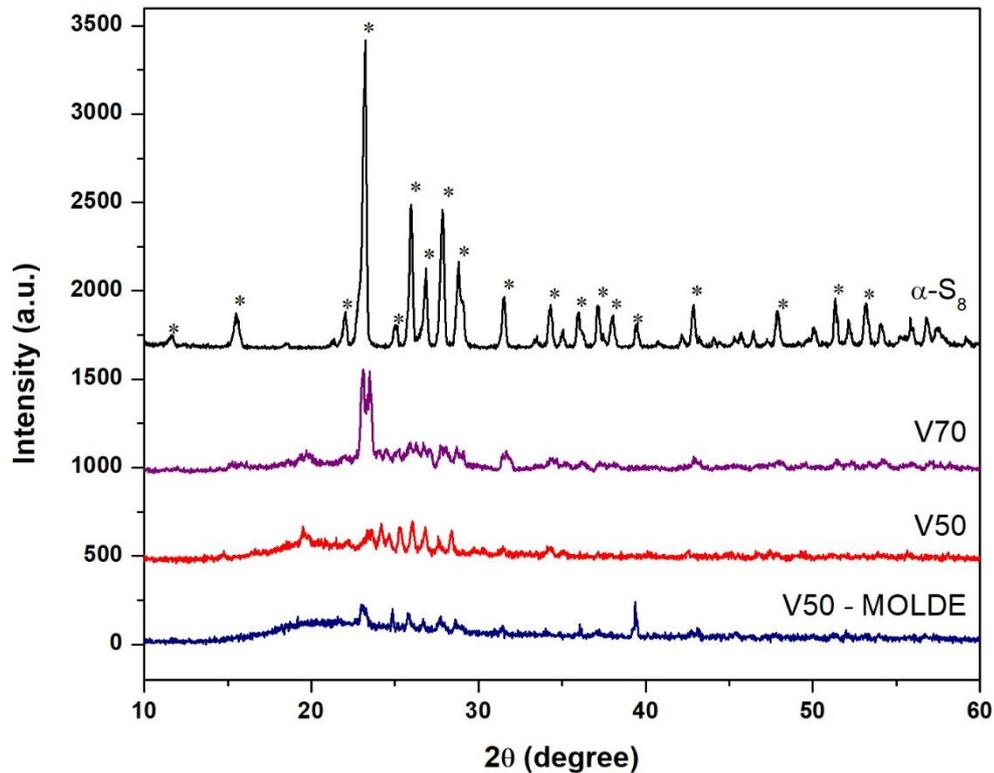


FIGURA 5.9 – Difratoogramas de raios X do enxofre elementar e dos materiais V70, V50 e V50-molde.

Devido ao tamanho e complexidade de suas cadeias, materiais poliméricos apresentam estruturas amorfas ou semicristalinas, dependendo de fatores como a configuração das cadeias e a taxa de resfriamento durante a solidificação. Polímeros com ramificações, reticulações e arranjos irregulares, por exemplo, são em geral completamente amorfos (CALLISTER e WILEY, 2007). Levando em consideração as características dos materiais produzidos, em especial o aspecto borrachudo e o arranjo desordenado das cadeias de triglicerídeos, é aceitável inferir que os mesmos são amorfos, sem arranjos poliméricos semicristalinos. Os sinais de maior intensidade observados no produto V70 provavelmente devem ser relacionados à presença de partículas de enxofre residual não reagido, que ao resfriar retornam à forma de anéis de tamanhos e geometrias variados. Os dados de DRX de outros alótropos do enxofre são complicados de se obter em função da instabilidade destes compostos e tendência de retornar à forma ortorrômbica, podendo inclusive apresentar valores discrepantes, o que dificultou a comparação com os picos verificados no copolímero.

### 5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos produtos sintetizados e do enxofre elementar puro foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, como pode ser visto nas FIGURAS 5.10, 5.11 e 5.12. As amostras dos copolímeros foram preparadas por fratura criogênica dos materiais.

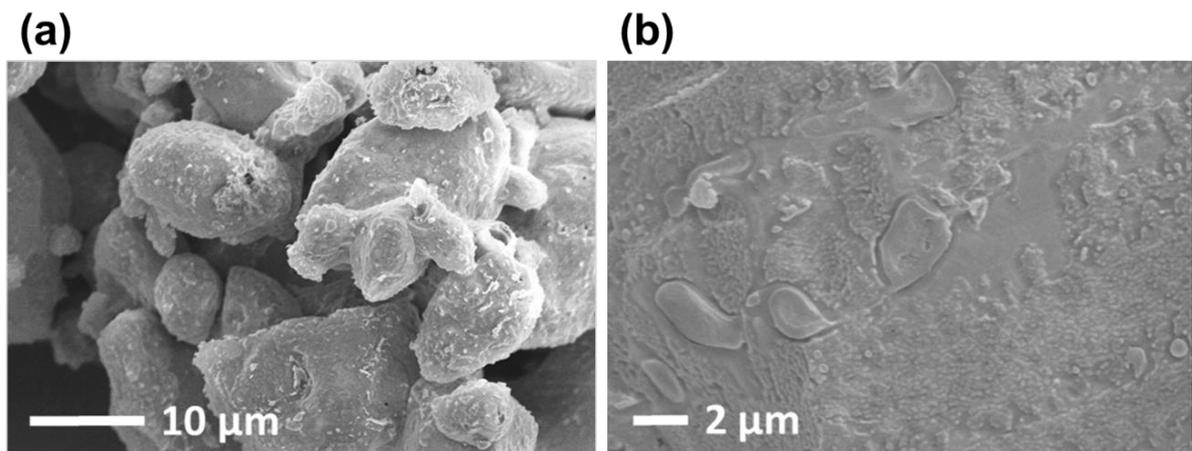


FIGURA 5.10 – Imagens de MEV do (a) enxofre elementar puro e do (b) enxofre elementar após tratamento térmico.

A imagem do enxofre elementar em condição ambiente (FIGURA 5.10a) exhibe partículas sólidas de formato oval irregular, com tamanhos variados e superfície rugosa. Foi analisado também o enxofre elementar após ser fundido e submetido à temperatura de 165°C e, então, resfriado (FIGURA 5.10b), a fim de verificar a estrutura deste composto nas mesmas condições de aquecimento da vulcanização inversa. Apesar de os grânulos terem se desfeito e formado uma fase contínua ao solidificar na superfície de uma placa de Petri, a rugosidade do material ainda pode ser observada.

A imagem do copolímero V50 (FIGURA 5.11a) revela uma superfície uniforme e lisa, contendo uma única fase contínua sem defeitos estruturais, consistente com materiais poliméricos amorfos, indicando assim a conversão dos comonômeros. Na FIGURA 5.11b do produto V90, por outro lado, é possível verificar

um material heterogêneo composto por duas fases distintas. Uma destas fases consiste de grânulos isolados análogos ao enxofre elementar, os quais se encontram aglomerados junto a um outro composto, de aspecto uniforme semelhante ao do copolímero V50. Esse resultado é coerente com as características físicas dos materiais observadas visualmente, e reforça a hipótese de que a reação com 90% de  $S_8$  foi incompleta, gerando um material predominantemente formado por enxofre elementar não reagido.

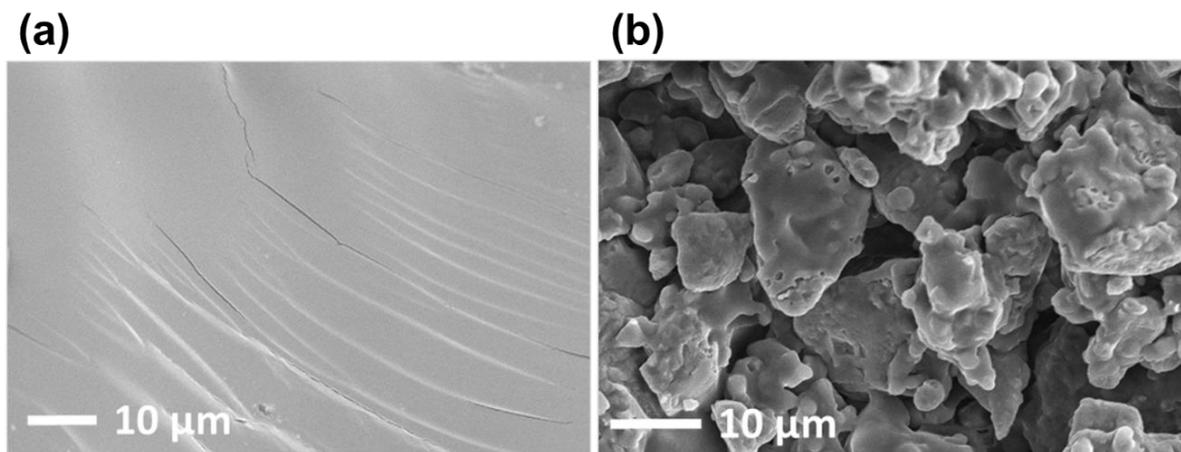


FIGURA 5.11 – Imagens de MEV dos produtos (a) V50 e (b) V90.

A evolução ao longo do procedimento de porogênese também foi estudada com o MEV, como pode ser visto na FIGURA 5.12. O cloreto de sódio utilizado nas reações possui granulometria variada, com diâmetro máximo de 150  $\mu\text{m}$  (100 Mesh), sendo visto na FIGURA 5.12a uma partícula com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Antes da etapa de lavagem, é evidente a presença das partículas de sal presas na matriz polimérica, como mostra a FIGURA 5.12b. A FIGURA 5.12c revela a formação de uma estrutura porosa após a lavagem e remoção do NaCl, composta por poros de tamanhos variados, distribuídos de forma não-uniforme, o que pode ser atribuído à estrutura desigual dos cristais de NaCl empregados (ABRAHAM et al., 2018). Além disso, alguns dos poros formados apresentam uma rede de interconectividade, enquanto outros são apenas parcialmente abertos.

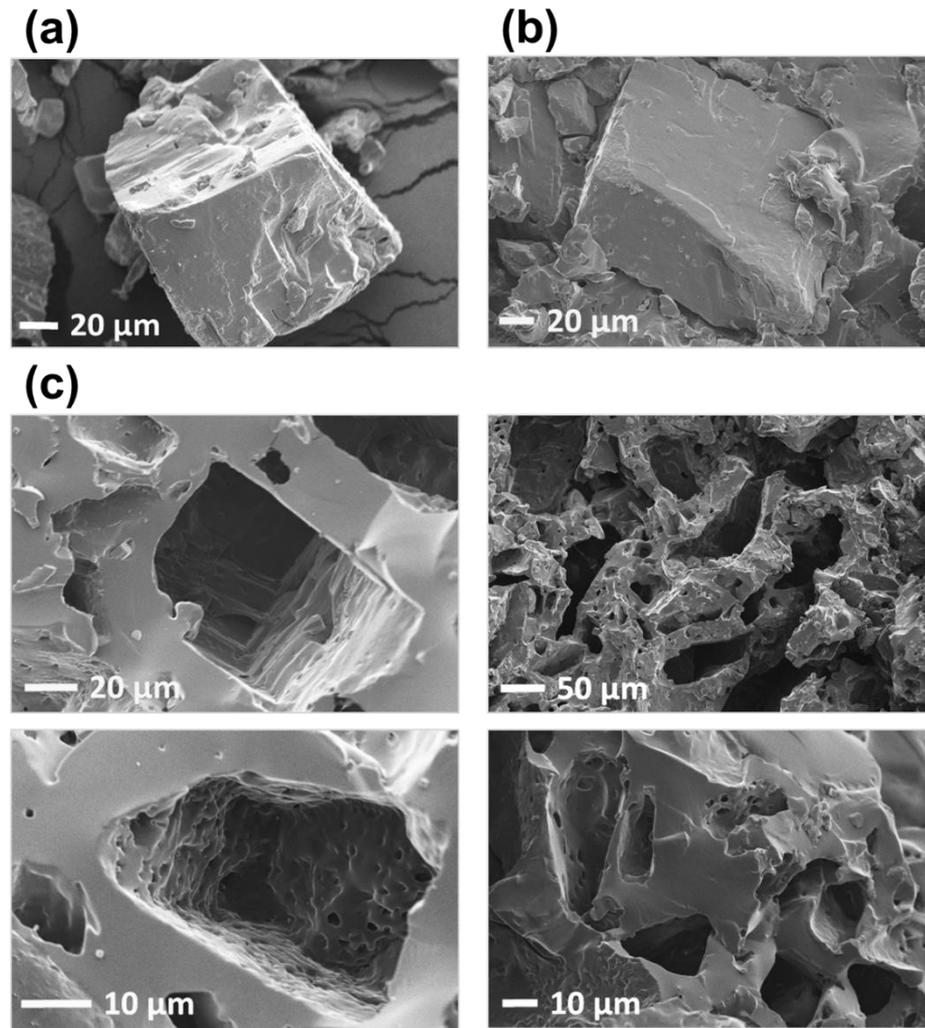


FIGURA 5.12 – Micrografias dos materiais: (a) cloreto de sódio (NaCl); (b) V50P antes da remoção do sal e (c) V50P.

