

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS Curso de Engenharia Agronômica



LAÍZE MATOS BORELLI

FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA PERSPECTIVAS E POTENCIAL DE USO DE BIOPOLÍMEROS
COMO MATRIZES DE LIBERAÇÃO LENTA OU CONTROLADA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS Curso de Engenharia Agronômica



LAÍZE MATOS BORELLI

FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA PERSPECTIVAS E POTENCIAL DE USO DE BIOPOLÍMEROS COMO MATRIZES DE LIBERAÇÃO LENTA OU CONTROLADA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Agronômica – CCA – UFSCar para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Orientador: Prof.º Dr. Marcio Roberto Soares

Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Mariana Altenhofen da Silva

ARARAS - 2020

Dedico esta monografia a Deus e a todos que, de alguma maneira, contribuíram com a realização deste trabalho. Em especial, à minha família.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus pela minha vida e por conceder, a mim, a oportunidade, por meio desse projeto, em participar de uma das inúmeras experiências de grandes aprendizados, aos quais foram inteiramente responsáveis pela minha, ainda contínua, evolução profissional e pessoal. E também ressaltar, que sem Ele nada disso seria possível!

É indispensável o meu agradecimento pelo apoio, amor e ternura, que obtive durante todo o percurso dentro da Universidade, dos meus queridos pais, Ednilson Antônio Borelli e Rosana Costa de Matos Borelli e familiares próximos. Ao meu namorado e melhor amigo, Marcelo Otávio Milani, por todo o suporte, incentivos, companheirismo, puxões de orelha e compreensão nos momentos difíceis, a fim de, oferecer-me, tranquilidade e segurança, para conquistar, juntos, meus sonháveis objetivos. Essas palavras acabam se tornando insignificantes para demonstrar o quanto sou privilegiada por ter vocês ao meu lado!

Agradeço também às minhas amigas de infância, Aline Curriel, Juliana Alberto Bucheroni, Veridiana Stolf, Nicole Mourão, às amizades que a graduação me concedeu, Aline Cristina Gomes, Bruna Paloma Panza, Naiane Moraes, Giovana Bueno Maranho, Mariana Petini de Freitas, Jéssica Aparecida Lavorenti, Harim Baldi, Liniker Rotta, Victor Roberto Gomes, Lucas Emidio, Giovanni Zonato Marcatto, Jéssica Penteado, Tamires Thassane, às meninas do apartamento E 34 e à galera do nosso grupo de sempre (Versalão). Cada um tem seu lugar especial, reservado, em meu coração, torcendo para que um dia, possamos nos reencontrar, em um futuro próximo, como realizadores dos nossos tão sonhados projetos, planejados nos momentos de festa ou em bares, ou como colegas de profissão.

Também não posso deixar de agradecer às pessoas incríveis que Deus colocou em

meu caminho, Aline Dalgé, Graziele Araújo, Nathani Pires, Marina Milani e Jefferson Estevao, as quais sempre me ajudaram, com indispensáveis conselhos e mensagens de incentivo, nos momentos em que mais precisava de uma palavra e ombro amigo.

Aos meus orientadores, Prof.º Dr. Marcio Roberto Soares e Prof.ª Dr.ª Mariana Altenhofen da Silva, que me ajudaram, de inúmeras formas, nessa longa jornada da graduação, à paciência e preocupação que tiveram durante todo o projeto, lembrando-me, continuamente, a não pôr em contestação meu potencial e dedicação, para que, desta forma, eu possa conquistar tudo aquilo que almejo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de iniciação científica por meio do projeto "Desenvolvimento e caracterização de esferas biodegradáveis de pectina, quitosana e vinhaça contendo biomassa microalgal como biofertilizante visando aplicação na agricultura" (Edital Universal MCTI/CNPq nº 01/2016 - Proc. nº 431509/2016-6), coordenado pela Profa. Dra. Mariana Altenhofen da Silva.

À banca examinadora pela disponibilidade e interesse e a todos, que de alguma forma, colaboraram com a elaboração desse trabalho. Meus mais sinceros agradecimentos!

"Nunca tenha certeza de nada, porque a sabedoria começa com a dúvida."

Sigmund Freud

RESUMO

Os fertilizantes convencionais minerais consistem em produtos aplicados em campo, que tem como finalidade proporcionar maiores rendimentos para as culturas agrícolas. Entretanto, o uso excessivo desses fertilizantes no solo acarreta problemas ambientais, econômicos e energéticos, incentivando a busca por alternativas a fim de mitigar os efeitos nocivos. Dessa forma, uma das estratégias propostas foi a introdução de fertilizantes de eficiência aprimorada na agricultura. A produção industrial desses fertilizantes envolve geralmente o uso de polímeros sintéticos, os quais, apesar de apresentarem bons resultados agronômicos, promovem a geração de resíduos no solo, assim como, apresentam um alto preço no mercado consumidor. A fim de contornar tal situação, pesquisas recentes relatam o uso de várias fontes naturais e biodegradáveis no desenvolvimento de fertilizantes, em especial os biopolímeros. No entanto, apesar destes estudos abordarem a caracterização dos fertilizantes e avaliarem seu perfil de liberação de nutrientes e o grau de intumescimento em meios líquidos, nota-se que a literatura ainda carece de informações relevantes, como sua aplicação em sistemas agrícolas e avaliação dos dados agronômicos das culturas, que viabilizem a aplicação efetiva dessas tecnologias.

Palavras-chave: biopolímeros; fertilizantes; fertilizantes de eficiência aprimorada; produção de fertilizantes; tecnologias.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representaçã	ío esquemá	ática das ca	tegorias, o	de manei	ra simp	lificada, qı	ianto
ao	critério		químico,		dos		fertiliz	antes
convencio	nais		•••••		•••••		•••••	15
Figura 2.	Representaçã	io esquema	ática das ca	tegorias, o	de manei	ra simp	lificada, qı	ianto
ao	critério	ı	físico,		dos		fertiliz	antes
convencio	nais							16
Figura	3. Represe	entação	esquemátic	a de	modo	de	aplicação	de
fertilizante	es				•••••			17
Figura 4.	Representaçã	io esquemá	ática da clas	ssificação	dos prod	lutos ac	erca do nú	mero
de								
nutrientes.								18
Figura 5.	. Comparativ	o entre p	produção d	e grãos,	área pla	antada	e consum	o de
fertilizante	es, nos	anos a	agrícolas	de 19	992/93	a	2006/07,	no
Brasil			•••••				•••••	19
Figura 6.	Representaç	ão esquen	nática das	classes p	ertencent	es aos	fertilizante	es de
eficiência	aprimorada			•••••				22
Figura 7.	Mecanismo d	e liberação	por difusão	o dos ferti	lizantes c	le libera	ção contro	lada.
(a) compo	nentes estrut	urais do fe	ertilizante r	evestido;	(b) entra	ida de á	ígua atravo	és da
membrana	do revestim	ento para	o interior o	do grânul	o; (c) nu	trientes	dissolvido	os no
interior o	do grânulo;	(d) libe	eração dos	nutrien	tes diss	solvidos	por dif	usão
						•••••		25
Figura 8.	Produtividad	de de grão	s (A), mas	sa seca to	otal (B),	altura o	de planta ((C) e
saturação j	por bases no	cultivo de 1	milho utiliz	ando ferti	lizantes c	convenc	ionais (MA	AP 1)
e o	fertilizante	revestido	com	polímero	o (Kir	nCoat)	(MAP	2)
					•••••	•••••		29
Figura 9.	. Comportan	nento dos	fertilizante	es fosfata	dos con	n (MAI	P + P) e	sem
recobrime	nto (MAP) e	m relação	ao índice	de eficiê	ncia agro	onômica	(IEA) (m	g de
massa sec	a mg $^{-1}$ P ₂ O ₅)	e dosagen	n de fósforo	o (mg kg	1 P ₂ O ₅), 1	na prim	eira safra ((A) e
cultivo cul	seguente (R	١						30

Figura 10. Efic	iência agro	onômica (mg de	e massa seca m	g ⁻¹ P) observada	para cultivos
de mudas	de	café com	diferentes	fertilizantes	fosfatados
comerciais					31
Figura 11. Re	presentaçã	o esquemática	do fertilizante	e de NPK recob	erto por um
polímero		superabsorve	nte	e	por
quitosana					33
Figura 12. Cor	nportamen	to de liberação	dos nutrientes	nitrogênio (a), p	otássio (b) e
fósforo no solo	(c) (A). Co	omportamento o	le retenção de á	igua no solo com	o fertilizante
(a)	e	tratame	ento	controle	(b)
(B)					33
Figura 13. Grai	ı de intume	escimento de hi	drogéis (A) de	PVA (a), quitosar	na + PVA (b)
e quitosana (c);	Retenção	de água de hid	rogéis (B) de P	VA (a), quitosana	a + PVA (b),
quitosana (c) e	solo sem h	idrogel (d); Per	rfis de liberação	o de potássio em	água a partir
dos hidrogéis	(C) de	e PVA (a),	quitosana +	- PVA (b) 6	e quitosana
(c)	•••••				34
Figura 14. Gra	ı de intum	escimento de pa	artículas de pec	tina e quitosana c	om (Pec-V e
Qui-V) e sem	adição de	vinhaça (Pec-	-C e Qui-C) e	m solução aquo	sa de CaCl ₂
0,01mol.L ^{1.}					36
F igura 15. Mic	rografias c	obtidas por mic	roscopia eletrôi	nica de varredura	(MEV) para
corte transversa	l da partícu	ıla encapsulada	utilizando algii	nato de sódio (A)	e etilcelulose
(B)					37
F igura 16. Rep	resentação	esquemática d	e fertilizantes d	le ureia com dupl	a camada de
revestimento co	m amido e	e etilcelulose (A	A); Perfil de lib	oeração de nitrogé	ênio em solo
para partículas	de ureia, ı	ureia revestida	com etilcelulo	se (EC) e partícu	ılas de ureia
revestidas con	n EC e	amidos de d	diferentes fon	tes com acrilar	nida (SAP)
(B)					38
Figura 17. Taxa	a de liberaç	ção de fósforo e	m água para o	fertilizante a base	de amido de
milho sulfonad	o e poli ((ácido acrílico)	, partícula rev	estida com amio	do de milho
sulfonada			e		rocha
fosfática					39
Figura 18. Re	presentaçã	ío esquemática	ı da produção	de grânulos de	e ureia com
revestimento	à	base	de	resíduos	de
alimentos					42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Experimentos	relacionados	à eficiência	agronômica	dos	fertilizantes	de
eficiência	aprimora	ada em	con	nparação	à	is for	ntes
convencion	ais						.26

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA14
2.1. Fertilizantes convencionais14
2.2. Fertilizantes de eficiência aprimorada21
2.2.1. Fertilizantes de liberação lenta2
2.2.2. Fertilizantes de liberação controlada2
2.2.3. Fertilizantes revestidos com polímeros2
2.2.4. Eficiência agronômica dos fertilizantes de eficiência aprimorada2
2.2.5. Biopolímeros aplicados na produção de fertilizantes de eficiênci aprimorada
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS4
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS45

1. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes são importantes insumos empregados na agricultura com a finalidade de se obter um desempenho satisfatório das culturas agrícolas, através do fornecimento de nutrientes exigidos pelas plantas. A disponibilidade de nutrientes e de água para as plantas é de suma importância para o seu crescimento e desenvolvimento, sendo fundamental que haja disponibilidade e absorção de nutrientes em proporções adequadas para o pleno desenvolvimento das culturas e de colheitas adequadas. A grande relevância dos fertilizantes no setor agropecuário se deve à contribuição para a resolução do problema da desproporcionalidade entre oferta e demanda de alimentos correlacionada ao crescimento populacional, assim como para a redução da sobrecarga dos recursos naturais, uma vez que esses insumos promovem um notório crescimento na produção, substituindo assim, altos rendimentos advindos da expansão de áreas de cultivo. No entanto, a utilização em larga escala desses insumos agrícolas, de maneira excessiva e descontrolada, acarreta problemas ambientais, econômicos e energéticos (ISHERWOOD, 2000; SERRANO et al., 2014; VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias alternativas visando o aumento da produção e a otimização dos insumos agrícolas, incluindo o uso criterioso de fertilizantes. Estima-se que cerca de 40 a 70% dos fertilizantes solúveis são perdidos para o ambiente, sem serem aproveitados pelas plantas, devido ao manejo inadequado que privilegia rotas importantes de perda como lixiviação, volatilização e fixação, causando prejuízo financeiro, menores produtividades e poluição do meio ambiente (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

Uma estratégia promissora é a utilização de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, que incluem os produtos resultantes da condensação de ureia e ureia-aldeídos, bem como, os fertilizantes encapsulados e/ou recobertos por polímeros, respectivamente. Esses fertilizantes pertencem à uma classe de fertilizantes conhecidos por fertilizantes de eficiência aprimorada, fertilizantes inteligentes, especiais, de eficiência aumentada, até mesmo, por fertilizantes ecologicamente corretos. Os processos de fabricação desses produtos, permitem prolongar e retardar a liberação de nutrientes, e consequentemente a redução da quantidade de produtos aplicados, utilizando-se apenas o suficiente e necessário para a ação em determinado período,

obtendo-se assim melhor eficácia e minimização da poluição e dos efeitos nocivos ao ambiente (SHAVIV, 2001; TRENKEL, 2010).