As estruturas dos copolímeros V50 e V50P foram estudadas também por análise dispersiva de raios X (EDS), que identifica os elementos químicos presentes e, assim, evidencia a dispersão dos mesmos nos materiais. A FIGURA 5.13a evidencia a composição rica em enxofre e carbono do produto V50, conforme esperado para o copolímero. Já a FIGURA 5.13b exibe o gráfico gerado por EDS com os elementos identificados durante o ensaio, indicando que o NaCl não foi totalmente removido com a lavagem. Levando em consideração a possível permanência de parte do NaCl na estrutura do produto final, pode ser explorada futuramente a substituição deste sal por outro com maior apelo nutritivo, como o KCl, cujo cátion é um importante macronutriente primário.

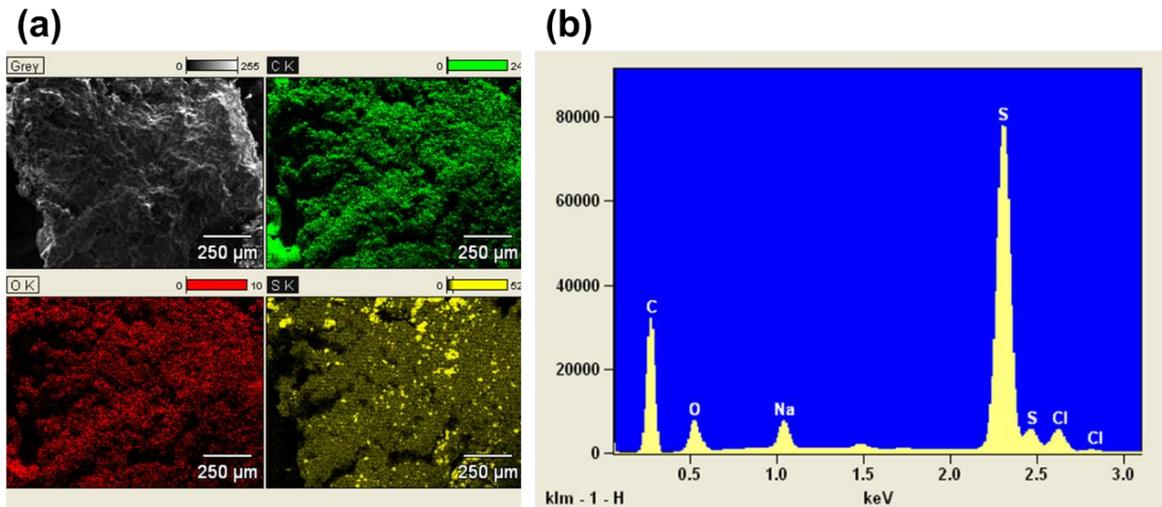


FIGURA 5.13 – (a) Imagem de EDS do copolímero de enxofre V50; (b) gráfico gerado pela análise de EDS do produto V50P.

#### 5.2.4 – Microtomografia Computadorizada de Raios X

O ensaio de Microtomografia de raios X foi realizado com o objetivo de estudar as características morfológicas internas dos polímeros produzidos e, principalmente, verificar as modificações proporcionadas pela introdução de poros nos materiais, descrita na seção 4.2.2. A FIGURA 5.14 mostra a comparação do material V50-molde e da versão porosa V50P, com a escala de cores representando à direita a zona de maior densidade. A variedade de atenuação e penetrabilidade dos raios X se dá em função das diferentes densidades e composições químicas presentes em um dado material analisado. No caso do produto V50-molde (FIGURA 5.14a), é possível notar alguns pontos brancos claramente delimitados e espalhados ao longo do material, cuja composição é portanto distinta da matriz polimérica. Essa fase de maior densidade corresponde provavelmente a partículas de enxofre elementar residuais, de modo semelhante ao que foi observado pela análise de DRX. Apesar de ser homogêneo, o copolímero apresenta uma variação em sua coloração entre tonalidades de amarelo e rosa, mostrando que o material possui flutuações graduais de atenuação, com regiões de densidade mediana mais ao centro e próximo das

extremidades, e outras zonas com valor mais baixo, indicando que o produto não é muito compacto.

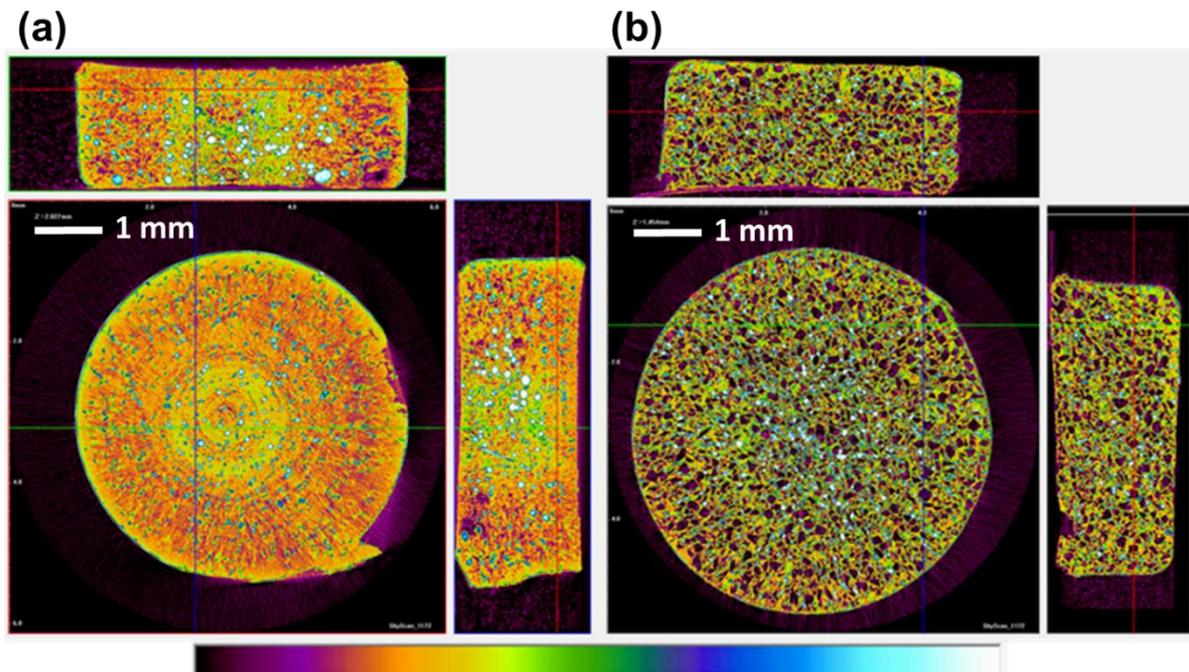


FIGURA 5.14 – Microtomografias dos produtos (a) V50-molde e (b) V50P.

O copolímero V50P (FIGURA 5.14b) exibe uma estrutura completamente porosa, com poros identificados pela cor roxa mais escura. Assim como foi verificado pela técnica de MEV, esses poros possuem tamanho e formato irregulares, amplamente distribuídos e ocupando uma grande área do material. O produto também apresenta resíduos de maior densidade, tanto pelo enxofre que não reagiu como pelo NaCl não removido. Além disso, a fase polimérica se mostra mais homogênea em sua densidade do que a do V50-molde, com cor mais amarelada, provavelmente devido à distribuição da solução polimérica mais compactada com a presença do sal.

## 5.2.5 – Análises Térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A estabilidade térmica dos materiais precursores e dos produtos de copolimerização foi estudada com auxílio de análises termogravimétricas, como ilustram as curvas obtidas de TGA (FIGURA 5.15a) e pela curva derivada da termogravimetria (DTG, FIGURA 5.15b). Todas as análises foram conduzidas com atmosfera inerte, de modo que os eventos observados podem ser resultado da sublimação ou da pirólise das espécies contidas nas amostras.

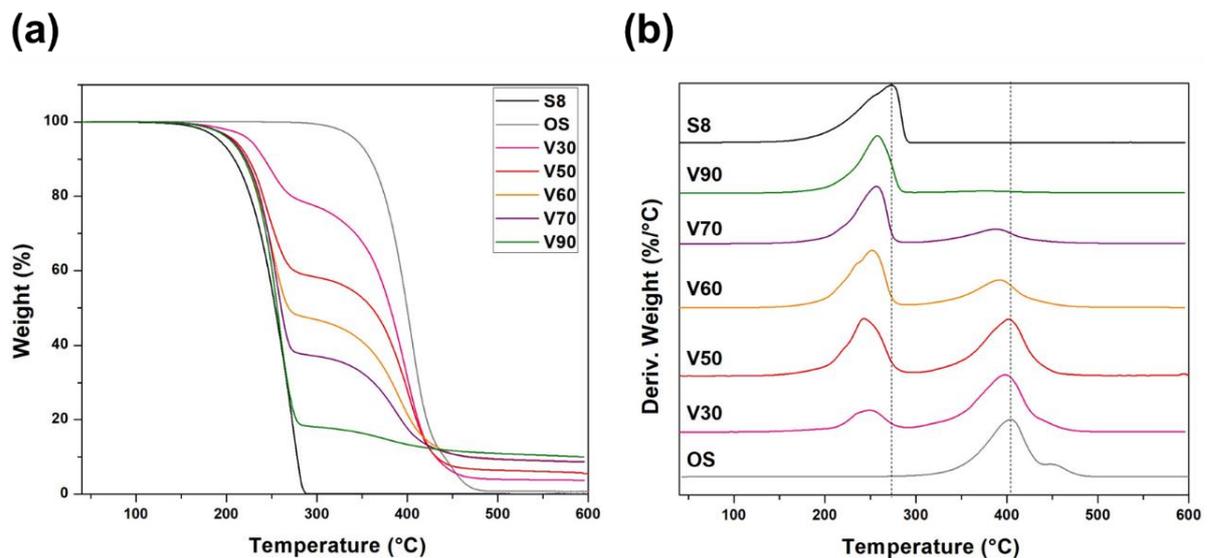


FIGURA 5.15 – (a) Termogramas de TGA e (b) curvas derivadas da termogravimetria (DTG) do enxofre elementar, óleo de soja e copolímeros.

A degradação térmica do enxofre elementar se inicia em aproximadamente 153°C e tem seu ponto de inflexão (temperatura do pico DTG) em 273°C. O óleo de soja, por sua vez, começa a se decompor em 300°C e tem pico de DTG em 404°C. O pico DTG do óleo revela ainda que a curva de perda de massa é composta por dois eventos, o que se deve à sua composição heterogênea, formada por triglicerídeos com diferentes cadeias de ácidos graxos. Os termogramas dos copolímeros exibem duas etapas de perda de massa, proporcionais às frações

relativas a cada reagente adicionado em suas composições. A primeira decomposição está relacionada aos domínios de enxofre presentes nos materiais, enquanto a segunda corresponde à perda da fração carbônica, oriunda do óleo de soja. Os percentuais associados ao enxofre se mostraram, contudo, inferiores aos valores teóricos, equivalendo a aproximadamente 40%, 62% e 81% no caso dos produtos V50, V70 e V90, respectivamente.

Os picos de DTG dos materiais poliméricos encontram-se deslocados para temperaturas relativamente inferiores aos dos materiais precursores, cuja diferença aumenta quanto menor a fração incorporada do componente em questão. A primeira perda de massa teve um deslocamento em sua temperatura de até 30°C, provavelmente devido à menor energia exigida para a clivagem das ligações de enxofre em cadeias poliméricas amorfas do que para os anéis cristalinos de enxofre elementar. Já a segunda etapa de degradação teve uma diferença de até 27°C no ponto de inflexão, causada pelo enfraquecimento das interações entre os ésteres com a presença das cadeias de enxofre polimérico na estrutura, que resultaram em interações intermoleculares menos intensas. Ao contrário dos materiais precursores, todos os copolímeros apresentam um produto residual a 600°C, correspondente a até 15% da massa dos materiais, indicando a formação de um composto mais complexo e termicamente estável.

O comportamento térmico do enxofre elementar puro e dos produtos foi analisado também por DSC, conforme visto na FIGURA 5.16. O enxofre elementar exibe eventos endotérmicos típicos, começando pela transição de fase cristalina do sólido ortorrômbico ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>) para o monoclinico ( $\beta$ -S<sub>8</sub>) em torno de 105°C. Em seguida, é observada a fusão da fase  $\beta$ -S<sub>8</sub> em 120°C e, com o aquecimento contínuo, ocorre a expansão das cadeias lineares de enxofre e sua polimerização, com evento endotérmico sinalizado em cerca de 175°C (KHAWAJA et al., 2017; MEYER, 1976; OMER, 1997). É válido destacar que o material V90 reflete um perfil semelhante ao do S<sub>8</sub>, demonstrando a presença predominante de enxofre elementar solidificado, como já foi observado nas outras caracterizações físico-químicas. Os termogramas dos copolímeros revelam picos endotérmicos na mesma região de fusão do enxofre elementar puro, com um aumento gradual da intensidade conforme o maior teor de S<sub>8</sub> empregado.

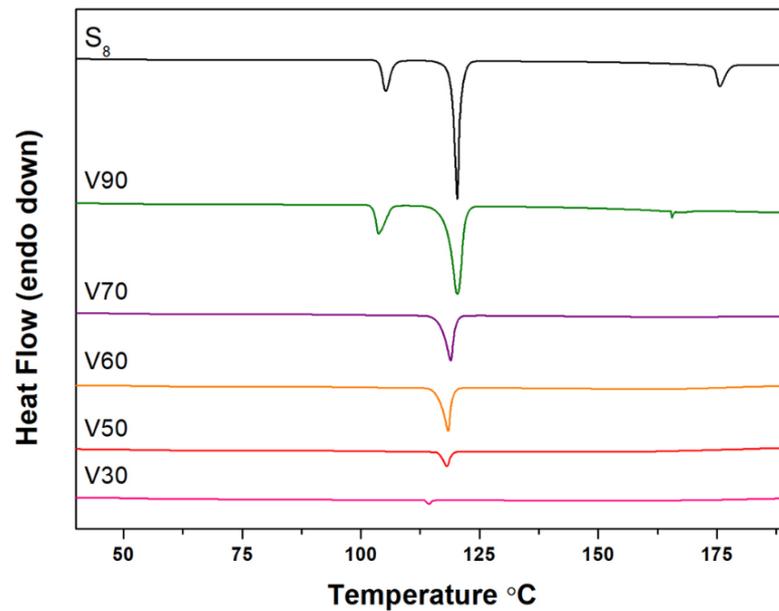


FIGURA 5.16 – Termogramas de DSC do enxofre elementar e dos copolímeros.

Esse resultado sugere que o enxofre reage com o óleo de soja até certa proporção, acima da qual o  $S_8$  se comporta como excesso, permanecendo assim preso ao longo da matriz polimérica sem reagir, como proposto por WORTHINGTON et al., 2017. A fusão de um polímero ocorre apenas para aqueles que são semicristalinos e, conforme já foi discutido para a análise de DRX, polímeros com caráter elastômero, com menor grau de organização e maior aleatoriedade das cadeias são considerados amorfos, levando à conclusão de que os picos de fusão observados são de fato relativos ao  $S_8$  residual. Além disso, os estudos com vulcanização inversa encontrados na literatura relatam, em geral, a ausência de endotermas nos copolímeros sintetizados, atribuindo assim aos materiais o caráter amorfo, mesmo que nestes casos tenham sido adotados dienos de menor cadeia molecular e menos randômicos do que o óleo de soja, mais propensos a formar cristalitos (CHUNG et al., 2013; GOMEZ et al., 2016; SALMAN et al., 2016). Estes alquenos de menor tamanho, inclusive, permitem uma melhor eficiência de conversão, o que corrobora ainda mais com a hipótese de que as endotermas dos produtos são de  $S_8$  livre. Apesar de ser preferível para este estudo ter o enxofre completamente polimerizado, essa configuração de partículas do macronutriente dispersas por uma matriz polimérica pode contribuir para uma maior eficiência agronômica em

comparação aos pellets comerciais de  $S_8$ , visto que promove um aumento na área superficial efetiva do nutriente e, com isso, pode otimizar a velocidade da oxidação.

Os materiais V50 e V50-molde foram comparados em uma sequência de ciclos de aquecimento e resfriamento (FIGURA 5.17), a fim de investigar o comportamento de copolímeros de mesma composição, porém, obtidos por métodos diferentes, já que questões como a temperatura, a agitação e o tempo adotados na etapa de terminação da polimerização podem ter influência no modo como as cadeias se arranjam. O enxofre elementar (FIGURA 5.17a) foi aquecido na primeira rampa de  $-80$  a  $165^\circ\text{C}$  (temperatura adotada na vulcanização inversa) e, então, foi bruscamente resfriado até  $-80^\circ\text{C}$  para o segundo ciclo com aquecimento até  $150^\circ\text{C}$ . O mesmo procedimento foi repetido no terceiro ciclo. A primeira curva mostra os característicos picos endotérmicos de transição de fase cristalina e fusão. Já nas demais curvas há a presença de um pico exotérmico de recristalização a frio logo antes da fusão, um processo decorrente do resfriamento rápido do polímero fundido, que impede a recristalização do mesmo, a qual se dá então apenas no aquecimento (CANEVAROLO JR, 2004).

O produto V50-molde, obtido pelo procedimento de conformação (FIGURA 5.17b) – terminação a  $140^\circ\text{C}$  durante 12 horas, sem agitação – apresenta duas endotermas de fusão da fase cristalina monoclinica ( $\beta$ - $S_8$ ) na primeira curva. A temperatura de fusão de  $119^\circ\text{C}$  é considerada a ideal para o  $\beta$ - $S_8$ , enquanto a  $114^\circ\text{C}$  ocorre a fusão “natural”. A presença dos dois picos está relacionada à distribuição do enxofre elementar residual em diferentes regiões cristalinas ao longo da matriz polimérica, a qual exerce influência na forma com que a estrutura cristalina consegue se rearranjar e recristalizar. O termograma mostra também que, após as rampas de aquecimento sucessivas, o sinal de fusão diminui até desaparecer, indicando que o enxofre residual consegue se incorporar às cadeias do polímero quando submetido ao tratamento térmico. O comportamento do produto V50 obtido pelo método direto (FIGURA 5.17c) – reação a  $165^\circ\text{C}$ , sob agitação, finalizada em 40 minutos – já é diferente, mantendo a transição endotérmica de fusão com mesma intensidade nos dois ciclos finais, com o  $S_8$  permanecendo sem reagir no material. A ausência de picos de recristalização deste enxofre residual pode estar relacionada ao ambiente químico diferente no qual ele está agregado (o copolímero), que interfere na reorganização estrutural do composto ao resfriar.

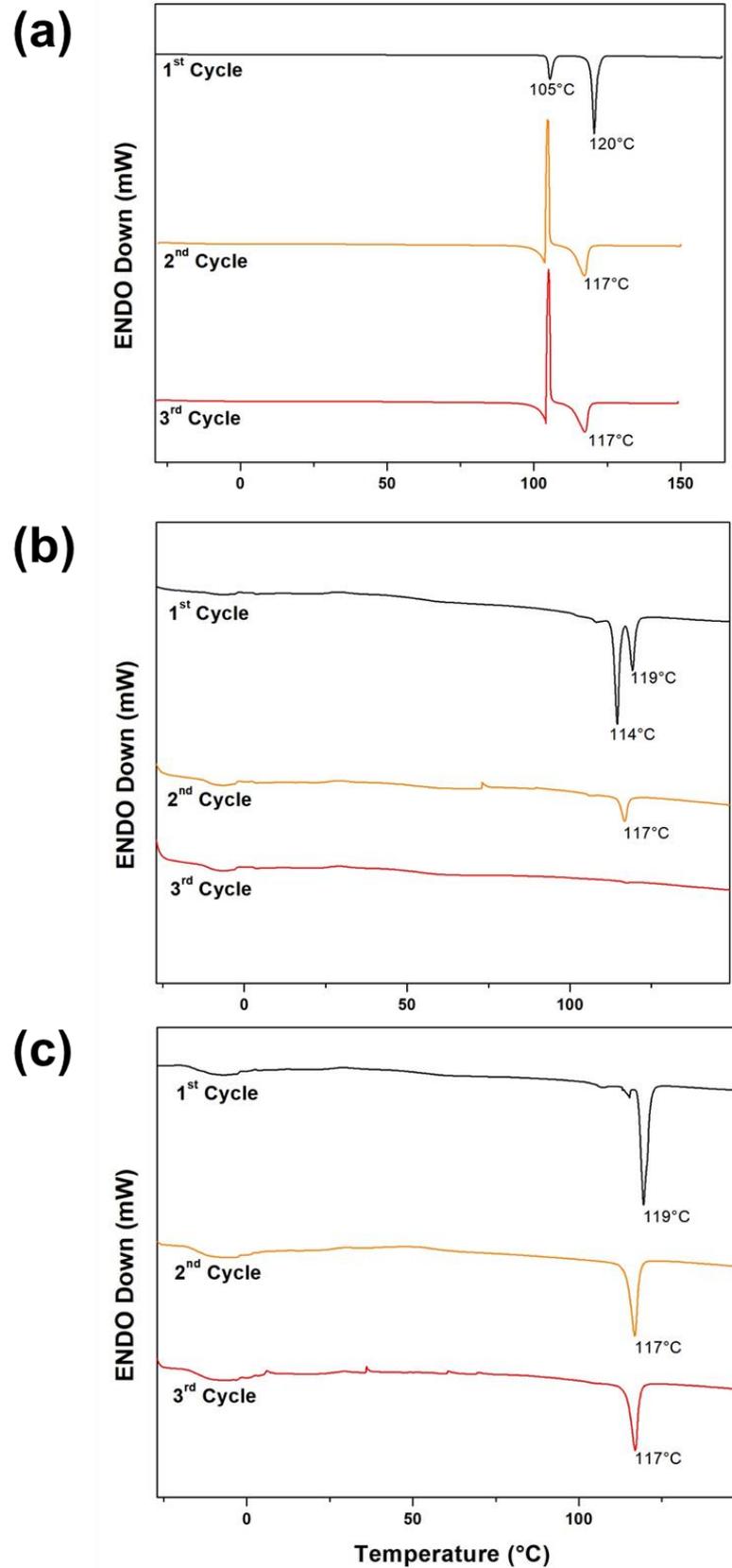


FIGURA 5.17 – Termogramas de DSC com três ciclos de aquecimento e resfriamento do (a) enxofre elementar, (b) produto V50-molde obtido por conformação e (c) produto V50 convencional.