Apesar dos inúmeros benefícios proporcionados por essas tecnologias, o seu uso ainda é limitado pelo alto custo em comparação às fontes de referência. Além disso, o uso de polímeros sintéticos nos seus processos de fabricação vem sendo questionado devido à baixa degradabilidade no solo e possibilidade de acúmulo destes resíduos no solo (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

Matérias-primas de fontes renováveis e biodegradáveis, como polissacarídeos e proteínas, vem sendo propostas como alternativas para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta/controlada. Esses biopolímeros podem ser obtidos de resíduos agroindustriais e seu aproveitamento pode representar oportunidades para criação de produtos de valor agregado em consonância com a redução nos volumes destes resíduos e a diminuição da poluição ambiental. Além disso, a necessidade de se integrar o suprimento adequado de água e de nutrientes faz com que polímeros naturais hidrofílicos sejam materiais promissores para fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada (NAZ e SULAIMAN, 2016).

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão da literatura sobre as tecnologias dos fertilizantes de eficiência aprimorada, demonstrando o potencial uso e os desafios de utilização destes sistemas, sobretudo dos materiais à base de biopolímeros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fertilizantes convencionais

Os fertilizantes, de acordo com o Decreto Nº 4.954 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2004), referem-se a "substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas". São produtos de funcionalidade agrícola, que consistem em uma fonte externa de nutrientes, de modo a suprir as exigências nutricionais das culturas durante a permanência em campo, garantindo um desenvolvimento satisfatório das plantas (ISHERWOOD, 2000).

Dentro do universo da nutrição mineral de plantas, têm-se a divisão dos elementos em orgânicos e minerais. Os classificados como orgânicos são constituídos pelos elementos químicos carbono, hidrogênio e oxigênio, enquanto os minerais são agrupados em macronutrientes primários, representados por Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K); macronutrientes secundários, Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S) e, micronutrientes, Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se), Silício (Si) e Zinco (Zn) (BRASIL, 2018).

Os elementos minerais recebem as denominações de macro e de micronutrientes em relação à quantidade que estes são requeridos pelas plantas. Assim, quantidades absorvidas na ordem de kg ha⁻¹, são representadas pelos macronutrientes, enquanto os micronutrientes são extraídos do solo em quantidades da ordem de g ha⁻¹ (NOVAIS et al., 2007).

Os macro e micronutrientes podem ser fornecidos às plantas por meio dos fertilizantes convencionais e solo, ao passo que os elementos orgânicos, são provenientes da água, atmosfera e matéria orgânica. O uso de fertilizantes no meio agrícola é justificado quando os teores dos elementos químicos não se encontram em níveis adequados no solo (RAIJ, 2011; SERRANO et al., 2014). Nesse sentido, caso haja necessidade, os insumos são inseridos no agroecossistema através da prática de adubação.

Com relação a disponibilidade desses produtos no mercado agrícola, existe um portfólio amplo de fertilizantes convencionais com o intuito de atender as mais diversas exigências do setor agrícola. Habitualmente, os insumos são classificados em categorias e subcategorias de acordo com sua composição química, estado físico, modo de aplicação,

número de nutrientes contidos e conforme o nutriente principal (BRASIL, 2004; ALCARDE, 2007).

Na macrocategoria, em referência à composição química (Figura 1), os fertilizantes se dividem conforme à natureza de sua matéria-prima, sendo eles, minerais ou orgânicos. Dessa forma, denominam-se como produtos de origem orgânica, os que são advindos de resíduos animais e/ou vegetais. Por outro lado, os de carácter mineral, referem-se aos fertilizantes oriundos da indústria mineral e petroquímica. Além disso, outra classe de fertilizantes é denominada de organominerais (Figura 1). Considera-se organomineral, um "produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos" (BRASIL, 2004). Nas subcategorias, encontram-se os fertilizantes minerais simples, misto e complexo, além dos orgânicos simples, misto e composto (ALCARDE et al., 1998). Esses produtos estão agrupados de modo a especificar as mais diferentes combinações entre material base ao processo de produção (BRASIL, 2004).

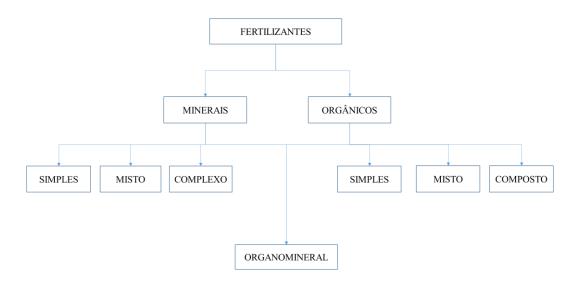


Figura 1. Representação esquemática das categorias, de maneira simplificada, quanto ao critério químico, dos fertilizantes convencionais. Adaptado de BRASIL (2004).

Define-se fertilizante mineral simples como um produto formado por um composto químico contendo um ou mais nutrientes de plantas. Já o fertilizante mineral misto resulta da mistura física de dois ou mais fertilizantes minerais, enquanto o complexo é um "produto formado de dois ou mais compostos químicos, resultante da reação química de seus componentes, contendo dois ou mais nutrientes". O fertilizante orgânico simples é um produto natural proveniente de materiais vegetais ou animais que contém um ou mais nutrientes. Já o orgânico misto resulta da mistura de dois ou mais fertilizantes

orgânicos simples, enquanto o orgânico composto é um "produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas" (BRASIL, 2004; BRASIL, 2014).

Em relação as propriedades físicas, as formulações podem ser apresentadas sob vários estados, conforme descrito pela Instrução Normativa Nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007) (Figura 2).

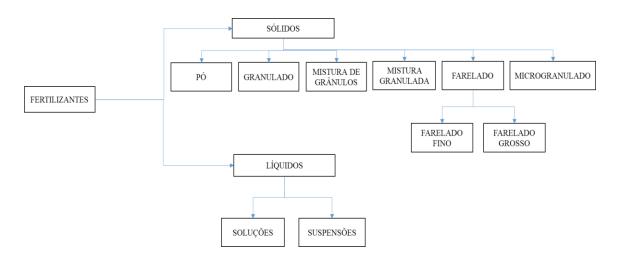


Figura 2. Representação esquemática das categorias, de maneira simplificada, quanto ao critério físico, dos fertilizantes minerais convencionais. Adaptada de BRASIL (2007).

Entre os fertilizantes sólidos minerais, encontram-se os fertilizantes em pó, granulado, mistura de grânulos, mistura granulada. A categoria representada pela mistura de grânulos ocorre quando há mistura física de dois ou três tipos de grânulos diferentes. Corresponde à mistura granulada a mistura de produtos em pó com o objetivo de unir os diferentes nutrientes em um mesmo grânulo. Além disso, existem os fertilizantes na modalidade de farelado fino, farelado, farelado grosso e microgranulado, os quais também são definidos por especificações de granulometria (BRASIL, 2007).

Os fertilizantes também se encontram sob forma líquida, os quais se subdividem em soluções, sem a presença de material sólido, ou em suspensões, compostos de uma fase sólida dispersa em um meio líquido (BRASIL, 2007).

Adicionalmente, existem produtos que podem se apresentar no estado gasoso, sendo o único e principal exemplar dessa categoria, a amônia anidra (SILVA e LOPES, 2012).

Já os fertilizantes orgânicos, conforme a Instrução Normativa Nº 61 de 8 de julho de 2020 estabelece (BRASIL, 2020), dividem-se em sólidos, sendo encontrado sob forma granulada e mistura de grânulos, pó, farelado e pellet, além de produtos fluidos. A principal diferença entre mistura de grânulos e pellet se baseia na especificação incompleta ou completa de todos os elementos declarados ou garantidos, respectivamente. Dessa forma, o pellet é um "produto de natureza física sólido, constituído de frações moldadas, em que cada fração contenha todos os elementos declarados ou garantidos pelo produto".

Em relação ao modo de aplicação (Figura 3), que diz respeito à forma aplicada no campo agrícola, os meios podem ser via foliar, solo, fertirrigação, hidroponia e semente (BRASIL, 2007).



Figura 3. Representação esquemática de modo de aplicação de fertilizantes. Adaptada de BRASIL (2007).

No que se refere à natureza do principal nutriente, os fertilizantes podem ser nitrogenados, representados pela ureia e sulfato de amônio; fosfatados, através dos superfosfatos simples e triplo, fosfatos mono (MAP) e diamônico (DAP); potássicos, cloreto de potássio, sulfato de potássio; cálcicos, carbonato de cálcio, cloreto de cálcio; magnesianos, sulfato de magnésio, cloreto de magnésio; e sulfurados, enxofre elementar e com um ou mais micronutrientes (ALCARDE, 2007).

Quanto ao número de nutrientes, são classificados como fertilizantes mononutrientes, binários, ternários, com outros macronutrientes e com micronutrientes (BRASIL, 2004) (Figura 4).

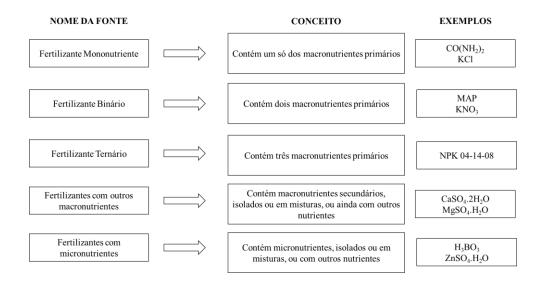


Figura 4. Representação esquemática da classificação dos produtos acerca do número de nutrientes. Adaptada de BRASIL (2004).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, 2017), a população mundial chegará a 9,7 bilhões de habitantes em 2050, com consequente necessidade de incrementar a produção de alimentos em 70% até este ano. Neste sentido, destaca-se a grande relevância dos insumos agrícolas na nutrição de plantas, uma vez que estes são capazes de proporcionar o aumento de até 50% da produção agrícola (ROBERTS, 2009), sem que para isto seja necessário o aumento das áreas de cultivo.

A Figura 5 apresenta uma comparação entre a produção de grãos, área plantada e consumo de fertilizantes no Brasil entre os anos de 1992 e 2007. É possível constatar que o crescimento na área plantada foi muito inferior quando comparado à produção de grãos e o consumo de fertilizantes, que apresentaram crescimentos anuais compostos (CAC) de 4,5% e 5,9%, respectivamente.



Figura 5. Comparativo entre produção de grãos, área plantada e consumo de fertilizantes, nos anos agrícolas de 1992/93 a 2006/07, no Brasil (TAVARES e JUNIOR, 2011).

Informações do anuário da Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal (ABISOLO, 2019) demonstraram que após alguns anos, na safra de 2017/2018, o crescimento da área plantada ainda permanecia inferior à de produção, com crescimento de 27% na produção e apenas 14% na área plantada.

Como esperado, a ausência da adubação provocaria a queda progressiva da produtividade em virtude da falta de reposição dos teores de nutrientes no solo. Para efeito explicativo, Schmitz e Hartmann (1994), citados por Isherwood (2000), fizeram um estudo quantitativo sobre o impacto dessa redução. Estes autores observaram que o decréscimo de 50% na dose de nitrogênio na cultura de um cereal, provocaria uma queda de 22% na produtividade a curto prazo, 25 a 30% no médio prazo e que, além disso, os lucros diminuiriam em 40%, a renda em 12% e a produção total de cereais em 10%, além de aumento do preço mundial de cereais em torno de 5%.

A utilização de fertilizantes em larga escala impulsionada pela adoção de políticas de apoio e subsídio, permitiram o fornecimento de insumos a preços acessíveis aos agricultores (RODELLA, 2018). De acordo com a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA, 2019), em 2018 o Brasil utilizou em suas lavouras o equivalente a 35,5 milhões de toneladas de fertilizantes. O consumo brasileiro representou 18% do consumo global segundo dados divulgados pela Associação Internacional de Fertilizantes (IFA,

2019). No entanto, apesar da enorme contribuição com relação à produtividade, o uso excessivo e inadequado dos fertilizantes minerais convencionais tem gerado problemas ambientais, econômicos e energéticos (SERRANO et al., 2014).

Uma das principais causas desses problemas está associada à ausência da utilização dos princípios das melhores práticas de manejo de fertilizantes, que consiste na adequação da fonte, dose, época e locais (CASARIN e STIPP, 2013). É importante destacar que não há uma relação diretamente proporcional entre o aumento da quantidade fornecida de um nutriente e aumento de produção. Com o aumento da dose do nutriente a produção atinge um patamar máximo, a partir do qual tende a diminuir com o aumento da quantidade fornecida às plantas (RAIJ, 2011).

Valderrama e Buzetti (2017) estimaram que 40 a 70% dos fertilizantes não são aproveitados pelas plantas, sendo perdidos para o ambiente por diferentes rotas, como lixiviação, volatilização, fixação e imobilização por micro-organismos. Nota-se uma ênfase maior para a dinâmica de perda dos nutrientes de adubos nitrogenados e fosfatados, por serem considerados os mais problemáticos em relação ao manejo. Diversos estudos abordam a lixiviação do nitrato e volatilização da amônia em diferentes culturas, como no caso do milho (CABEZAS e SOUZA, 2008), uva (LORENSINI et al., 2012). Naz e Sulaiman (2016) afirmaram que apenas 20-30% do nitrogênio adicionados ao solo, através dos fertilizantes nitrogenados convencionais, são absorvidos e aproveitados pelas plantas sendo o restante perdido para o ambiente. No caso do fósforo, o alto grau de interação com as partículas do solo por fixação/adsorção dificulta a sua disponibilização para as plantas (RAIJ, 2011). Cekinski (1990) salientou que as perdas acumuladas deste macronutriente primário, desde o plantio até a absorção pelas plantas, podem chegar a valores de 98%.

Há um interesse crescente pelo desenvolvimento de tecnologias alternativas capazes de aumentar a eficiência da adubação e, consequentemente, reduzir os impactos ambientais associados ao uso inadequado de fertilizantes. Chen et al. (2018) destacaram várias técnicas usadas para contornar tal situação, como a melhoria nos métodos de aplicação, fertilização de precisão, fertirrigação, e o uso de fertilizantes de eficiência aprimorada, também comumente chamados de "fertilizantes inteligentes" ou "fertilizantes ecologicamente corretos".

2.2. Fertilizantes de eficiência aprimorada

Os fertilizantes de eficiência aprimorada são definidos como o resultado da união entre as diferentes técnicas de melhoramento da eficiência de adubação, que já se encontravam disponibilizados no mercado, com os fertilizantes convencionais (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

Estas tecnologias permitem retardar a disponibilidade do conteúdo nutricional nos processos de absorção e uso posterior à aplicação, bem como prolongar a liberação de nutrientes por um tempo maior que uma fonte convencional ou impedir uma série de reações bioquímicas (TRENKEL, 2010).

O uso de fertilizantes de eficiência aprimorada pode trazer benefícios ambientais, econômicos e fisiológicos (SHAVIV, 2001), pois, devido as suas características as quantidades aplicadas podem ser reduzidas. Além da menor quantidade de nutrientes necessária, a possibilidade de eliminar aplicações fracionadas, reduz os custos com mãode-obra e combustível. Também pode se destacar os possíveis efeitos benéficos às culturas como, redução do estresse e toxicidade devido ao suprimento excessivo de nutrientes, aumento da disponibilidade de nutrientes, fornecimento correto das formas iônicas preferidas pelas plantas e a melhoria dos efeitos sinergéticos entre os nutrientes.

No entanto, é importante destacar algumas desvantagens associadas a estes fertilizantes e que podem limitar o seu uso em maior escala. Comparado às fontes de referência, seu custo pode ser de 2 a 8 vezes maior (VALDERRAMA et al., 2014). Rossa et al. (2011) também ressaltaram a necessidade de readequação de doses para que possam ser utilizados em diferentes culturas e sistemas de cultivo. Além disso, Rodella (2018) salientou a possibilidade de deficiências nutricionais, oriundas da redução das taxas de liberação dos nutrientes em baixas temperaturas, umidade e ação microbiana no solo.

Os fertilizantes de eficiência aprimorada podem ser divididos em duas categorias, de liberação lenta e/ou controlada e estabilizados (Figura 6). Os fertilizantes de liberação lenta e controlada, subdividem-se em liberação lenta e liberação controlada, enquanto os estabilizados, em inibidores de urease e inibidores de nitrificação.

Os fertilizantes estabilizados referem-se aos adubos convencionais, solúveis em água, contendo aditivos capazes de alterar ou inibir processos enzimáticos e de microorganismos do solo. Os de liberação lenta ou controlada apresentam características de atraso ou tempo prolongado de liberação de nutrientes às plantas (CHIEN, PROCHNOW e CANTARELLA, 2009; TRENKEL, 2010).

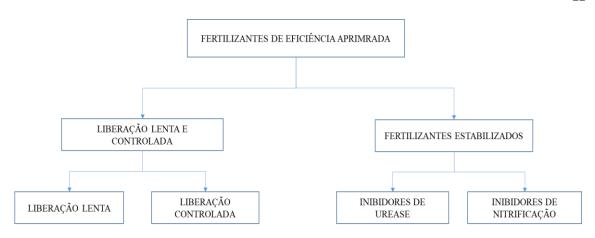


Figura 6. Representação esquemática das classes pertencentes aos fertilizantes de eficiência aprimorada. Adaptada de VALDERRAMA e BUZETTI (2017).

A liberação lenta ou controlada de nutrientes, pode ser alcançada pela redução ou ajuste da solubilidade do material em água por meio de revestimentos semipermeáveis, oclusão ou outras formas químicas, hidrólise lenta de compostos de baixa solubilidade em água ou por outros mecanismos (SHAVIV, 2001).

De acordo com Shaviv (2005), os fertilizantes de liberação lenta envolvem a liberação do nutriente em uma taxa mais lenta do que é habitual, mas a taxa, padrão e a duração da liberação não são bem estabelecidos e controlados. Por outro lado, nos sistemas de liberação controlada a taxa, o padrão e a duração da liberação são ajustados por fatores conhecidos e controláveis no processo de produção do fertilizante. Entretanto, observa-se na literatura o uso equivocado dos termos "lenta" e "controlada", sendo muitas vezes tratados como sinônimos.

2.2.1. Fertilizantes de liberação lenta

Os fertilizantes de liberação lenta apresentam uma taxa de liberação dos seus nutrientes mais lenta em comparação a uma fonte solúvel de referência. Contudo, essa disponibilidade é dependente de fatores do solo como, a ação microbiana do solo, solubilidade, tamanho da partícula, temperatura, umidade, pH e aeração (SEMPEHO et al., 2014; VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

De acordo com Kloth (1996), citado por Trenkel (2010) e Valderrama e Buzetti (2017), o Comitê Europeu de Normalização (CEN) assume que um fertilizante só pode

ser considerado de liberação lenta, caso os nutrientes declarados se encontrem em concordância com três critérios, a temperatura de 25 °C:

- Não mais de 15% liberados em 24 horas;
- Não mais de 75% liberados em 28 dias:
- Pelo menos 75% liberados no tempo de liberação declarado.

Adubos verdes, coberturas mortas, estercos e compostos são exemplos de fertilizantes de liberação lenta de origem natural (RODELLA, 2018). Por outro lado, há também os provenientes de processos industriais, que se obtêm através das reações de condensação de ureia e ureia-aldeídos (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

O processo de condensação de ureia e ureia-aldeídos tem como finalidade o aumento do tamanho das moléculas de ureia e, consequentemente, a diminuição da solubilidade desses compostos em água (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017). O mecanismo de liberação dos nutrientes desses fertilizantes é proporcionado por dois fatores principais, a hidrólise lenta e/ou por ação de micro-organismos (SHAVIV, 2001; MORGAN et al., 2009).

Além desses, outros fertilizantes também se incluem nessa categoria, tais como, isobutilideno-diureia (IBDU), crotonilideno-diureia (CDU), ureias supergrânulos e demais produtos (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

2.2.2. Fertilizantes de liberação controlada

Assim como os de liberação lenta, os fertilizantes de liberação controlada também são capazes de prolongar a disponibilidade de nutrientes, porém, esses apresentam um conhecimento prévio da taxa-padrão de liberação e duração dos nutrientes (SEMPEHO et al. 2014; RODELLA, 2018).

O padrão de liberação observado para esses fertilizantes pode ser parabólico, linear ou sigmoidal. O modelo sigmoidal é preferido pois se assemelha ao sincronismo entre demanda e oferta de nutrientes exigidos pelas plantas (SHAVIV, 2001). A taxa de duração pode ser prevista pela manipulação de algumas variáveis controladas no processo de fabricação, como a natureza e a espessura do polímero de revestimento, além do tamanho e número de poros (TRENKEL, 2010).

Porém, outros fatores podem provocar variações na taxa de liberação dos nutrientes, como a temperatura e a umidade do solo. A temperatura aumenta a

permeabilidade da membrana do revestimento, onde ocasiona uma expansão desta proteção, favorecendo o fluxo de água para o interior do grânulo do fertilizante. Com os nutrientes dissolvidos, há um aumento na pressão osmótica que, por sua vez, contribui para o aumento da taxa de liberação dos nutrientes por difusão (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

Os principais exemplos destes fertilizantes são os chamados Polímeros de Ureia Revestida de Enxofre (PSCU) que são formados por grânulos de ureia recobertos com enxofre elementar e com camadas de polímeros. São originados do aprimoramento dos fertilizantes de Ureia Recoberta por Enxofre (SCU), uma vez que este não poderia ser classificado como produto de liberação controlada, porque apresentam liberação irregular (TRENKEL, 2010).

No entanto, os fertilizantes de liberação controlada não se restringem apenas aos nitrogenados, podendo ser utilizados em diversos tipos de formulações poliméricas que contêm um ou mais nutrientes no interior dos grânulos. Dessa forma, outros fertilizantes de liberação controlada comerciais também são citados na literatura, como Multicote® (Haifa), Plantacote® (Aglukon), que utilizam como material para recobrimento o poliuretano, Meister® e Nutricote® (Chissoasahi), que faz uso do polietileno e Osmocote® (Scotts), que emprega a resina alquídica em seu produto, dentre outros, onde as tecnologias variam muito conforme o material e o processo de revestimento (TRENKEL, 2010).