Diante da conclusão de que os produtos contêm um percentual de  $S_8$  não reagido em sua estrutura, o teor deste composto residual foi estimado com auxílio dos termogramas gerados por DSC (WORTHINGTON et al., 2017a). Primeiramente foi preparada uma curva de calibração (FIGURA 5.18), correlacionando linearmente diferentes massas de  $S_8$  puro (98%  $S_8$ ) e os seus respectivos valores de energia, obtidos pela integração da área dos picos de fusão no DSC.

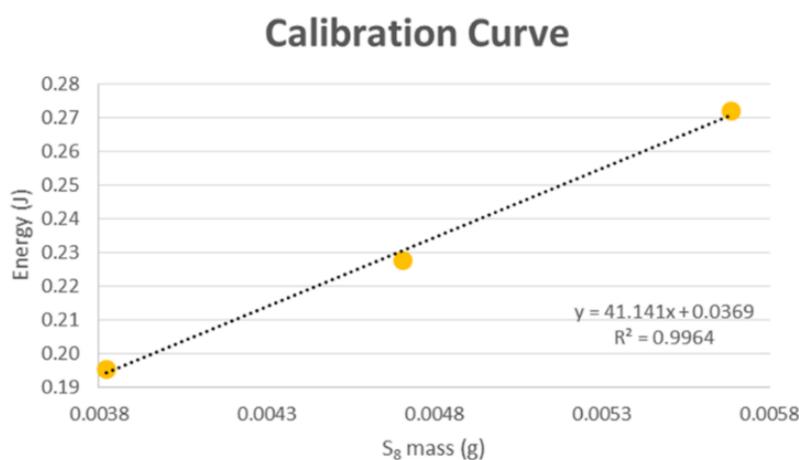


FIGURA 5.18 – Gráfico “Energia (J) x Massa de  $S_8$  (g)” com a curva de calibração.

O cálculo do valor aproximado de enxofre elementar livre nos copolímeros foi então conduzido ao integrar as endotermas localizadas na região entre 114 e 120°C e comparar o resultado com a energia que seria equivalente ao  $S_8$  puro na equação da curva de calibração ( $y = 41,141x + 0,0369$ ). A TABELA 5.1 apresenta o resultado desta estimativa, revelando que quanto maior o teor de  $S_8$  empregado na reação, mais material precursor se tornou excedente. A menor conversão entre os reagentes observada pode ser consequência da composição heterogênea do óleo de soja, que não só possui diferentes ácidos graxos em seus triglicerídeos, com variados teores de insaturações, como também contém outras espécies misturadas em sua composição. A estrutura dos triglicerídeos, formada por ésteres de cadeias longas, pode ter contribuído também para o resultado, causando maior impedimento estérico durante a reação.

TABELA 5.1 – Percentual estimado de S<sub>8</sub> residual na massa total dos copolímeros.

<b>Amostras</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Energia (J)</b>	<b>Energia 100% S<sub>8</sub> (J)</b>	<b>S<sub>8</sub> Livre (%)</b>
<b>V30</b>	0,0036	0,0026	0,1850	1,4
<b>V50</b>	0,0034	0,0170	0,1768	9,6
<b>V60</b>	0,0040	0,0604	0,2015	30,0
<b>V70</b>	0,0030	0,0683	0,1603	42,6
<b>V90</b>	0,0044	0,1715	0,2179	78,7
<b>V50P</b>	0,0100	0,0498	0,4483	11,1

### 5.2.6 – Análise Elementar CHN

A análise elementar de CHN foi conduzida como uma ferramenta acessível para conhecer a composição elementar dos materiais. O resultado exposto na TABELA 5.2 aponta que a composição do óleo de soja possui em média 79,7% de carbono, hidrogênio e nitrogênio, e os 20,3% restantes são relativos ao oxigênio e outros elementos. A fração correspondente ao óleo de soja nos copolímeros V50 e V70 foi então inferida considerando que a soma C+H+N corresponde à parcela de 79,7% do óleo de soja. Foi estimado então que 98% da fração restante equivale ao enxofre total (já que o S<sub>8</sub> utilizado tem pureza de 98%).

TABELA 5.2 – Resultado da análise elementar de CHN do óleo de soja e dos copolímeros V50 e V70, e os teores estimados de OS e S nos materiais.

<b>Amostras</b>	<b>%C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>% OS</b>	<b>%S</b>
<b>OS</b>	73,7	5,9	0,1	100,0	0,0
<b>V50</b>	44,3	7,6	0,8	66,3	33,0
<b>V50P</b>	41,5	6,9	0,7	61,7	37,5
<b>V70</b>	24,5	4,0	1,0	37,1	61,7

Como o S<sub>8</sub> residual já havia sido previamente determinado por DSC, o teor de enxofre polimérico presente nos materiais pôde então ser estimado, como visto na TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – Estimativa de fração de enxofre polimérico na massa total dos copolímeros V50, V50P e V70.

<b>Amostra</b>	<b>S8 livre (%)</b>	<b>S poli (%)</b>
V50	9,6	23,4
V50P	11,1	26,4
V70	42,6	19,1

Os dados revelam que os materiais possuem menos enxofre em suas composições do que o hipoteticamente antecipado. Os produtos V50 e V50P, por exemplo, contém respectivamente 33 e 37,5% de S, ao invés dos 50% teóricos. Além disso, foi evidenciado que teores maiores de S<sub>8</sub> na reação são desfavoráveis para as condições de equilíbrio – como já tinha sido observado por DSC –, levando a frações de enxofre polimérico cada vez menores nos materiais.

### 5.3 – Ensaio de Biodegradação

A biodegradação de um polímero pode ser definida como um processo bioquímico de transformação do material em formas minerais de menor complexidade, como gás carbônico (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e metano (CH<sub>4</sub>), ou em biomassa. É, portanto, um mecanismo que depende da capacidade de um grupo de microrganismos em decompor o composto e utilizá-lo como fonte de carbono ou energia (SINGH e SHARMA, 2008; SIVAN, 2011). Os produtos da vulcanização inversa V50 e V50P foram incubados e avaliados quanto à possibilidade de serem biodegradados, conforme descrito na seção 4.4. Os resultados do ensaio estão representados no gráfico da FIGURA 5.19, que mostra a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada pela microbiota ao longo do teste.

O gráfico revela que as curvas dos copolímeros seguem a mesma tendência do controle, sem apresentar uma queda na produção de CO<sub>2</sub> que sinalizaria a presença de material tóxico para os microrganismos. A detecção da biodegradação de polímeros em solo, por métodos que avaliam o CO<sub>2</sub> liberado, possui algumas

limitações em função das taxas de conversão geralmente lentas associadas ao processo, o que implica em uma evolução fraca da concentração desse gás em comparação à própria respiração da microbiota (*background*) (SHAH et al., 2008). A contínua formação de CO<sub>2</sub> pelo próprio controle indica ainda que o solo adotado no teste possui uma composição rica em matéria orgânica, que pode estar sendo consumida preferencialmente com relação às amostras.

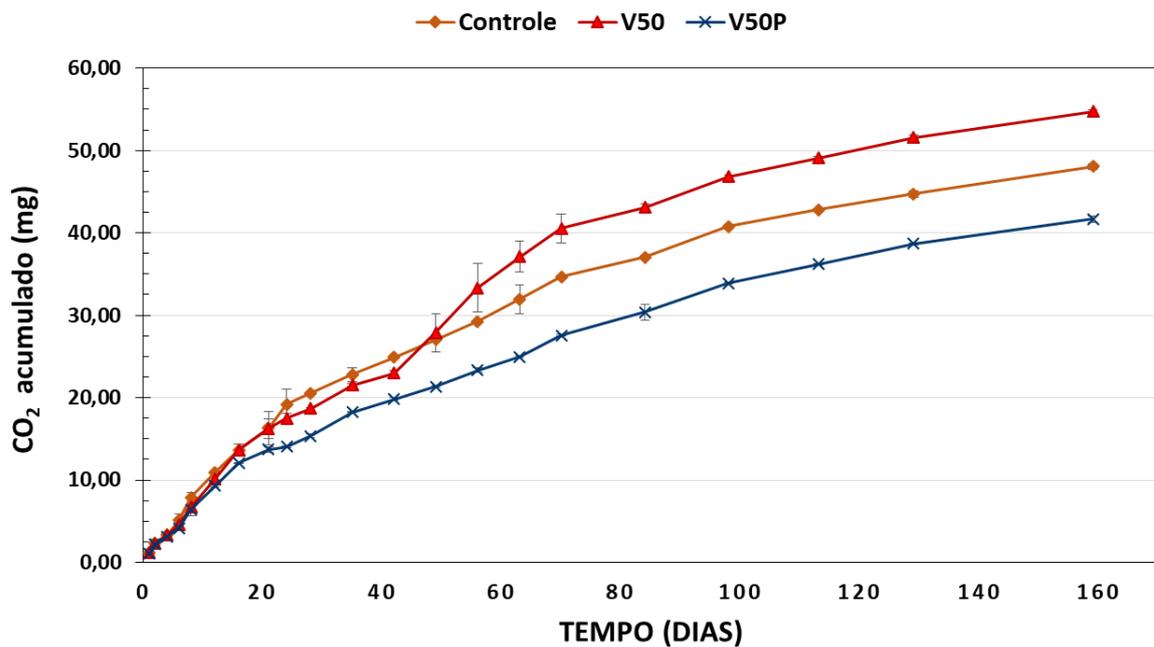


FIGURA 5.19 – Gráfico de “CO<sub>2</sub> acumulado (mg) x tempo (dias)” do ensaio de biodegradação.

Outro aspecto relevante sobre a degradação dos copolímeros é a composição dos mesmos, rica em enxofre, cuja fração está presente praticamente na mesma proporção que o carbono. Enquanto polímeros sintéticos convencionais, estudados neste tipo de experimento, são constituídos por cadeias poliméricas de base carbônica, os materiais deste trabalho têm uma estrutura principal de S-polimérico que também é metabolizada pela colônia de microrganismos, de modo que a atividade biológica neste caso não está atrelada apenas à decomposição de carbono e consequente geração de CO<sub>2</sub>. Além disso, parte da microbiota do solo é composta por bactérias quimioautotróficas como o *Acidithiobacillus thiooxidans*, que oxidam formas reduzidas de enxofre para obter energia e utilizam o CO<sub>2</sub> como fonte de

carbono. Essas espécies são as mais eficientes na conversão do enxofre e, como sua atividade está atrelada ao consumo de CO<sub>2</sub> do meio, o baixo nível de CO<sub>2</sub> observado nas amostras pode ser uma consequência desse processo. Mesmo os polímeros tradicionais não atingem nestes testes valores de CO<sub>2</sub> correspondentes a 100% do carbono inicial, já que uma parte da matéria é incorporada na própria biomassa dos microrganismos como reserva energética e para o crescimento dos mesmos. O período de 3 a 4 meses é considerado como o mínimo para avaliar o avanço da biodegradação, porém, em alguns casos o processo se completa apenas após 2 anos, de modo que os resultados alcançados ainda são insuficientes (DE WILDE, 2012; SHAH et al., 2008).

Em condições naturais, os polímeros podem sofrer modificações nos solos por intermédio de diversos processos físico-químicos, incluindo fotodegradação, hidrólise, oxidação, decomposição térmica e impacto mecânico, os quais desempenham um papel fundamental para a biodegradação dos materiais, reduzindo significativamente a área superficial e a massa molecular dos mesmos, otimizando assim o bioprocessamento (SINGH e SHARMA, 2008). O experimento foi conduzido em ambiente isolado de qualquer um desses intemperismos, com frascos fechados e mantidos em temperatura constante de 25°C em BOD sem iluminação, de modo que a decomposição dos copolímeros tenha dependido quase exclusivamente da ação enzimática promovida pela microbiota do solo, atingindo assim uma eficiência inferior àquela de solos agrícolas.

A interação do material com o ambiente e seus bioprocessos e, conseqüentemente, a biodegradação, dependem significativamente das propriedades químicas e da complexidade estrutural do composto. Algumas das características que mais influenciam esses eventos são o peso molecular, a cristalinidade, a composição química, a morfologia, a hidrofobicidade e os grupos funcionais. Materiais amorfos, por exemplo, são preferencialmente degradados em comparação aos cristalinos, visto que sua estrutura menos ordenada permite maior difusão de enzimas e permeabilidade de oxigênio. Polímeros formados por cadeias carbônicas longas, por sua vez, são menos suscetíveis à biodegradação devido à sua natureza hidrofóbica, que pode dificultar a hidrólise enzimática e interferir na formação do biofilme, sendo assim vantajosa a incorporação de grupos hidrofílicos nos materiais para uma maior compatibilidade com a atividade e crescimento biológico. A presença de heteroátomos como o oxigênio, por exemplo, pode promover caráter lábil ao produto, tornando a estrutura hidrolisável.

Ligações metal-metal na estrutura principal são sujeitas à fotodegradação, enquanto que a presença de ramificações intensifica a degradação térmica, facilitando o bioprocessamento (NEVES e PIRES, 2011; SINGH e SHARMA, 2008).

A estrutura dos copolímeros possui algumas das vantagens mencionadas, sendo um composto amorfo com ramificações. Além disso, as cadeias de ésteres nos triglicerídeos são hidrolisáveis a glicerol e ácidos carboxílicos, conferindo assim alguma hidrofiliabilidade e solubilidade ao material. Para uma maior eficiência do processo de decomposição e, simultaneamente, para otimizar a oxidação do enxofre como fertilizante, seria oportuno futuramente uma modificação estrutural nos produtos com a introdução de maior caráter hidrofílico, o que pode ser alcançado substituindo o óleo de soja por outro alqueno semelhante, porém, dotado de grupos funcionais hidrofílicos, como é o caso dos próprios ácidos graxos com seus grupamentos hidroxila (-OH).

## **5.4 – Ensaios de Liberação de Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**

### **5.4.1 – Liberação em Meio de Cultura Submerso**

O procedimento em meio de cultura submerso com *Aspergillus niger* foi escolhido por simular de forma mais rápida o processo de oxidação de S que ocorre nos solos, adotando para isso um microrganismo que é um dos responsáveis por essa atividade em solos agrícolas e que é conhecido pelo fácil controle em bioprocessos industriais. Apesar de estes fungos serem organismos heterotróficos, que utilizam carbono orgânico como fonte energética, estudos sugerem que podem também usar de forma facultativa espécies inorgânicas como o enxofre elementar, obtendo energia e outros benefícios com o processo oxidativo. A oxidação de enxofre por estes microrganismos pode ser também um mecanismo de defesa dos mesmos, envolvendo a conversão de uma espécie com caráter tóxico para uma forma inócua como o sulfato (GRAYSTON et al., 1986; GRAYSTON e WAINWRIGHT, 1988).

Os materiais foram empregados neste ensaio na forma de pastilhas, com diâmetro padronizado em 4 mm. Para melhor investigar o efeito proporcionado pelas

cadeias de S-polimérico na oxidação de S e comparar com o desempenho do enxofre em anel, foi imprescindível utilizar pelo menos dois dos copolímeros sintetizados, com teores de S-polimérico distintos. Conforme mencionado na seção 5.1.1, foram escolhidos os produtos V50 e V70 – o primeiro por sua versatilidade e maior fração da cadeia polimérica, e o segundo por sua composição mais rica em S total (vantajosa como fertilizante). Devido à impossibilidade de produzir o V70 em molde, o tamanho de ambos os materiais foi ajustado por corte com formato padronizado.

Apesar de o enxofre em pó favorecer a taxa de oxidação por sua maior área superficial, os copolímeros demonstraram uma tendência à compactação ao serem macerados, mesmo quando previamente submetidos a um líquido criogênico, dificultando assim a obtenção de um pó com mesma granulometria que o S<sub>8</sub> para aplicar no ensaio. Além disso, a escala alcançada pelo método de vulcanização inversa utilizado foi um limitante para produzir quantidade grande o suficiente dos materiais para testar a cominuição em moinho de facas. Outro ponto importante a ser considerado é o fato de que a aplicação de enxofre elementar em condições reais na agricultura envolve produtos na forma de pastilhas ou grânulos, devido à maior facilidade de manipulação e armazenamento, sendo assim conveniente adotar nos experimentos amostras com conformação próxima daquela empregada comercialmente.

É válido salientar que o objetivo deste trabalho é entender de forma preliminar a influência da estrutura molecular e eventos envolvidos na oxidação biológica de enxofre, de modo que os experimentos mais focados na aplicação direta como fertilizante sejam uma etapa futura, para quando estes conceitos estiverem melhor desenvolvidos. A FIGURA 5.20 apresenta o gráfico do percentual de oxidação de enxofre alcançado pelos pellets de S<sub>8</sub>, V50 e V70 em cada tempo de incubação. O pH do meio também está descrito pelos símbolos abertos, com escala à direita.

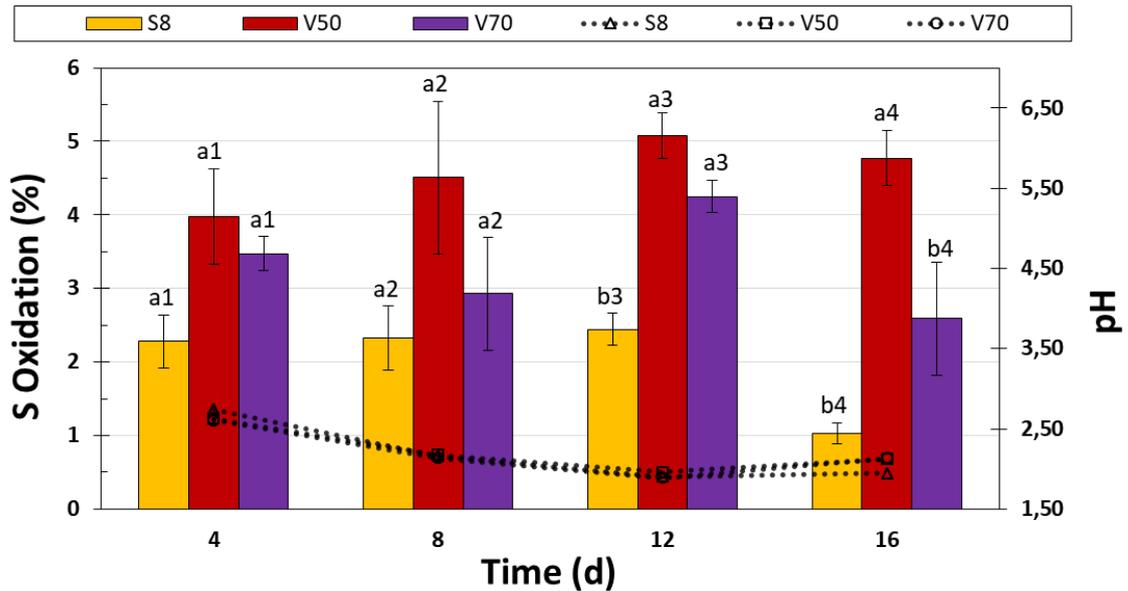


FIGURA 5.20 – Oxidação de enxofre (% , eixo esquerdo) alcançada pelo enxofre elementar e pelos copolímeros V50 e V70, e pH do meio (eixo direito), no ensaio em meio de cultura submerso com *A. niger*.

O resultado alcançado por ambos os copolímeros se mostrou significativamente melhor do que o do enxofre elementar ao longo de todo o experimento, mesmo considerando as taxas normalmente baixas de oxidação, especialmente quando associadas à maior granulometria dos produtos e à oxidação com fungos. É importante destacar que este ensaio determina o percentual de enxofre oxidado com base apenas na concentração de sulfato presente no meio, já que esta é a forma assimilada pelas plantas, entretanto, outras espécies intermediárias como o tiosulfato também são produzidas pelo *A. niger* nas etapas iniciais da incubação, sendo convertidas posteriormente, de modo que a oxidação efetiva do enxofre seja na realidade maior do que a estimada (GRAYSTON et al., 1986).

Durante todo o período de incubação os percentuais atingidos pelos materiais poliméricos foram pelo menos 50% superiores aos do S<sub>8</sub>. Após quatro dias o S<sub>8</sub> obteve 2,28% de oxidação, valor que cresceu apenas em 2% no oitavo dia e começou a decair nos dias seguintes. Já os valores para o copolímero V50 subiram progressivamente ao longo do ensaio, além de promover um incremento de 75%, 94%, 107% e 368% aos resultados do enxofre elementar nos dias 4, 8, 12 e 16, respectivamente. Apesar do menor desempenho, o produto V70 também se mostrou

mais eficiente do que o S<sub>8</sub>, com um acréscimo de 53%, 58%, 66% e 78% em 4, 8, 12 e 16 dias, respectivamente. Os menores valores de sulfato no último dia também foram observados em outros trabalhos, podendo estar relacionados à assimilação do composto pelo próprio fungo ou à formação de complexos com outros compostos e enzimas presentes no meio. A queda do pH observada é esperada como consequência da formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tendo passado de um pH 7,0 no início da incubação para cerca de 2,65 no quarto dia. Contudo, abaixo de um pH 2,0, como observado no décimo segundo dia, a concentração de ácido pode ser inibitória para os microrganismos, podendo assim prejudicar a taxa de oxidação (GERMIDA e JANZEN, 1993; GRAYSTON et al., 1986).

Outro parâmetro sobre o experimento em meio de cultura com *A. niger* que tem influência na atividade do microrganismo é a morfologia que o micélio do fungo adota ao crescer. O micélio corresponde à biomassa formada pelo conjunto de hifas ramificadas dos fungos filamentosos, podendo assumir em meio submerso duas morfologias distintas ao se desenvolver: a forma de pellets esféricos ou como um único aglomerado homogêneo. A maioria das amostras incubadas neste ensaio apresentou o crescimento de biomassa do fungo aglomerado em torno dos materiais, como ilustra a FIGURA 5.21a. Apesar do contato mais direto com os produtos e, conseqüentemente, com os nutrientes, esse tipo de configuração dificulta a transferência de massa pelo meio, reduzindo assim o nível de oxigenação recebido pelos microrganismos, podendo prejudicar a atividade biológica (IBRAHIM, 2015; VEITER et al., 2018). Os frascos contendo o fungo em pellets, suspensos na solução, tiveram concentrações de sulfato inferiores aos obtidos para os aglomerados, provavelmente como resultado do menor contato com os materiais poliméricos, que não se dissolvem no meio. A diferença entre os resultados dessas duas condições representou um aumento na faixa de erro dos experimentos, o que é comum para processos biológicos. Ao término no ensaio, foi observada a presença de um biofilme diretamente na superfície do copolímero V50 (FIGURA 5.21b), o que reafirma a tendência do material em ser biodegradado.