2.2.3. Fertilizantes revestidos com polímeros

Os fertilizantes revestidos com polímeros são definidos como fertilizantes convencionais solúveis que, ao final do processo de produção, recebem uma cobertura e/ou proteção com um material insolúvel em água, formando uma barreira física com a finalidade de controlar a entrada da água no grânulo, a taxa de dissolução, a disponibilidade de nutrientes e a duração da liberação (TRENKEL, 2010). Essa barreira pode ser composta de uma ou de multicamadas do material de cobertura, geralmente polímeros (FU et al., 2018).

Nos fertilizantes recobertos por polímeros, a disponibilidade dos nutrientes às plantas ocorre por meio do mecanismo de difusão (Figura 7). Após a aplicação do fertilizante revestido no solo (Figura 7a), a água penetra no interior do revestimento

(Figura 7b), onde, posteriormente, ocorre a dissolução dos nutrientes e o aumento da pressão osmótica no interior do grânulo (Figura 7c), fazendo com que os nutrientes contidos no núcleo sejam liberados lentamente por difusão (Figura 7d), até chegarem as raízes das plantas (AZEEM et al., 2014). Esse fluxo de água entre o grânulo e o meio é viabilizado pela presença dos poros contidos nos materiais de cobertura (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017).

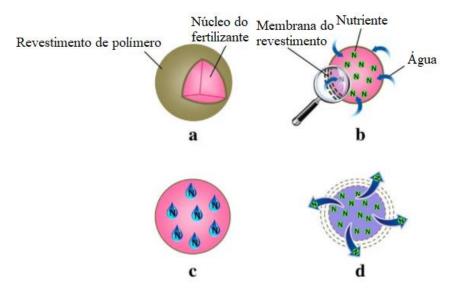


Figura 7. Mecanismo de liberação por difusão dos fertilizantes de liberação controlada. (a) componentes estruturais do fertilizante revestido; (b) entrada de água através da membrana do revestimento para o interior do grânulo; (c) nutrientes dissolvidos no interior do grânulo; (d) liberação dos nutrientes dissolvidos por difusão. Adaptado de Azeem et al. (2014).

2.2.4. Eficiência agronômica dos fertilizantes de eficiência aprimorada

Diversos estudos foram conduzidos para avaliar a tecnologia de recobrimento de partículas com polímeros sintéticos com aplicação na agricultura (PEREIRA et al., 2009; FIGUEIREDO et al., 2012; VALDERRAMA et al., 2014; CHAGAS et al., 2015; PELÁ et al., 2018; GUELFI et al., 2018), sendo que a maioria apontou resultados agronômicos satisfatórios e demonstrou que esses recobrimentos promoveram maior eficiência de uso de nutrientes pelas culturas quando comparados aos fertilizantes convencionais.

Alguns dos estudos comparativos encontrados na literatura que avaliaram o desempenho de fertilizantes de eficiência aprimorada revestidos com polímeros sintéticos estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1. Experimentos relacionados à eficiência agronômica dos fertilizantes de eficiência aprimorada em comparação às fontes convencionais.

Fertilizantes usados Cultura		Avaliações	Resultados	Referência
Ureia comum e ureia com diferentes concentrações de N (43,18% e 41,35%) revestida por polímeros	Milho	Índice de clorofila foliar, teor de nitrogênio foliar, altura de plantas, diâmetro basal de colmo, altura de inserção da primeira espiga, número de grãos por fileira, número de grãos por espiga, massa de cem grãos e produtividade de grãos.	- Não houve diferenças significativas entre as fontes de ureia revestida por polímeros e a convencional, tanto no cultivo safra como safrinha.	Valderrama et al. (2014)
Ureia comum, ureia revestida com polímero (KimCoat LGU) e ureia com inibidor de urease (NBPT)	Milho	Volatilização da amônia, análise foliar, atividade de urease, massa de cem grãos, altura da primeira inserção da espiga, tamanho médio da espiga e produtividade.	 As fontes com ureia revestida e ureia tratada com inibidor reduziram a volatilização do N-NH₃; A ureia revestida com polímero apresentou uma redução de volatilização em 50% quando comparado a fonte convencional; A produção de milho com as fontes nitrogenadas de eficiência aprimorada foi maior comparada a ureia comum. 	Pereira et al. (2009)
Fosfato monoamônico convencional e fosfato monoamônico revestido com polímero (KimCoat)	Milho	diâmetro de espiga e do	- O fertilizante fosfato monoamônico revestido com polímero foi mais eficiente que o convencional; - Observou-se uma correlação com a calagem, onde os maiores valores, para algumas variáveis, se encontravam em níveis de 40 a 50%.	Figueiredo et al. (2012)
Fosfato monoamônico convencional e fosfato monoamônico	Alface	Massa fresca, número de folhas por planta, comprimento do caule, circunferência de	- O fertilizante revestido apresentou melhores resultados para as avaliações quando comparado a fonte não revestida;	Chagas et al. (2015)

com polímero (Policote)		plantas, massa seca, determinação de fósforo e taxa de eficiência agronômica.	- Em ambas as safras, o fertilizante revestido apresentou um maior ganho de massa seca com uma menor dose de adubo fosfatado, ou seja, um maior índice de eficiência agronômica que o da fonte de referência.	
Fosfato monoamônico convencional e fosfato monoamônico revestido com polímero (Policote)	Cenoura	Altura de plantas, comprimento de raízes, diâmetro de raízes, produtividade de raízes e determinação do teor de fósforo nas raízes e taxa de eficiência agronômica.	- O fertilizante com polímero foi mais eficiente em alguns parâmetros, tais como, altura de plantas, comprimento de raízes e produtividade quando comparados a fonte de fosfato monoamônico convencional; -O fertilizante revestido proporcionou um aumento de 15,5% na produtividade média; - O revestimento polimérico aumentou a eficiência agronômica em 58,6%.	Pelá et al. (2018)
MAP convencional, MAP revestido com Policote Phós, MAP revestido com policote Phós_Mg, Top- Phós e Agrocote	Mudas de café	Área foliar, altura entre coroa da raiz até parte apical, massa seca de folhas, caules e raízes, massa seca total, comparação entre rebentos de massa seca e massa seca radicular, peso específico da folha, determinação de conteúdo de P e Mg em folhas e solo e taxa de eficiência agronômica da adubação.	- As fontes revestidas apresentaram os melhores resultados quando comparados a fonte convencional; - O MAP policote Phós e o MAP policote Phós_Mg foram mais eficientes dentre os fertilizantes revestidos; - Não houve diferença estatística na eficiência agronômica entre MAP policote Phós e MAP policote Phós_Mg.	Guelfi et al. (2018)

Em relação aos fertilizantes nitrogenados de eficiência aprimorada no cultivo do milho sob condições de Cerrado, Valderrama et al. (2014) e Pereira et al. (2009) obtiveram resultados diferentes. Valderrama et al. (2014) não obtiveram melhora nos resultados de produtividade de grãos de milho com as diferentes fontes de nitrogênio em relação às convencionais. No entanto, estes autores não informaram o tipo de polímero utilizado no estudo. Por outo lado, Pereira et al. (2009) demonstraram maiores valores na produção da cultura com o uso de ureia revestida com polímeros (KimCoat LGU) e ureia com inibidor de urease (NBPT). Os autores atribuem os resultados positivos à redução na volatilização de até 50%, com o uso dessas fontes, o que propiciou maiores produtividades.

Além de proporcionar melhor aproveitamento dos nutrientes com consequente incremento na produção das culturas, o uso de fertilizantes nitrogenados revestidos tende a reduzir os impactos ambientais causados pela volatilização do nitrogênio, como por exemplo a ocorrência de chuvas ácidas que danificam a vegetação e acidificam lagos de ecossistemas próximos às plantações (SHAVIV e MIKKELSEN, 1993).

Outros estudos avaliaram o revestimento e/ou encapsulamento de adubos fosfatados. Figueiredo et al. (2012) apresentaram efeitos positivos em parâmetros de produção e morfologia no cultivo de milho em uma área de Cerrado pela adubação fosfatada com fosfato monoamônico (MAP) revestido polímero (KimCoat) associada à calagem. Os autores observaram que a produtividade de grãos (Figura 8 A), massa seca total (Figura 8 B) e altura de plantas (Figura 8 C) foram maiores quando se utilizou o MAP revestido com polímero comparadas a fonte convencional. Os maiores valores foram obtidos no intervalo de nível de saturação por bases entre 40 e 50%, indicando uma correlação entre fertilizante e proporções de calagem. No entanto, observou-se que a produtividade de grãos com o uso dos fertilizantes recobertos foi menor no nível de 27% de saturação por bases (Figura 8 A). Isto pode ser justificado pela possível interferência dos componentes da acidez do solo na ação do polímero (FIGUEIREDO et al., 2012).

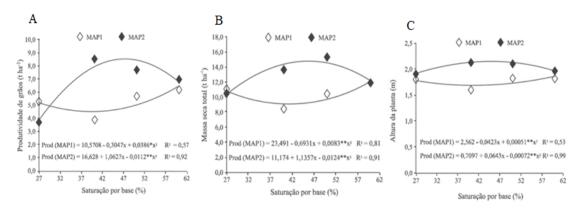


Figura 8. Produtividade de grãos (A), massa seca total (B), altura de planta (C) e saturação por bases no cultivo de milho utilizando fertilizantes convencionais (MAP 1) e o fertilizante revestido com polímero (KimCoat) (MAP) (FIGUEIREDO et al.,2012).

Em outro estudo, Pelá et al. (2018) avaliaram a aplicação de fosfato monoamônico revestido por polímeros (policote) na cultura da cenoura. Para as avaliações de altura de plantas, comprimento de raízes e produtividade, os tratamentos com o fertilizante revestido apresentaram maiores valores que os da fonte convencional, sendo a altura das plantas 56,60 e 51,52 cm, o comprimento das raízes 18,55 e 17,41 cm e a produtividade 39,34 e 34,11 t ha⁻¹, para os tratamentos com fertilizante revestido e convencional, respectivamente. Além disso, o uso do fertilizante fosfatado recoberto com polímero proporcionou maior eficiência de adubação, apresentando um valor de 58,6%.

Chagas et al. (2015), utilizando o mesmo tipo de fertilizante fosfatado e recobrimento (policote), também observaram resultados positivos em dois cultivos do cultivar de alface Solaris, em comparação a adubação convencional. Os resultados foram promissores, uma vez que a adubação com fosfato geralmente apresenta baixos valores de eficiência agronômica em diversas culturas agrícolas. A Figura 9 mostra uma correlação entre as diferentes fontes de insumos em relação às doses de fósforo (P₂O₅) e o índice de eficiência agronômica (IEA) em duas safras da cultura plantada. É possível observar um maior ganho de massa seca utilizando uma menor quantidade de P₂O₅, ou seja, uma maior eficiência no uso de fósforo por meio de adubos recobertos com polímero em ambos os cultivos. Entretanto, em doses próximas de 400 mg kg⁻¹, as eficiências entre as fontes se aproximaram, e em seguida, diminuíram com o uso do fertilizante recoberto no primeiro cultivo (Figura 9 A). No cultivo subsequente (Figura 9 B), o índice de eficiência agronômica tendeu a próximo de zero com o uso da fonte revestida em alta

dosagem de fósforo (800 mg kg⁻¹). Em ambos, devido às altas doses, a redução na eficiência é justificada pelo conteúdo apresentar níveis tóxicos para ás plantas, e assim, não produzindo matéria seca.