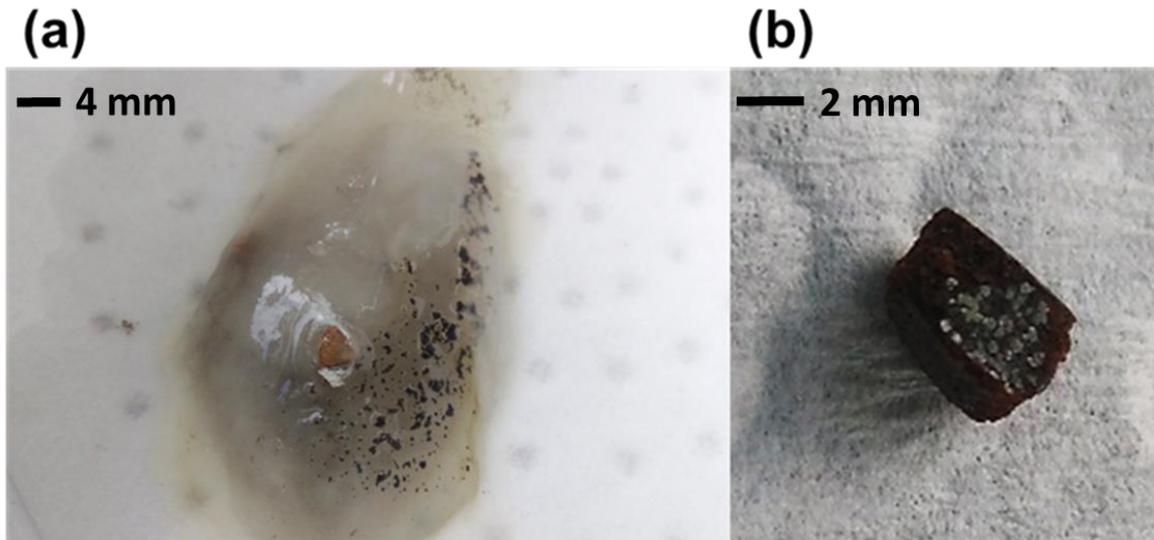


FIGURA 5.21 – (a) Copolímero envolvido pela biomassa aglomerada de *A. niger*. (b) Superfície do produto V50 colonizada pelo fungo filamentosos.

A análise elementar de CHN havia exposto, por meio de estimativas, que os copolímeros V50 e V70 possuem, respectivamente, 23,4 e 19,1% de S-polimérico e 9,6% e 42,6% de enxofre elementar residual em suas composições. Com a padronização da massa de enxofre total neste ensaio, isto significa que a amostra V50 utilizada contém 71% de S-polimérico com relação à massa total de S, enquanto o V70 possui um equivalente de 31%. Esses dados evidenciam, portanto, que o melhor desempenho de oxidação promovido por ambos os materiais poliméricos, em especial pelo produto V50, pode de fato ser atribuído à fração de S-polimérico presente nos mesmos, o que é consistente com a premissa proposta no trabalho.

Os resultados do ensaio mostraram outro aspecto interessante sobre os materiais: apenas a amostra V50 não apresentou uma queda brusca em sua oxidação de enxofre no último dia de incubação. Microrganismos heterotróficos como o *A. niger* tem seu crescimento e atividade sensivelmente limitados pelo nível de carbono orgânico disponível, o qual usam também como fonte de energia (GERMIDA e JANZEN, 1993; GRAYSTON et al., 1986). No período de incubação final, o esgotamento da fonte de carbono do meio (sacarose) começa a afetar o fungo, prejudicando assim o processo de oxidação do enxofre. Considerando a presença de um teor superior de carbono na amostra V50 utilizada, pode-se inferir que esta fração teve um papel relevante como substrato para estimular a atividade do microrganismo.

É importante salientar que, durante o ensaio, os microrganismos utilizaram preferencialmente a sacarose como fonte de carbono orgânico, visto que ela é uma forma menos complexa de ser degradada, de modo que a parcela de carbono do material não seja responsável pelo melhor desempenho nos demais dias, somente ao final.

Esse efeito revela o caráter multifuncional dos copolímeros produzidos, cujas cadeias carbônicas contribuem não só como agentes de ligação para o S, mas também como fonte nutritiva para os microrganismos que promovem a oxidação, favorecendo ainda mais o processo oxidativo a longo prazo. Esse recurso seria especialmente oportuno em solos agrícolas, onde o teor de matéria orgânica encontra-se reduzido, contribuindo ainda mais para a eficiência do produto como fertilizante (GRAYSTON et al., 1986).

#### **5.4.2 – Liberação em Solo**

A dinâmica de formação de sulfato pela oxidação biológica do enxofre no próprio solo também foi estudada, por representar de forma mais real as condições de campo. Foi escolhido para este ensaio um solo arenoso (Latossolo), com frações baixas de matéria orgânica e nutrientes em sua composição, visando assim maximizar a diferença entre os resultados obtidos para o enxofre elementar e para os materiais poliméricos, que possuem um percentual de carbono orgânico em sua estrutura. Os Latossolos são solos ricos em minerais, típicos da região do Cerrado brasileiro, com elevada concentração de óxidos de ferro e alumínio, baixa capacidade de troca catiônica (CTC), baixa fertilidade e altamente permeáveis (KER, 1994).

Foram adotados no experimento os materiais pastilhados S<sub>8</sub>, V50 e V50P, com diâmetro padronizado em 5 mm. Após o potencial do produto V50 revelado no teste em meio de cultura submerso, o comportamento em solo foi explorado comparando-se o material original com a versão dotada de poros, com maior acessibilidade e área superficial para o processo oxidativo. O gráfico da concentração de sulfato em solo alcançada pelos pellets de S<sub>8</sub>, V50 e V50P em cada tempo de incubação encontra-se na FIGURA 5.22. A curva do pH do meio correspondente aos materiais em cada período está representada na escala à direita.

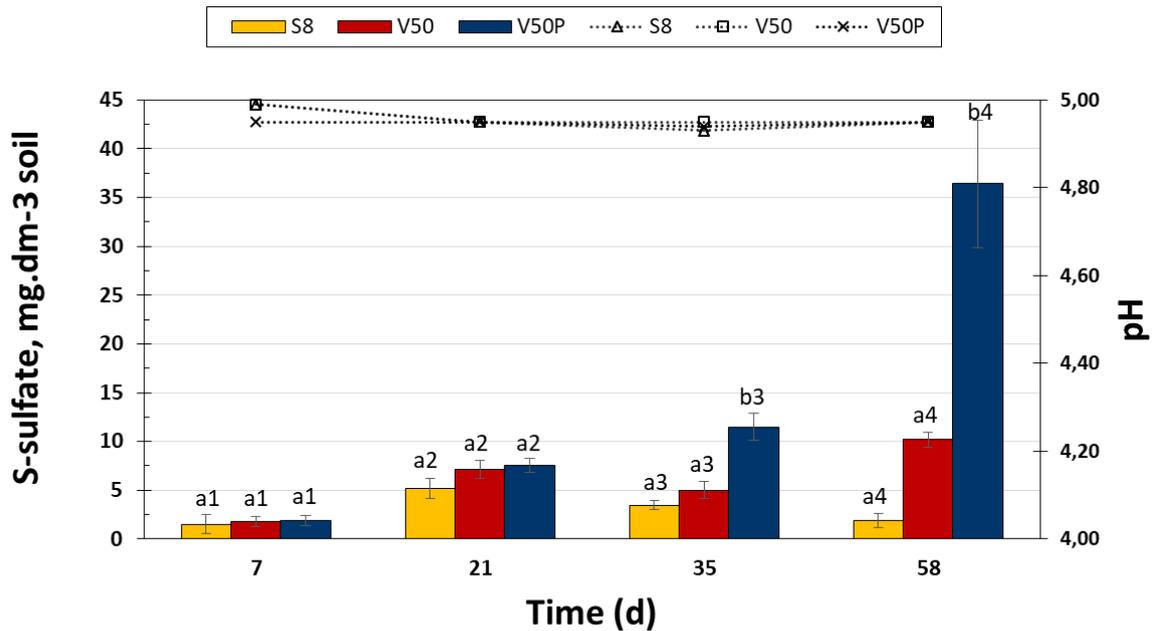


FIGURA 5.22 – Sulfato liberado no solo pelo enxofre elementar e os produtos V50 e V50P (mg.dm<sup>-3</sup>, eixo esquerdo) e o pH do meio (eixo direito).

As interações de eventos químicos e biológicos que ocorrem no solo são significativamente mais lentas do que no meio de cultura submerso, especialmente ao considerar que no outro ensaio foi utilizada uma concentração mais elevada de microrganismos e que os nutrientes requeridos pela microbiota foram adequadamente fornecidos, favorecendo assim a conversão. Uma observação importante revelada no gráfico é o valor praticamente constante do pH durante o ensaio, mantendo-se em torno de 4,95 para todas as amostras. Isso se deve à capacidade do solo em tamponar a carga ácida gerada com a oxidação. Outro fator que pode estar relacionado é o baixo teor de sulfato formado no experimento, contudo, o teste em meio de cultura apresentou uma redução em seu pH de 7 para 2 mesmo diante de concentrações baixas de sulfato, enfatizando com isso a contribuição que a composição do solo promove como tampão. Em condições reais envolvendo as colheitas, a assimilação de enxofre pelas plantas neste pH seria inferior a 80%, visto que o sulfato se encontraria mais adsorvido no solo, sendo ideal valores entre 5,5 e 7 para absorção completa (ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 2000).

Assim como no outro ensaio, o tamanho das pastilhas utilizadas afetou sensivelmente a taxa de oxidação, de modo que o teor de sulfato gerado pelo próprio

enxofre elementar se mostrou consideravelmente menor do que os valores relatados na literatura. Segundo HOROWITZ e MEURER, o período de seis dias de incubação é insuficiente para quantificar a oxidação do enxofre em solo, havendo um tempo de defasagem para a colonização das pastilhas ( $0,074 \text{ mm} < d < 0,150 \text{ mm}$ ) (HOROWITZ e MEURER, 2006). No sétimo dia de incubação, as amostras testadas apresentaram de fato praticamente os mesmos valores de sulfato, havendo uma diferença significativa entre os materiais apenas a partir do trigésimo quinto dia. DEGRYSE et al estimaram a oxidação de diferentes fertilizantes granulados comerciais à base de enxofre, selecionando uma granulometria entre 4,75 e 1,7 mm e adotando um Latossolo de Sorriso (Mato Grosso, Brasil) corrigido com MAP (fosfato de monoamônio). O Sulfurgran (90%  $S_8$ , 10% bentonita, *Produquímica*), por exemplo, apresentou um tempo de defasagem de 34 dias e tempo de meia vida de, em média, 1150 dias, o que significa que em 58 dias apenas 2,5% do produto teria oxidado (DEGRYSE et al., 2016a). Esses dados enfatizam o quanto os valores alcançados em ensaios de oxidação de enxofre são baixos. Além disso, as condições escolhidas para o experimento com relação às propriedades do solo se mostraram inadequadas, considerando a taxa de conversão baixa envolvida, sendo preferível para investigar o potencial mais efetivo dos materiais, nos intervalos de tempo trabalhados, condições que estimulassem a atividade biológica e as interações químicas com o solo.