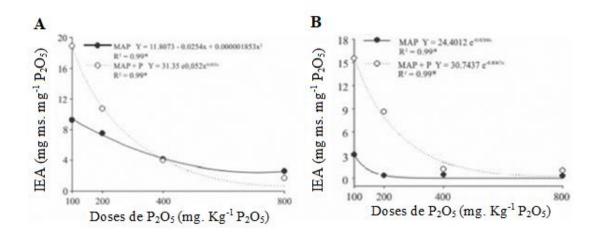


Figura 9. Comportamento dos fertilizantes fosfatados com (MAP + P) e sem recobrimento (MAP) em relação ao índice de eficiência agronômica (IEA) (mg de massa seca mg⁻¹ P_2O_5) e dosagem de fósforo (mg kg⁻¹ P_2O_5), na primeira safra (A) e no cultivo subsequente (B) (CHAGAS et al., 2015).

Guelfi et al. (2018), compararam o uso de fertilizantes recobertos com polímeros comerciais contendo fosfato monoamônico (MAP) no cultivo de mudas de café. Os resultados mostraram que maiores eficiências agronômicas foram obtidas com o uso dos produtos MAP Policote Phós® (10% N e 49% P₂O₅) e MAP Policote Phós_Mg ® (9% N, 46% P₂O₅ e 1.6% Mg), comparados aos tratamentos com a fonte convencional (MAP; 11% N e 52% P₂O₅) e os produtos recobertos Top-Phós® (3% N, 28% P₂O₅, 10% Ca e 6% S) e Agrocote® (9% N e 47% P₂O₅) (Figura 10).

2.2.5. Biopolímeros aplicados na produção de fertilizantes de eficiência aprimorada

Diversos materiais podem ser utilizados para o recobrimento e/ou encapsulamento dos fertilizantes, dentre eles, o enxofre, resinas sintéticas, elastômeros, poliestireno, poliesteres, poliuretanos, neem, aminas ou misturas de aminas com cera microcristalina, parafina ou cera de origem sintética, uma combinação de óleos minerais alquilamínicos com um ligante de lignossulfonato de ureia (NAZ e SULAIMAN, 2016),

bem como, aldeídos, formaldeído, metileno e fósforo ácido acrílico-coacrilamida (VALDERRAMA e BUZETTI, 2017). Atualmente, os recobrimentos comerciais mais utilizados no Brasil são o Policote[®] da empresa Wirstchat Polímeros do Brasil e o Kimcoat[®] da Kimberlit Agrociências.

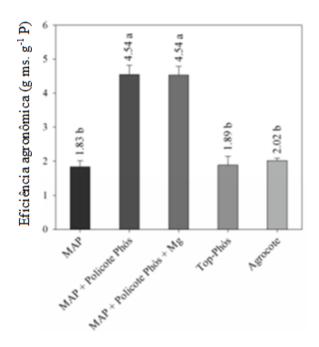


Figura 10. Eficiência agronômica (mg de massa seca mg⁻¹ P) observada para cultivos de mudas de café com diferentes fertilizantes fosfatados comerciais (GUELFI et al.,2018).

No entanto, a maioria destes polímeros e/ou moléculas utilizados são de origem sintética e apresentam taxas de degradação lenta ou nula, gerando um acúmulo de resíduos no solo estimado em 50 kg ha⁻¹ ano⁻¹ (TRENKEL, 2010).

Assim, a crescente preocupação com os impactos ambientais vem impulsionando a busca por tecnologias que utilizam materiais biodegradáveis para a produção de fertilizantes de liberação lenta/controlada (NAZ e SULAIMAN, 2016). Os biopolímeros, como proteínas e polissacarídeos, são promissores, pois, devido a sua natureza hidrofílica e coloidal, apresentam boa capacidade de absorção/retenção de água permitindo a liberação lenta/controlada dos nutrientes. Além disso, podem auxiliar na manutenção da umidade do solo e são biodegradados pela microbiota dos solos sem acúmulo de resíduos tóxicos (NAZ e SULAIMAN, 2016).

Os biopolímeros são abundantes na natureza e podem ser extraídos de resíduos agroindustriais. Sua utilização pode representar oportunidades de agregar valor e reduzir o volume destes resíduos resultando em benefícios econômicos e ambientais

(BRIASSOULIS et al., 2013). Diversos polímeros biodegradáveis têm sido estudados como alternativas promissoras para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta/controlada. Dentre os principais estão, a quitosana (WU e LIU, 2008; JAMNONGKAN e KAEWPIROM, 2010; FRANÇA, 2017; CHEN et al., 2018; SHAMSHINA et al., 2019; ADLIM et al.,2019; CERRI et al.,2020; FLORES-ROJAS et al., 2020; MESSA et al., 2020), biochar (GONZÁLEZ et al., 2015; ZHOU et al., 2015; CHEN et al.,2018b; AN et al., 2020), amido (RIYAJAN et al., 2012; ZHONG et al., 2013; AZEEM et al., 2014; QIAO et al., 2016), celulose (MOHAMMADI-KHOO et al.,2015; LOHMOUSAVI et al.,2020), lignina (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al.,2008; MAJEED et al.,2013; CHOWDHURY, 2014), alginato de sódio (BAKI e ABEDI-KOUPAI, 2017; KENAWY et al., 2019; SHEN et al.,2020), resíduos agroindustriais e alimentares (LIANG et al., 2009; XIE et al.,2011; LIU et al., 2017; JIA, LU e ZHANG, 2020) entre outros.

A quitosana está entre os biopolímeros mais promissores para uso na agricultura. Trata-se de um polissacarídeo proveniente do processo da desacetilação parcial da quitina, principal macromolécula presente nos exoesqueletos de crustáceos, como caranguejos e camarões. Por ser atóxica, biodegradável e de origem natural e por possuir propriedade antimicrobiana intrínseca, a quitosana tem sido amplamente estudada para diversas aplicações na agricultura como fertilizantes, agentes de condicionamento do solo, agentes de controle de doenças de plantas, antitranspirantes, bioestimulantes e revestimentos de sementes e de nutrientes (CHEN et al., 2018; SHAMSHINA et al., 2019).

Wu e Liu (2008) desenvolveram um fertilizante composto de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) revestido com quitosana. O material apresentou três camadas (grânulo, biopolímero e um revestimento externo de poli (ácido acrílico- coacrilamida)) (Figura 11). Os autores relataram que o fertilizante apresentou características de fertilizante de liberação lenta, pois a disponibilização dos nutrientes no solo foi inferior a 15% no terceiro dia e não atingia valores superiores a 75% no trigésimo dia de análise (Figura 12 A), atendendo aos critérios adotados pelo Comitê Europeu de Normalização (CEN) (TRENKEL, 2010). Além disso, observou-se que tais produtos apresentaram taxas superiores de retenção de água no solo em comparação ao tratamento controle, sendo 24,7% no décimo dia e 15,5% no vigésimo dia de análise, enquanto o controle atingiu valores de 12,4 e 2,6%, respectivamente. A situação permaneceu a mesma após 30 dias, onde o solo com o fertilizante revestido apresentava 7,8% de retenção de água (Figura 12 B).

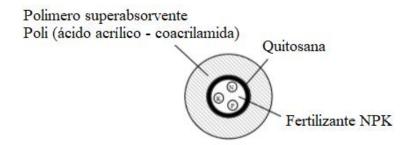


Figura 11. Representação esquemática do fertilizante de NPK recoberto por um polímero superabsorvente e por quitosana. Adaptado de WU e LIU (2008).

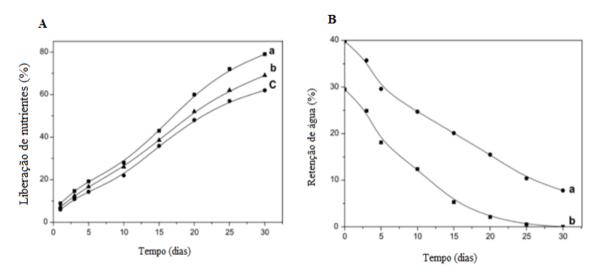


Figura 12. Comportamento de liberação dos nutrientes nitrogênio (a), potássio (b) e fósforo no solo (c) (A). Comportamento de retenção de água no solo com o fertilizante (a) e tratamento controle (b) (B). Adaptado de WU e LIU (2008).

Chen et al. (2018) ressaltaram que, apesar dos benefícios encontrados, o método de revestimento com quitosana empregado por Wu e Liu (2008) poderia causar impacto ambiental devido ao uso de epóxi dissolvido em acetona.

Outros trabalhos também utilizaram hidrogéis de quitosana para a obtenção de fertilizantes de eficiência aprimorada. Jamnongkan e Kaewpirom (2010) prepararam matrizes à base de polivinilálcool vinílico (PVA) e quitosana contendo solução aquosa de nitrato de amônio, dihidrogenofosfato de amônio e nitrato de potássio. A quitosana, adicionada ao PVA, pode melhorar a biodegradabilidade do material no solo. Os autores observaram que o fertilizante desenvolvido apresentou valores satisfatórios quando comparados aos hidrogéis de PVA e quitosana isolados, tanto em relação à absorção de

água quanto à retenção de água no solo. Como pode ser observado na Figura 13 A, o grau de intumescimento do hidrogel composto foi de 225% e este foi capaz de reter aproximadamente 10% de água no solo após 30 dias (Figura 13 B). Além disso, todos os hidrogéis apresentaram perfil cinético de liberação de potássio semelhantes, sendo no início, uma liberação mais rápida, seguida de uma liberação lenta após 2 a 6 dias (Figura 13 C).

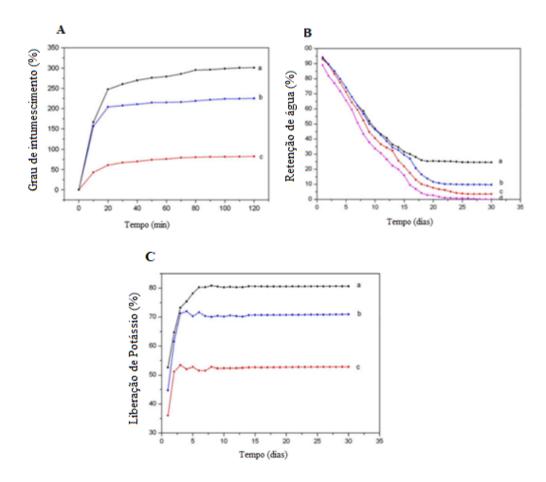


Figura 13. Grau de intumescimento de hidrogéis (A) de PVA (a), quitosana + PVA (b) e quitosana (c); Retenção de água de hidrogéis (B) de PVA (a), quitosana + PVA (b), quitosana (c) e solo sem hidrogel (d); Perfis de liberação de potássio em água a partir dos hidrogéis (C) de PVA (a), quitosana + PVA (b) e quitosana (c) (JAMNONGKAN e KAEWPIROM, 2010).

Em outro estudo, Messa et al. (2020) desenvolveram microesferas de quitosana, argila montmorilonita e nitrato de potássio reticuladas com tripolifosfato de sódio. Os autores observaram que as microesferas fertilizantes foram capazes de manter, por um período de 40 dias, maiores concentrações de potássio no solo quando comparado ao

controle, além de apresentar grau de intumescimento de aproximadamente 250%, indicando boa capacidade de absorção de água. França (2017) também realizou estudos envolvendo microesferas e microcápsulas à base de quitosana e argila montmorilonita.

Adlim et al. (2019) avaliaram os perfis de liberação de nutrientes em água de um composto de borracha natural, ureia, sulfato de magnésio, cinzas de casca de arroz e quitosana e observaram que o revestimento de quitosana tornou a liberação da ureia mais lenta comparado à fonte de referência.