Mesmo diante dessas conclusões e ponderações, o gráfico da FIGURA 5.22 evidencia o desempenho substancialmente superior do produto poroso V50P, com um incremento ao valor obtido pelo enxofre elementar equivalente a 231% no trigésimo quinto dia e de 1818% no final do ensaio. O copolímero V50 manifestou um comportamento mais modesto, contudo, também mostra uma performance melhor do que o  $S_8$ , tendo uma concentração de sulfato 436% maior do que a do enxofre elementar no último dia. Esse resultado pode ter uma contribuição tanto da fração de enxofre polimérico, que é mais propensa à oxidação como visto no experimento em meio de cultura submerso, como também pela composição rica em hidrocarbonetos, tendo em vista o baixo teor de matéria orgânica presente no Latossolo adotado. O gráfico revela, principalmente, que a introdução de poros na estrutura do produto é uma ferramenta valiosa para potencializar ainda mais os efeitos já alcançados pelos copolímeros, ampliando de forma significativa a área de contato e acessibilidade tanto para os microrganismos como para eventos físico-químicos presentes em solo.

## 6 – Conclusões

Materiais compostos por enxofre polimérico foram sintetizados a partir da técnica de vulcanização inversa entre o enxofre elementar e o óleo de soja, exibindo estrutura deformável e caráter funcional. No ensaio em meio de cultura submerso com o fungo *Aspergillus niger*, os resultados alcançados pelos copolímeros revelaram que a fração de enxofre polimérico contribuiu de forma significativa para uma maior eficiência no processo de oxidação quando comparadas aos anéis de enxofre elementar, conforme proposto pelo trabalho. A incubação dos produtos em solo, por sua vez, mostrou que a aplicação de copolímeros com estrutura porosa é capaz de potencializar ainda mais o desempenho dos materiais ao promover o aumento da área superficial efetiva. Além disso, a fração orgânica introduzida nos compostos visando a estabilização das cadeias de enxofre polimérico também contribuiu para a otimização da oxidação, sendo utilizada como substrato para a atividade biológica.

Essas características são de grande interesse e aplicabilidade para a confecção de novos materiais para o setor de insumos agrícolas, podendo atuar na liberação controlada de nutrientes como barreiras ou carregadores e, ao mesmo tempo, exercer função nutritiva como fertilizante de enxofre. É possível concluir, portanto, que os materiais produzidos por vulcanização inversa apresentam grande potencial para atuar como uma nova classe de fertilizantes multifuncionais à base de enxofre e, assim, atingir uma eficiência agrônômica mais sustentável para este macronutriente em campo.

## 7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nas discussões levantadas a respeito dos resultados presentes neste trabalho, desdobramentos para estudos posteriores são sugeridos, incluindo:

- i) Estudar novas alternativas de alquenos para a reação de vulcanização inversa, buscando um comonômero com as seguintes características: composição mais homogênea e menor tamanho de cadeia para favorecer a conversão dos reagentes e formação de S-polimérico; estrutura com grupos funcionais mais hidrofílicos, para melhorar a compatibilidade do produto final com os eventos bioquímicos do solo e favorecer a oxidação.
- ii) Explorar a aplicação do polímero como matriz para nanocompósitos fertilizantes de liberação controlada, incorporando outros nutrientes importantes para as plantas no produto.
- iii) Testar novas formas de processamento e escalonamento da reação.
- iv) Estudar as condições mais favoráveis para a oxidação do enxofre em solo.
- v) Testar a oxidação de enxofre dos materiais com bactérias da espécie *Acidithiobacillus thiooxidans*, mais eficientes no processo oxidativo.

## Referências Bibliográficas

- ABNT–ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. "NBR 14283: Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico"
- ABRAHAM, A. M.; KUMAR, S. V.; ALHASSAN, S. M. "Porous sulphur copolymer for gas-phase mercury removal and thermal insulation". *Chem. Eng. J.*, **332**, p. 1–7, jan. 2018.
- ALBUQUERQUE, G. A. S. C.; AZAMBUJA, R. S. L.; LINS, F. A. F. "Agrominerais - Enxofre". IN: *Rochas e Minerais Industriais - Usos e Especificações*. p. 125–140.
- ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. . "Determinação e uso do fósforo remanescente". *Bol. Inf. Soc. Bras. Ci*, (25), p. 27–33, 2000.
- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. "Os adubos e a eficiência das adubações"
- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. "Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos"
- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. "INTERPRETAÇÃO DE ANÁLISE DE SOLO - Conceitos e Aplicações"
- ANDERSON, L. E.; KLEINE, T. S.; ZHANG, Y.; PHAN, D. D.; NAMNABAT, S.; LAVILLA, E. A.; KONOPKA, K. M.; DIAZ, L. R.; MANCHESTER, M. S.; SCHWIEGERLING, J.; GLASS, R. S.; MACKAY, M. E.; CHAR, K.; NORWOOD, R. A. "Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers: Ultrahigh Refractive Index Polymers for Infrared Imaging". 2017.
- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. "Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer". *J. Control. Release*, 181 (1), p. 11–21, 2014.
- BEAR, J. C.; PEVELER, W. J.; MCNAUGHTER, P. D.; PARKIN, I. P.; BRIEN, P. O.; DUNNILL, C. W. "Nanoparticle–sulphur “inverse vulcanisation” polymer composites". *Chem. Commun.*, (51), p. 10467–10470, 2015.
- BOSWELL, C. C.; FRIESEN, D. K. "Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures". *Fertil. Res.*, 35 (1–2), p. 127–149, fev. 1993.

BOYD, D. A. "Sulfur and Its Role In Modern Materials Science". *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 55 (50), p. 15486–15502, 2016.

BROWN, T. E.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M.; STOLTZFUS, M. W. *Chemistry: The Central Science*.

CALLISTER, W. D.; WILEY, J. *Materials Science*.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. . "Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos". *Inst. Agronômico Campinas*, p. 77, 2009.

CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas De Caracterização De Polímeros*.

CHUNG, W. J.; GRIEBEL, J. J.; KIM, E. T.; YOON, H.; SIMMONDS, A. G.; JI, H. J.; DIRLAM, P. T.; GLASS, R. S.; WIE, J. J.; NGUYEN, N. A.; GURALNICK, B. W.; PARK, J.; SOMOGYI, Á.; THEATO, P.; MACKAY, M. E.; SUNG, Y.-E.; CHAR, K.; PYUN, J. "The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials". *Nat. Chem.*, 5 (6), p. 518–524, 14 jun. 2013.

CROCKETT, M. P.; EVANS, A. M.; WORTHINGTON, M. J. H.; ALBUQUERQUE, I. S.; SLATTERY, A. D.; GIBSON, C. T.; CAMPBELL, J. A.; LEWIS, D. A.; BERNARDES, G. J. L.; CHALKER, J. M. "Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil". *Angew. Chemie Int. Ed.*, 55 (5), p. 1714–1718, 26 jan. 2016.

DA COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. "Aspectos históricos da vulcanização". *Polim. E Tecnol.*, 13 (2), p. 125–129, 2003.

DE WILDE, B. "Biodegradation testing protocols". *ACS Symp. Ser.*, **1114**, p. 33–43, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações E Preparação De Amostras.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R. C.; MCLAUGHLIN, M. J. "Oxidation of Elemental Sulfur in Granular Fertilizers Depends on the Soil-Exposed Surface Area". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 80 (2), p. 294–305, 2016a.

DEGRYSE, F.; AJIBOYE, B.; BAIRD, R.; SILVA, R. C.; MCLAUGHLIN, M. J.

"Availability of fertiliser sulphate and elemental sulphur to canola in two consecutive crops". *Plant Soil*, (398), p. 313–325, 2016b.

DEGRYSE, F.; SILVA, R. C.; BAIRD, R.; MCLAUGHLIN, M. J. "Effect of Cogranulation on Oxidation of Elemental Sulfur: Theoretical Model and Experimental Validation". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 80 (5), p. 1244–1253, 2016c.

DIEZ, S.; HOEFLING, A.; THEATO, P.; PAUER, W. "Mechanical and Electrical Properties of". *Polymers (Basel)*., 9 (59), p. 1–16, 2017.

DIRLAM, P. T.; SIMMONDS, A. G.; KLEINE, T. S.; NGUYEN, N. A.; ANDERSON, L. E.; KLEVER, A. O.; FLORIAN, A.; COSTANZO, P. J.; THEATO, P.; MACKAY, M. E.; GLASS, R. S. "Inverse vulcanization of elemental sulfur with 1,4- diphenylbutadiyne for cathode materials in Li–S batteries". *RSC Adv.*, (5), p. 24718–24722, 2015.

DRAGO, R. S. *Physical Methods For Chemists*.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. "Manual de métodos de análise de solo", 1979.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *Manual On Fertilizer Statistics*.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *The Future Of Food And Agriculture - Trends And Challenges*.

GERMIDA, J. J.; JANZEN, H. H. "Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils". *Fertil. Res.*, 35 (1–2), p. 101–114, fev. 1993.

GIROTO, A. S.; FIDÉLIS, S. C.; RIBEIRO, C. "Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes". *RSC Adv.*, 5 (126), p. 104179–104186, 2015.

GODFRAY, H. C. J.; BEDDINGTON, J. R.; CRUTE, I. R.; HADDAD, L.; LAWRENCE, D.; MUIR, J. F.; PRETTY, J.; ROBINSON, S.; THOMAS, S. M.; TOULMIN, C. "Food Security: The Challenge of Feeding 9 Billion People". *Science* (80-. ), 327 (February), p. 812–819, 2010.

GOMEZ, I.; LEONET, O.; BLAZQUEZ, J. A.; MECERREYES, D. "Inverse Vulcanization of Sulfur using Natural Dienes as Sustainable Materials for Lithium-Sulfur Batteries". *ChemSusChem*, 9 (24), p. 3419–3425, 20 dez. 2016.

GRAYSTON, S. J.; NEVELL, W.; WAINWRIGHT, M. "Sulphur oxidation by fungi". *Trans. Br. Mycol. Soc.*, 87 (2), p. 193–198, set. 1986.

GRAYSTON, S. J.; WAINWRIGHT, M. "Sulphur oxidation by soil fungi including some species of mycorrhizae and wood-rotting Basidiomycetes". *Microbiol. Ecol.*, **53**, p. 1–8, 1988.

GRIEBEL, J. J.; GLASS, R. S.; CHAR, K.; PYUN, J. "Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense". *Prog. Polym. Sci.*, **58**, p. 90–125, jul. 2016.

GRIEBEL, J. J.; LI, G.; GLASS, R. S.; CHAR, K.; PYUN, J. "Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity Polymer Electrodes for Li-S Batteries". *J. Polym. Sci.*, p. 173–177, 2015a.

GRIEBEL, J. J.; NGUYEN, N. A.; NAMNABAT, S.; ANDERSON, L. E.; GLASS, R. S.; NORWOOD, R. A.; MACKAY, M. E.; CHAR, K. "Dynamic Covalent Polymers via Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur for Healable Infrared Optical Materials". *ACS Macro Lett.*, (4), p. 862–866, 2015b.

GRIFFITH, C. M.; WOODROW, J. E.; SEIBER, J. N. "Environmental behavior and analysis of agricultural sulfur". *Pest Manag. Sci.*, 71 (11), p. 1486–1496, 2015.

GUIMARÃES, G. G. F.; KLAIC, R.; GIROTO, A. S.; MAJARON, V. F.; AVANSI, W.; FARINAS, C. S.; RIBEIRO, C. "Smart Fertilization Based on Sulfur–Phosphate Composites: Synergy among Materials in a Structure with Multiple Fertilization Roles". *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. 1–10, 3 ago. 2018.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. "Soybean Oil". IN: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed.

HIGNETT, T. P. *Fertilizer Manual*.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J. "O agronegócio da soja nos contextos mundial e brasileiro"

HOEFLING, A.; LEE, Y. J.; THEATO, P. "Sulfur-Based Polymer Composites from Vegetable Oils and Elemental Sulfur: A Sustainable Active Material for Li–S Batteries". *Macromol. Chem. Phys.*, 218 (1), p. 18–21, 2017.