Em um estudo recente, Cerri et al. (2020) desenvolveram e caracterizaram partículas fertilizantes à base de pectina e quitosana adicionadas de vinhaça de cana-deaçúcar. A vinhaça, assim como a pectina e a quitosana, são resíduos agroindustriais. A vinhaça é a água residuária mais expressiva do setor sucroenergético, sendo gerada em grandes volumes. No Brasil praticamente todo o volume de vinhaça é destinado à fertirrigação em áreas agrícolas, sobretudo as cultivadas com cana-de-açúcar próximas as usinas. O uso da vinhaça na forma de partículas fertilizantes representa uma alternativa, uma vez que as restrições para sua disposição por fertirrigação em áreas agrícolas tem aumentado pelo aprimoramento da legislação. A elaboração de partículas expande a possibilidade de uso da vinhaça em outras culturas agrícolas além da cana-deaçúcar, com distribuição e aplicação semelhante à dos fertilizantes sólidos. As partículas de pectina e vinhaça (Pec-V) apresentaram maior grau de intumescimento em solução aquosa de cloreto de cálcio (CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹) comparada as partículas de quitosana e vinhaça (Qui-V), justificado pelo maior grau de reticulação da matriz de quitosana com tripolifosfato de sódio (Figura 14).

Cerri et al. (2020) também avaliaram as capacidades de retenção de água pelas partículas em dois tipos de solo (argiloso e arenoso) com diferentes níveis de umidade inicial (20, 60 e 100% da capacidade de campo). Enquanto para o solo argiloso não houve alteração de comportamento de evaporação da água, em solos arenosos, as taxas de evaporação tenderam ser menores que o tratamento controle (solo sem partículas), indicando que as partículas podem ser eficientes para regiões com problemas de disponibilidade de água.

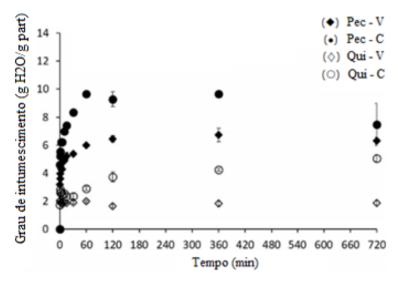


Figura 14. Grau de intumescimento de partículas de pectina e quitosana com (Pec-V e Qui-V) e sem adição de vinhaça (Pec-C e Qui-C) em solução aquosa de CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹ (CERRI et al., 2020).

Em outro trabalho, Flores-Rojas et al. (2020) produziram partículas à base quitosana e casca de laranja como matrizes de liberação controlada de nitrato de potássio. No entanto, os autores observaram que a casca de laranja não influenciou no intumescimento e na liberação do nutriente em água, contribuindo apenas como um material biodegradável ecologicamente correto.

Outro biopolímero utilizado é o biochar. O biochar é um material rico em carbono, resultante do processo de pirólise de resíduos agrícolas ou outra biomassa lignocelulósica. Devido ao baixo custo, disponibilidade e natureza orgânica, o seu uso tem sido proposto em formulações de fertilizantes de eficiência aprimorada (CHEN et al., 2018). González et al. (2015) desenvolveram novos fertilizantes encapsulados a partir da mistura de biochar impregnado com ureia, obtidos pelo método de impregnação em reator gravimétrico, com o uso de soluções poliméricas à base de alginato de sódio, etilcelulose e acetato de celulose (Figura 15). O potencial de lixiviação de nitrogênio foi avaliado em colunas de solo e os resultados demonstraram que os materiais desenvolvidos foram capazes de reduzir a taxa de liberação do nutriente. Além disso, todos os polímeros foram capazes de desacelerar o processo de hidrólise da ureia. No entanto, em experimento de cultivo com plantas de trigo, observou-se um menor rendimento nos tratamentos como os fertilizantes encapsulados, comparado às fontes convencionais.

An et al. (2020) desenvolveram fertilizantes ecológicos de liberação lenta a partir do biochar incorporado em redes de polímeros semi-interpenetrados. Os resultados indicaram que a incorporação do biochar promoveu uma satisfatória capacidade de retenção de água, um melhor desempenho de liberação lenta de nutrientes e uma melhora na degradabilidade do fertilizante em comparação aos fertilizantes não incorporados.

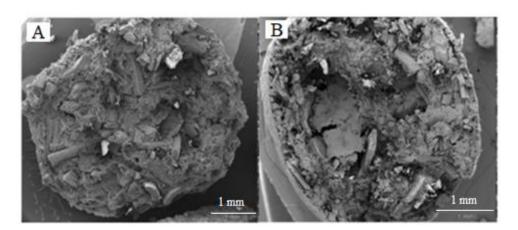


Figura 15. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para corte transversal da partícula encapsulada utilizando alginato de sódio (A) e etilcelulose (B) (GONZÁLEZ et al.,2015).

Outros autores utilizaram o biochar como material de recobrimento para os fertilizantes de eficiência aprimorada. Para recobrir grânulos de ureia, Chen et al. (2018b) produziram um copolímero de biochar com poli (álcool vinílico) (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP), enquanto Zhou et al. (2015) desenvolveram o novo fertilizante sob forma de uma membrana de poliacrilato à base do material orgânico.

Assim como quitosana e o biochar, o amido vem sendo investigado para a sua aplicação como material de recobrimento em sistemas de liberação controlada. Devido a sua natureza hidrofílica, o amido geralmente é misturado ou aplicado junto com outros polímeros, como acrilamida, de forma a melhorar o seu desempenho como recobrimento de fertilizantes (AZEEM et al., 2014). Fertilizantes nitrogenados com duplo revestimento compostos de etilcelulose, na primeira camada, e de amidos de diferentes fontes (milho, batata e mandioca) e acrilamida, na camada externa, foram desenvolvidos por Qiao et al. (2016) (Figura 16 A). Os fertilizantes com o revestimento duplo apresentaram liberação mais lenta do nitrogênio em comparação aos grânulos de ureia sem e com revestimento de etilcelulose. Além disso, foi observado que as partículas revestidas com amido de

batata e acrilamida apresentaram uma disponibilidade contínua de nutrientes por um período superior a 96 h quando aplicadas no solo (Figura 16 B), apresentando uma taxa de liberação mais lenta quando comparadas aos amidos de milho e de mandioca e às partículas com e sem revestimento de etilcelulose. Os autores relacionaram essa diferença de comportamento de liberação de nutrientes às origens botânicas dos amidos, o qual confere ao revestimento diferentes propriedades de absorção de água.

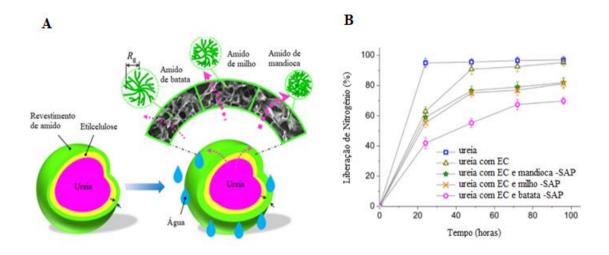


Figura 16. Representação esquemática de fertilizantes de ureia com dupla camada de revestimento com amido e etilcelulose (A); Perfil de liberação de nitrogênio em solo para partículas de ureia, ureia revestida com etilcelulose (EC) e partículas de ureia revestidas com EC e amidos de diferentes fontes com acrilamida (SAP) (B). Adaptado de QIAO et

Em outro estudo, Zhong et al. (2013) desenvolveram um fertilizante à base de amido de milho sulfonado e poli (ácido acrílico) incorporados de fontes de fósforo e potássio, incluindo rocha fosfática e hidróxido de potássio, respectivamente. Os fertilizantes apresentaram alta absorção de água (500 g g⁻¹) e taxa de liberação de fósforo em água superior comparada a rocha fosfática e da partícula revestida com amido de milho sulfonada (Figura 17). Observou-se também que as duas fontes fosfatadas, fertilizante e a partícula revestida com amido de milho sulfonada, apresentaram taxas de liberação superiores a da rocha fosfática após 24 h. Os autores justificaram que houve dissolução do fósforo insolúvel presente na rocha devido ao ambiente ácido proporcionado pelo hidrogel intumescido e concluíram que o novo produto permitiria liberar uma quantidade maior de fósforo disponível, o que levaria um aumento no aproveitamento do nutriente pelas plantas.

Polímeros modificados a partir do amido também foram sintetizados como materiais de revestimento de grânulos de ureia encapsulados com uma mistura de borracha natural e amido de mandioca modificado (RIYAJAN et al., 2012).

A celulose também é incluída nessa ampla gama de matérias-primas renováveis usadas em sistemas de liberação de fertilizantes, por apresentar boas propriedades de formação de filmes, disponibilidade e biodegradabilidade. A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra e está presente nos mais variados materiais de origem vegetal (CHEN et al. 2018).

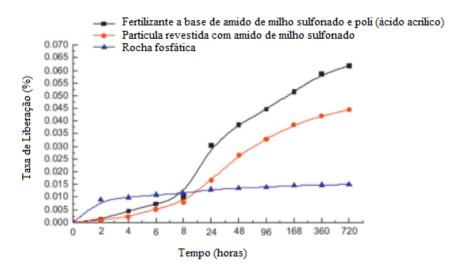


Figura 17. Taxa de liberação de fósforo em água para o fertilizante a base de amido de milho sulfonado e poli (ácido acrílico), partícula revestida com amido de milho sulfonada e rocha fosfática. Adaptado de ZHONG et al. (2013).

Em um recente estudo, Lohmousavi et al. (2020) desenvolveram um nanocomposto híbrido a partir da celulose da casca de banana para a formulação de um fertilizante de eficiência aprimorada. O fertilizante foi constituído pela união do hidrogel, formado pela mistura da celulose com poli (ácido acrílico) (PAA) e poli (álcool vinílico) (PVA), nanopartículas de hidróxido duplo em camadas (LDH) e fontes de nitrogênio e fósforo, ureia e dihidrogenofosfato de amônio, respectivamente. O hidróxido duplo em camadas trata-se de um material argiloso capaz de realizar trocas aniônicas e, portanto, quando incorporado ao hidrogel pode melhorar os atributos iônicos, a absorção de água e propriedades físicas e mecânicas dos fertilizantes. Os autores observaram que o nanocomposto se mostrou sensível ao pH quanto à absorção de água e liberação de nutrientes. Deste modo, em condições de pH entre 7 e 10, o fertilizante apresentou maior

absorção de água (200 g g⁻¹). Por outro lado, os perfis de liberação de fósforo e nitrogênio apresentaram comportamentos opostos na faixa de pH entre 2 e 7. Enquanto a taxa de liberação do fósforo tendeu a aumentar com o aumento de pH, atingindo seu máximo em pH neutro, o nitrogênio apresentou maior liberação em pH ácido com queda gradual na liberação com o aumento de pH. Além disso, o nanocomposto apresentou uma maior retenção de água por um período de 30 dias em comparação aos tratamentos e controle, sendo considerado um fertilizante promissor.

Mohammadi-Khoo et al. (2015) também sintetizaram um hidrogel à base de celulose modificada reticulada com ureia. Apesar desse fertilizante apresentar maiores taxas de retenção de água no solo em comparação ao controle, os autores observaram que a liberação de nitrogênio em água foi relativamente rápida, com 100% do nutriente sendo liberado em até 30 dias.

A lignina é uma macromolécula de polifenil propano com estruturas poliméricas amorfas aromáticas tridimensionais em rede, provenientes de processos químicos de polpação e de produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica. Assim como a celulose, a lignina é outro biopolímero natural abundante que possui participação em sistemas de liberação lenta e controlada na área agrícola (CHOWDHURY, 2014; CHEN et al. 2018). Majeed et al. (2013) obtiveram um fertilizante de liberação lenta a partir do uso de lignina, amido de tapioca modificada e ureia. Observou-se que as diferentes proporções de lignina apresentaram um efeito benéfico sobre a biodegradabilidade e a liberação de nitrogênio no solo. O aumento da porcentagem de lignina no fertilizante possibilitou a redução de perdas de massa do fertilizante em comparação ao controle e, por consequência, uma liberação mais lenta, bem como a redução do caráter hidrofílico do amido, protegendo contra a ação de micro-organismos do solo, uma vez que o amido apresenta uma alta taxa de biodegradabilidade e hidrofilicidade, que limita o seu uso direto em fertilizantes de eficiência aprimorada.