HOROWITZ, N. "RELAÇÃO ENTRE ATRIBUTOS DE SOLOS E OXIDAÇÃO DE

AMOSTRAS DE SOLOS DO BRASIL ( 1 )". (1), p. 455–463, 2007.

HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. "Oxidação do enxofre elementar em solos tropicais". *Ciência Rural*, 36 (3), p. 822–828, 2006.

HUNTER, K. N. H. C. A.; LEHN, M. J. K. J.; OLIVUCCI, S. V. L. M.; VENTURI, J. T. M.; YAMAMOTO, C. W. H. W. H. *Elemental Sulfur And Sulfur-Rich Compounds I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. v. 230

IBRAHIM, D. "Effect of agitation speed on the morphology of *Aspergillus niger* HFD5A-1 hyphae and its pectinase production in submerged fermentation". *World J. Biol. Chem.*, 6 (3), p. 265, 2015.

IFA; UNEP; ANDA. *O Uso De Fertilizantes Minerais E O Meio Ambiente*.

IFA; WFO; GACSA. "Nutrient Management Handbook", 2016.

KANWAR, J. S.; MUDAHAR, M. S. *Fertilizer Sulfur And Food Production*.

KER, J. C. "LATOSSOLOS DO BRASIL : UMA REVISÃO". *Geonomos*, 5 (1), p. 17–40, 1994.

KERTESZ, M. A.; MIRLEAU, P. "The role of soil microbes in plant sulphur nutrition". 55 (404), p. 1939–1945, 2017.

KHAWAJA, S. Z.; KUMAR, S. V.; JENA, K. K.; ALHASSAN, S. M. "Flexible sulfur film from inverse vulcanization technique". *Mater. Lett.*, **203**, p. 58–61, 2017.

KILMER, V. J.; ALEXANDER, L. T. "Methods of making mechanical analysis of soils". *Soil Sci.*, (68), p. 15–24, 1949.

KOPRIVA, S. "Plant sulfur nutrition : From Sachs to Big Data". *Plant Signal. Behav.*, 10 (9), 2015.

KRUŽELÁK, J.; SÝKORA, R.; HUDEC, I. "Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds-overview". *Chem. Pap.*, 70 (12), p. 1533–1555, 2016.

KUTNEY, G. *Sulfur: History, Technology, Applications & Industry*.

LIM, J.; PYUN, J.; CHAR, K. "Recent Approaches for the Direct Use of Elemental Sulfur in the Synthesis and Processing of Advanced Materials". *Angew. Chemie*, (Figure 1), p. 3249–3258, 2015.

LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. "Renewable polymeric materials

from vegetable oils: a perspective". *Mater. Today*, 16 (9), p. 337–343, set. 2013.

LUCHETA, A. R.; LAMBAIS, M. R. "Sulfur in Agriculture". *Rev. Bras. Ciência do Solo*, **36**, p. 1369–1379, 2012.

LUNDQUIST, N. A.; WORTHINGTON, M. J. H.; ADAMSON, N.; GIBSON, C. T.; JOHNSTON, M. R.; ELLIS, A. V.; CHALKER, J. M. "Polysulfides made from repurposed waste are sustainable materials for removing iron from water". *RSC Adv.*, (8), p. 1232–1236, 2017.

MANAHAN, S. E. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY.

MANE, S. "Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review". *Can. Chem. Trans. Year*, 4 (2), p. 210–225, 2016.

MARTIN, C. A.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, A. N. DE; OLIVEIRA, C. C. DE; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. DE. "Fatty Acid Contents of Brazilian Soybean Oils with Emphasis on trans Fatty Acids". *J. Brazilian Chem. Soc.*, 19 (1), p. 117–122, 2008.

MARTIN, T. R.; MAZZIO, K. A.; HILLHOUSE, H. W.; LUSCOMBE, C. K. "Synthesis of Ligand-free CdS Nanoparticles within a Sulfur Copolymer Matrix". *J. Vis. Exp.*, (111), p. 1–9, 2016.

MATTIELLO, E. M.; DA SILVA, R. C.; DEGRYSE, F.; BAIRD, R.; GUPTA, V. V. S. R.; MCLAUGHLIN, M. J. "Sulfur and Zinc Availability from Co-granulated Zn-Enriched Elemental Sulfur Fertilizers". *J. Agric. Food Chem.*, 65 (6), p. 1108–1115, 2017.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science". *Chem. Soc. Rev.*, **36**, p. 1788–1802, 2007.

MEYER, B. "Solid allotropes of sulfur". *Chem. Rev.*, 64 (4), p. 429–451, 1964.

MEYER, B. "Elemental sulfur". *Chem. Rev.*, 76 (3), p. 367–388, jun. 1976.

MONTERO DE ESPINOSA, L.; MEIER, M. A. R. "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!". *Eur. Polym. J.*, 47 (5), p. 837–852, maio 2011.

MOSES, J. I.; NASH, D. B. "Phase transformations and the spectral reflectance of solid sulfur: Can metastable sulfur allotropes exist on Io?". *Icarus*, 89 (2), p. 277–304, 1991.

MOSIEWICKI, M. A.; ARANGUREN, M. I. "A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors". *Eur. Polym. J.*, 49 (6), p. 1243–1256, 2013.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. DO. "Aplicações multidisciplinares da microtomografia de raios x e sua utilização na caracterização e análises não destrutivas". *Rev. Bras. Física Tecnológica Apl.*, 4 (2), p. 26–41, 2017.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. "Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review". *J. Control. Release*, **225**, p. 109–120, 2016.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. "Total carbon, organic carbon, and organic matter". IN: *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. p. 961–1010.

NEVES, A. A.; PIRES, C. DE F. *Biodegradação De Materiais Poliméricos Por Fungos Filamentosos*.

O'SHAUGHNESSY, B.; YU, J. "Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion". *Macromolecules*, 27 (18), p. 5067–5078, 1994.

OMER, H. "Sulfur". IN: *Chemistry of the Elements*. v. 1p. 645–746.

PARKER, D. J.; JONES, H. A.; PETCHER, S.; CERVINI, L.; GRIFFIN, J. M.; AKHTAR, R.; HASELL, T. "Low cost and renewable sulfur-polymers by inverse vulcanisation, and their potential for mercury capture". *J. Mater. Chem. A*, 5 (23), p. 11682–11692, 2017.

PEREIRA, E. I.; GIROTO, A. S.; BORTOLIN, A.; YAMAMOTO, C. F.; MARCONCINI, J. M.; CARLOS DE, A.; BERNARDI, C.; RIBEIRO, C. "Perspectives in nanocomposites for the slow and controlled release of agrochemicals: Fertilizers and pesticides". *Nanotechnologies Food Agric.*, p. 241–265, 2015.

REIFSCHNEIDER, F. J. B.; HENZ, G. P.; RAGASSI, C. F.; ANJOS, U. G.; FERRAZ, R. M. *New Perspectives On The History Of Brazilian Agriculture*.

RIBEIRO, C.; ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. DE; MARCONCINI, J. M.; MARTINS, M. A.; FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C.; CORREIA, D. S.; PARIS, E. C.; MATTOSO, L. H. C. "Perspectivas da Instrumentação para Análise e Desenvolvimento de Novos Materiais Aplicados ao Agronegócio". IN: *Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura*. p. 152–176.

SALMAN, M. K.; KARABAY, B.; KARABAY, L. C.; CIHANER, A. "Elemental sulfur-based polymeric materials: Synthesis and characterization". *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (28), p. 1–10, 20 jul. 2016.

SCHERER, H. W. "Sulphur in crop production - invited paper". *Eur. J. Agron.*, 14 (2),

p. 81–111, 2001.

SCHERER, H. W. "Sulfur in soils". *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 172 (3), p. 326–335, 2009.

SCOLARI, D. D. G. "Produção agrícola mundial : o potencial do Brasil". p. 1–42, 2005.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. "Biological degradation of plastics: A comprehensive review". *Biotechnol. Adv.*, 26 (3), p. 246–265, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification Of Organic Compunds*.

SINGH, B.; SHARMA, N. "Mechanistic implications of plastic degradation". *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (3), p. 561–584, 2008.

SIVAN, A. "New perspectives in plastic biodegradation". *Curr. Opin. Biotechnol.*, 22 (3), p. 422–426, 2011.

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. v. 8

TALAPANENI, S. N.; HWANG, T. H.; JE, S. H.; BUYUKCAKIR, O.; CHOI, J. W.; COSKUN, A. "Elemental-Sulfur-Mediated Facile Synthesis of a Covalent Triazine Framework for High-Performance Lithium – Sulfur Batteries". *Angew. Chemie - Int. Ed.*, (55), p. 3106–3111, 2016.

THE UNIVERSITY OF ADELAIDE; THE MOSAIC COMPANY. "Technical Bulletin: Oxidation of Elemental Sulfur in Soils". Disponível em: <<https://www.adelaide.edu.au/fertiliser>>.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. "Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns". *J. Sci. Food Agric.*, 95 (6), p. 1131–1142, 2015a.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. "Enhanced efficiency fertilisers : a review of formulation and nutrient release patterns". *J. Sci. Food Agric.*, (95), p. 1131–1142, 2015b.

TROFIMOV, B. A.; SINEGOVSKAYA, L. M.; GUSAROVA, N. K. "Vibrations of the S-S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: A structural guide". *J. Sulfur Chem.*, 30 (5), p. 518–554, 2009.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; NAIME, J. M.; CRUVINEL, P. E. "Tomografia Computadorizada de raios x ou gama". IN: Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura. p. 19–45.

VEITER, L.; RAJAMANICKAM, V.; HERWIG, C. "The filamentous fungal pellet—relationship between morphology and productivity". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 102 (7), p. 2997–3006, 2018.

WIKIPEDIA. "Sulfur Cycle". Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur\\_cycle](https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_cycle)>. Acesso em: 16 out. 2018.

WORTHINGTON, M. J. H.; KUCERA, R. L.; ALBUQUERQUE, I. S.; GIBSON, C. T.; SIBLEY, A.; SLATTERY, A. D.; CAMPBELL, J. A.; ALBOAIJI, S. F. K.; MULLER, K. A.; YOUNG, J.; ADAMSON, N.; GASCOOKE, J. R.; JAMPAIAH, D.; SABRI, Y. M.; BHARGAVA, S. K.; IPPOLITO, S. J.; LEWIS, D. A.; QUINTON, J. S.; ELLIS, A. V; et al. "Laying Waste to Mercury: Inexpensive Sorbents Made from Sulfur and Recycled Cooking Oils". *Chem. - A Eur. J.*, 23 (64), p. 16219–16230, 16 nov. 2017a.

WORTHINGTON, M. J. H.; KUCERA, R. L.; CHALKER, J. M. "Green chemistry and polymers made from sulfur". *Green Chem.*, 19 (12), p. 2748–2761, 2017b.

WTO - WORLD TRADE ORGANIZATION. "Trade Policy Review: Brazil 2017"

WU, W.; MA, B. "Integrated nutrient management ( INM ) for sustaining crop productivity and reducing environmental impact : A review". *Sci. Total Environ.*, **513**, p. 415–427, 2015.

WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures 1*.

YANG, Z. H.; STÖVEN, K.; HANEKLAUS, S.; SINGH, B. R.; SCHNUG, E. "Elemental Sulfur Oxidation by *Thiobacillus* spp. and Aerobic Heterotrophic Sulfur-Oxidizing Bacteria". *Pedosphere*, 20 (1), p. 71–79, 2010.

ZHANG, C.; GARRISON, T. F.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. "Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites". *Prog. Polym. Sci.*, **71**, p. 91–143, 2017.

ZORTEA, R. B.; MACIEL, V. G.; PASSUELLO, A. "Sustainability assessment of soybean production in Southern Brazil: A life cycle approach". *Sustain. Prod. Consum.*, **13**, p. 102–112, 2018.