Em outro estudo, Fernández-Pérez et al. (2008) revestiram ureia com lignina e etilcelulose. Os autores perceberam que a taxa de liberação de nitrogênio em água dos fertilizantes recobertos foi inferior à da ureia não revestida. Aproximadamente 90% do nitrogênio presente nos grânulos revestidos foi liberado em 2 dias, enquanto a liberação total foi atingida em apenas 30 minutos a partir da ureia não revestida.

O alginato de sódio, polissacarídeo coloidal extraído de diversas espécies de algas pardas, é outra macromolécula com potencial de aplicação em sistemas de liberação lenta

e controlada para agricultura, geralmente associado a outros polímeros naturais ou sintéticos (CHEN et al. 2018).

Baki e Abedi-Koupai (2017) sintetizaram um fertilizante de liberação lenta com biochar e alginato de sódio associado ao ácido acrílico e a acrilamida. Os autores observaram que o aumento na concentração de acrilamida reduziu a taxa de liberação de nutrientes do fertilizante no solo. Além disso, os fertilizantes apresentaram maior retenção de água no solo em comparação ao tratamento controle e mantiveram mais de 70% de retenção de água após 20 dias.

Shen et al. (2020) desenvolveram fertilizantes de eficiência aprimorada à base de alginato de sódio, combinados ao ácido acrílico e acrilamida adicionados de nanotubos de haloisitas carregadas de ureia. Haloisitas consistem em um tipo de argila, cujas características, tais como, morfologia tubular oca, grande área específica e química, assim como sua hidrofilicidade com grupos químicos contendo alumínio e silício, permitem aplicações nas mais diversas áreas, incluindo fertilizantes. Os autores notaram que a adição da haloisita ao fertilizante melhorou a retenção de água em solo arenoso quando comparados ao controle, bem como possibilitou a redução de liberação de ureia na água e no solo.

O uso de outros tipos de argila, como a montmorilonita, combinado ao alginato de sódio para a produção de fertilizantes de eficiência aprimorada, também tem sido reportado na literatura (KENAWY et al., 2019).

Fertilizantes biodegradáveis à base de poli (hidroxibutirato) (PHB) e goma xantana para aplicação em sistemas de liberação lenta e controlada também são reportados na literatura (SOUZA, CHIAREGATO e FAEZ, 2018). Daitx et al. (2018) produziram um novo fertilizante de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) incorporado a matriz de PHB. A liberação dos nutrientes em água, medidas por condutividade, foram de 40% e 50% em um período de 30 dias para fertilizantes com proporções de PHB e NPK de 30% e 5%, respectivamente. Além disso, Daitx et al. (2020) realizaram o teste de germinação em sementes de alface com o mesmo fertilizante, obtendo taxa de germinação superior no trigésimo dia (≈250%) comparada ao PHB puro, favorecendo o crescimento de plântulas.

Nota-se que, nos últimos anos, os resíduos agroindustriais e de alimentos vêm sendo utilizados para a produção de hidrogéis, bioplásticos e biogás e como matrizes para encapsulação de fertilizantes e outros princípios ativos para uso na agricultura (JIA, LU e ZHANG, 2020). Liu et al. (2017) desenvolveram um poliuretano de base natural

utilizando um poliol à base de óleo de fritura e isocianato para obtenção de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta. Entretanto, no processo de produção, observou-se que os autores utilizaram a resina epóxi com a finalidade de melhorar as características do material encapsulante. Apesar da presença da resina no revestimento promover uma redução de 28% na porosidade e uma consequente redução na liberação de nutrientes, essa resina não é biodegradável.

Em outro estudo, Jia, Lu e Zhang (2020) sintetizaram um poliuretano a partir de resíduos de alimentos para o recobrimento de grânulos de ureia (Figura 18), porém sem o uso da resina epóxi. Os fertilizantes recobertos apresentaram liberação mais lenta do nitrogênio em água, comparados aos grânulos de ureia sem recobrimento. Observou-se que os perfis de liberação dos fertilizantes foram influenciados pelas diferentes concentrações de revestimento, ou seja, o aumento dessa concentração tornou a liberação de nitrogênio mais lenta. Assim, com uma concentração de 4% de revestimento com o novo poliuretano sob os grânulos de ureia, a taxa de liberação de nitrogênio dos tratamentos avaliado durante as primeiras 24 h foi de 19,34%, a concentração de 6% apresentou uma taxa de 1,36%, enquanto que de 8%, o valor de 1,05% foi visto. Dessa maneira, os autores constataram que as sobras de alimentos são um material com um potencial para produção de fertilizantes de eficiência aprimorada, bem como possibilitam uma nova abordagem para o uso eficiente dos resíduos.

Além disso, outro resíduo, tal como a palhada de trigo, também foi utilizado no desenvolvimento de fertilizantes revestidos, conforme demonstrado por Xie et al. (2011) e Liang et al. (2009).



Figura 18. Representação esquemática da produção de grânulos de ureia com revestimento à base de resíduos de alimentos. Adaptado de JIA, LU e ZHANG (2020).

Em consideração aos trabalhos encontrados na literatura, observou-se que a maioria dos fertilizantes de eficiência aprimorada à base de biopolímeros também apresenta vantagens em relação a retenção de água. Por outro lado, apesar de muitos autores relatarem os processos de fabricação, caracterização e liberação de nutrientes dos fertilizantes visando sua aplicação em sistemas de liberação lenta e controlada, ainda são escassos os estudos que avaliam a eficiência destes materiais em culturas agrícolas.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de biopolímeros em fertilizantes de eficiência aprimorada possibilitou alternativas aos fatores limitantes atrelados aos polímeros sintéticos, principalmente, quanto a geração de resíduos no solo e ao alto custo na produção dos fertilizantes.

O potencial de uso desses fertilizantes na agricultura é favorecido pela abundância na oferta dos biopolímeros e está relacionado à uma maneira promissora para reduzir o impacto ambiental, bem como, baratear o preço de mercado desses fertilizantes através do uso de materiais de baixo custo. Além disso, o impacto dessas tecnologias a partir do uso de resíduos, em dias atuais, é algo extremamente benéfico e útil, pois demonstra, de maneira eficaz, um novo destino para os materiais que antes seriam descartados.

Por outro lado, ainda se observa a necessidade no aprimoramento no processo produtivo desses fertilizantes com o intuito em torná-los mais simples e econômicos para incentivar a produção em larga escala, assim como, na quebra de paradigmas impostos pelo conservadorismo existente no campo por meio de estudos que reforçam o potencial e desmistificam a tecnologia para o produtor.

Há várias pesquisas a respeito do uso de biopolímeros em fertilizantes onde os autores relatam a caracterização do material e avaliam o comportamento da liberação dos nutrientes e o grau de intumescimento em meio líquido, as quais a maioria delas são realizadas fora do Brasil, onde apesar do país ser essencialmente agrícola, ainda se demonstra tímido nessa diretriz.

Entretanto, de maneira geral, nota-se que a literatura ainda carece de trabalhos que avaliem a eficiência agronômica desses fertilizantes em culturas agrícolas ou que simulem às condições do solo em avaliações de liberação de nutrientes. Essas informações tornam-se fundamentais para demonstrar o real potencial destes sistemas e viabilizar sua aplicação em áreas agrícolas.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABISOLO. Associação brasileira das indústrias de tecnologia em nutrição vegetal. **Anuário** brasileiro de tecnologia em nutrição vegetal. 2019. São Paulo, 2019.

ADLIM, M. et al. Nutrient release properties of a urea-magnesium-natural rubber composite coated with chitosan. **Environmental Technology & Innovation,** v.16, p. 100-442, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186419301075 >. Acesso em setembro de 2020.

ALCARDE, J. C. et al. Os adubos e a eficiência das adubações. 1998. 3.ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). **Boletim Técnico** n.3, 1998. 35 p. Disponível em: < http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/boletim_03.pdf >. Acesso em outubro de 2020.

ALCARDE, J.C. **Fertilizantes**. In: NOVAIS, R.F. *et al.* Fertilidade do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. Cap.XII, p.737-768.

AN, X. et al. Incorporation of biochar into semi-interpenetrating polymer networks through graft co-polymerization for the synthesis of new slow-release fertilizers, **Journal of Cleaner Production**, v. 272, 2020. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620327785>. Acesso em novembro de 2020.

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Principais indicadores do setor de fertilizantes.** 2019. Disponível em: https://anda.org.br/wp-content/uploads/2020/05/Principais_Indicadores_2019-1.pdf>. Acesso em outubro de 2020.

AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea Fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168365914001205?via%3Dihub >. Acesso em outubro de 2020.

BAKI, M. ABEDI-KOUPAI, J. Preparation and characterization of a superabsorbent slow-release fertilizer with sodium alginate and biochar. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 135, n. 10, 2017. Disponível em: < https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.45966 >. Acesso em novembro de 2020.

BRASIL, Decreto Nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004. Normas gerais sobre registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/decreto-4954-2004-com-alteracoes-do-dec-8384-2014-planalto.pdf. Acesso em setembro de 2020.

BRASIL, Instrução normativa n. 5 de 23 de fevereiro de 2007. Definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. Disponível em: < http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarText oAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229260>. Acesso em setembro de 2020.

BRASIL, Decreto Nº 8.384 de 29 de dezembro de 2014. Altera o Anexo ao Decreto no 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Decreto/D8384.htm#art2 >. Acesso em dezembro de 2020.

BRASIL, Instrução normativa n. 39 de 8 de agosto de 2018. Definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-18.pdf>. Acesso em setembro de 2020.

BRASIL, Instrução normativa n. 61 de 8 de julho de 2020. Definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes destinados à agricultura.Disponível em: < https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>. Acesso em dezembro de 2020.

BRIASSOULIS, D. et al. Review, mapping and analysis of the agricultural plastic waste generation and consolidation in Europe. **Waste Management**, v. 12, p. 1262- 1278, 2013. Disponível em: < https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X13507968 >. Acesso em novembro de 2020.

CABAREZAS, W. A. R. L.; SOUZA, M. A. Seção IV- Fertilidade do solo e nutrição de plantas. **Rev. Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p. 2331-2342, 2008. Disponível em: https://www.scielo.br/pdf/rbcs/v32n6/v32n6a12.pdf >. Acesso em novembro de 2020.

CASARIN, V.; STIPP, S. R. Manejo 4 C - Quatro medidas corretas que levam ao uso eficiente dos fertilizantes. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 142, p. 1-7, 2013. Disponível em:< https://www.nutrientesparaavida.org.br/wp-content/uploads/2016/04/MANEJO-4C-QUATRO-MEDIDAS-CORRETAS-QUE-LEVAM-AO-USO-EFICIENTE-DOS-FERTILIZANTES.pdf>. Acesso em novembro de 2020.

CEKINSKI, E. Fertilizantes fosfatados. *In*: CEKINSKI, E.; CALMANOVICI, C.E.; BICHARA, J.M.; FABIANI, M.; GIULIETTI, M.; CASTRO, M.L.M. M.; SILVEIRA, P.B.M.; PRESSINOTTI, Q.S.H.C.; GUARDANI, R. (Ed.) **Tecnologia de produção de fertilizantes**. São Paulo: IPT, 1990. p.95-129.

CERRI, B. C. et al. Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. **Waste Management**, v. 108, p.144-153, 2020. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X20302014 >. Acesso em novembro de 2020.

CHAGAS, W. F. T. et al. Productive characteristics, nutrition and agronomic efficiency of polymer-coated MAP in lettuce crops. **Rev. Ciência Agronômica,** Fortaleza, v. 46, n. 2, p. 266-276, 2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-66902015000200266&lng=en&nrm=iso. Acesso em outubro de 2020

CHEN, J. et al. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 829-839, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896971732538X>. Acesso em novembro de 2020.

CHEN, S. et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. **Science of The Total Environment**, v. 615, p.431-437, 2018b. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969717325603 >. Acesso em novembro de 2020.

CHIEN, S. H; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. *In*: CHIEN, S. H; PROCHNOW, L. I.;

CANTARELLA, H. **Advances in Agronomy**. San Diego: Academic Press, v.102, 2009, p.267-322. Disponível em: http://www.ipni.net/ipniweb/portal.nsf/0/d58a3c2deca9d7378525731e006066d5/\$FILE/Recent%20Developments%20Fertilizer%20Production.pdf Acesso em novembro de 2020.

CHOWDHURY, M. A. The controlled release of bioactive compounds from lignin and lignin-based biopolymer matrices. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.65, p. 136-147, 2014. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813014000130?via=ihub >. Acesso em novembro de 2020.

DAITX, T. S. et al. Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK Fertilizer. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 3, 2018. Disponível em:<

>.

https://onlinelibrary-wiley.ez31.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/pat.4499 Acesso em novembro de 2020.

DAITX, T. S. et al. Poly(hydroxybutyrate)-based systems behavior on the controlled release of NPK fertilizers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n.11, 2020. Disponível em: < https://onlinelibrary-wiley.ez31.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/pat.4985 >. Acesso em novembro de 2020.

FAO. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. **FAO no Brasil.** 2017. Disponível em: http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/901168/>. Acesso em setembro de 2020.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. et al. Lignin and Ethylcellulose as Polymers in Controlled Release Formulations of Urea. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 3796–3803, 2008. Disponível em: < https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.27987>. Acesso em novembro de 2020.

FIGUEIREDO, C. C. et al. Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho. **Rev. Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 43, n. 3, p. 446-452, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-66902012000300005&lng=en&nrm=iso. Acesso em outubro de 2020.

FLORES-ROJAS, A. et al. Biomaterials based on chitosan/Orange peel as a controlled release matrix for KNO3: synthesis, characterization and their performance evaluation. **Iranian Polymer Journal,** v.29, p.1007-1017, 2020. Disponível em: < https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13726-020-00858-w >. Acesso em novembro de 2020.

FRANÇA, D. Estruturas biopoliméricas fertiliberadoras obtidas pela técnica de secagem por atomização (spray drying). 2017. 108f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017. Disponível em:

102140/publico/ME9225661COR.pdf >. Acesso em novembro de 2020.

<

FU, J. et al. Classification research and types of slow controlled release fertilizers used – a review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 49, n.17, 2018. Disponível em:

https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103624.2018.1499757?journalCode=lcss
20 >. Acesso em novembro de 2020.

GONZÁLEZ, M. E. et al. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of the Total Environment,** v.505, p. 446–453, 2015. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969714014521?via%3Dihub >. Acesso em novembro de 2020.

GUELFI, D. R. et al. Monoammonium phosphate coated with polymers and magnesium for coffee plants. **Rev. Ciência e Agrotecnologia,** Lavras, v. 42, n. 3, p. 261-270, 2018. Disponível em:http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542018000300261&lng=en&nrm=iso. Acesso em outubro de 2020.

IFA. International Fertilizer Association. **Executive Summary Fertilizer Outlook 2019-2023**. 2019. Disponível em: < https://api.ifastat.org/reports/download/12620 >. Acesso em setembro de 2020.

ISHERWOOD, K. F. **O** uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente. Tradução da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). França: Paris, 2000. 63p. Disponível em: < http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/OUsodeFertilizantesMinerais.pdf>. Acesso em setembro de 2020.

JAMNONGKAN, T.; KAEWPIROM, S. Potassium Release Kinetics and Water Retention of Controlled-Release Fertilizers Based on Chitosan Hydrogels. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, p. 413–421, 2010. Disponível em: < https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10924-010-0228-6 >. Acesso em novembro de 2020.

JIA, C.; LU, P.; ZHANG, M. Preparation and characterization of environmentally friendly controlled release fertilizers coated by leftovers-based polymer. **Processes**, v. 8, n. 4, p. 417, 2020. Disponível em: < https://www.mdpi.com/2227-9717/8/4/417 >. Acesso em novembro de 2020.

KENAWY, E. et al. Sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate)/montmorillonite superabsorbent composite: Preparation, swelling investigation and its application as a slow-release fertilizer. Arabian Journal of Chemistry, v.12, n.6. 847-856, 2019. Disponível p. em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535217302071 Acesso em novembro de 2020.

LIANG, R. et al. Synthesis of wheat straw-g-poly (acrylic acid) superabsorvente composites and release of urea from it. **Carbohydrate Polymers**, v.77, n.2, p. 181-187, 2009. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486170800578X >. Acesso em novembro de 2020.

LIU, X. et al. Environmentally Friendly Slow-Release Urea Fertilizers Based on Waste Frying Oil for Sustained Nutrient Release. **ACS Sustainable Chemistry Engineering,** v. 5, n. 7, p. 6036–6045, 2017. Disponível em:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acssuschemeng.7b00882. Acesso em novembro de 2020.

LOHMOUSAVI, S. M. et al. Synthesis and characterization of a novel controlled release nitrogen-phosphorus fertilizer hybrid nanocomposite based on banana peel cellulose and layered double hydroxides nanosheets. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n.9, p. 6977-6985, 2020. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535220302501 >. Acesso em novembro de 2020.

LORENSINI, F. et al. Lixiviação e volatilização de nitrogênio em um argissolo cultivado com videira submetida à adubação nitrogenada. **Rev. Ciência Rural**, Santa Maria, v.42, n.7,

p.1173-1179, 2012. Disponível em: < https://core.ac.uk/reader/45510820 >. Acesso em novembro de 2020.

MAJEED, Z. et al. A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n .1, p. 69–95, 2015. Disponível em: < https://www.degruyter.com/view/journals/revce/31/1/article-p69.xml >. Acesso em novembro de 2020.

MESSA, L. L. et al. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. **Polymer Testing**, v.81, p.106-196, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941819310062?via%3Dihub >. Acesso em novembro 2020.

MOHAMMADI-KHOO, S. et al. Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow release. **Journal of Applied Polymer Science**, v.133, n.5, 2015. Disponível em: < https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.42935 >. Acesso em novembro de 2020.

MORGAN, K. T. et al. Release mechanisms for slow and controlled release fertilizers and strategies for their use in vegetable production. **HortTechnology**, v.19, n.1, p. 10-12, 2009. Disponível em: < https://journals.ashs.org/horttech/view/journals/horttech/19/1/article-p10.xml >. Acesso em outubro de 2020.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea:a review. **Journal Of Controllled Release**, v. 225, p. 109- 120, 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168365916300256?via%3Dihub >. Acesso em novembro de 2020.

NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.

PELÁ, A. et al. Enhanced-efficiency phosphorus fertilizer: promising technology for carrot crop. **Rev**. **Horticultura Brasileira,** Brasília, v.36, n.4, 2018. Disponível em:< https://www.scielo.br/pdf/hb/v36n4/1806-9991-hb-36-04-492.pdf>. Acesso em outubro de 2020.

PEREIRA, H. S. et al. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Rev. Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 33, n. 6, p. 1685-1694, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000600017&lng=en&nrm=iso. Acesso em outubro de 2020.

QIAO, D. et al. Preparation and characterization of slow-release Fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 146–154, 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486171630371X?via%3Dihub >. Acesso em novembro 2020.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes.** Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420p.

RIYAJAN, S. et al. Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. **Carbohydrate Polymers,** v.89, n.1, p. 251-258, 2012. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861712002159?via%3Dihub >. Acesso em novembro de 2020.

ROBERTS, T. L. The role of Fertilizer in growing the world's Food. **Better Crops with Plant Food**, v. 93, n.2, p.12-15, 2009.

RODELLA, A. A. **Requisitos de qualidade dos fertilizantes minerais.** Piracicaba: IPNI – International Plant Nutrition Institute, 2018.

ROSSA, U. B. et al. Fertilizante de liberação lenta no crescimento de mudas de *Araucaria* angustifólia e *Ocotea odorífera*. **Rev. Floresta**, Curitiba, v.41, n.3, p. 491-500, 2011.

Disponível em: < https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/24040>. Acesso em novembro de 2020.

SEMPEHO, S. I. et al. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. **Advances** in **Chemistry,** v. 2014, 16 p., 2014. Disponível em: < https://www.hindawi.com/journals/ac/2014/363071/ >. Acesso em novembro de 2020.

SERRANO, J. et al. Aplicação de fertilizantes: tecnologia, eficiência energética e ambiente. **Rev. de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 37, n. 3, p. 270-279, 2014. Disponível emhttp://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0871-018X2014000300002&lng=pt&nrm=iso. Acesso em setembro de 2020.

SHAMSHINA, J. et al. Agricultural uses of chitin polymers. **Environmental Chemistry Letters,** v.18, p. 53-60, 2019. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-019-00934-5 >. Acesso em novembro de 2020.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**. San Diego, v.71, n.5, p. 1-49, 2001. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065211301710115 >. Acesso em setembro de 2020.

SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. **Proceedings**... Frankfurt: IFA, 2005.

SHAVIV, A.; MIKKELSENM R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutriente use and minimize environmental degradation- A review. **Fertilizer Research**, Holanda, v.35, p. 1-12, 1993. Disponível em: <(PDF) Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review (researchgate.net)>. Acesso em outubro de 2020.

SHEN, Y. et al. Synthesis and characterization of double-network hydrogels based on sodium alginate and halloysite for slow release fertilizers. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 164, p. 557-565, 2020. Disponível em: <

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813020339143?via=ihub > Acesso em novembro de 2020.

SILVA, D. R. G.; LOPES, A. S. Princípios básicos para formulação e mistura de fertilizantes. Lavras: Universidade Federal de Lavras. **Boletim Técnico n. 89**, 2012. 46p. Disponível em: < http://livraria.editora.ufla.br/upload/boletim/tecnico/boletim-tecnico-89.pdf>. Acesso em setembro de 2020.

SOUZA, J. L.; CHIAREGATO, C. G.; FAEZ, R. Green composite based on PHB and Montmorillonite for KNO3 and NPK delivery system. **Journal of Polymers and the Environment**, v.26, p. 670-679, 2018. Disponível em: < https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-017-0979-4 >. Acesso em novembro de 2020.

TAVARES, M. F.; JR., C. H. **O** mercado de fertilizantes no Brasil e as influências mundiais - Estudo de Caso. Porto Alegre, RS, Brasil. 2011. Disponível em:< https://www.bh1.com.br/agronegocio/o-mercado-de-fertilizantes-no-brasil-e-as-influencias-mundiais/. Acesso em setembro de 2020.

TREINYTE, J. et al. Biodegradable Polymer Composites as coating materials for granular fertilizers. **Journal Polymer Environment,** v. 26, p. 543- 554, 2017. Disponível em: < https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-017-0973-x >. Acesso em novembro de 2020.

TRENKEL, M. E. **Slow and Controlled Release and Stabilized Fertilizers**: An option for enhancing nutriente use efficiency in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. Disponúvel em: https://www.fertilizer.org/images/Library Downloads/2010 Trenkel slow%20release%20 book.pdf >. Acesso em outubro de 2020.

VALDERRAMA, M. et al. Nitrogen fertilization in corn with urea coated with different sources of polymers.**Rev**. **Ciências Agrárias**, Londrina, v.35, n.2, p.659-670, 2014. Disponível em: < http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/13168 >. Acesso em outubro de 2020.

VALDERRAMA, M.; BUZETTI, S. **Fertilizantes de eficiência aprimorada.** Jaboticabal: Funep, 2017.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p. 240–247, 2008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861707004110?via%3Dihub >. Acesso em novembro de 2020.

XIE, L. et al. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 342-348, 2011. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894711000180 >. Acesso em novembro de 2020.

ZHONG, K. et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1367–1376, 2013. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861712010491?via%3Dihub >. Acesso em novembro 2020.

ZHOU, Z. et al. Biodegradation of a biochar-modified waterborne polyacrylate membrane coating for controlled-release Fertilizer and its effects on soil bacterial community profiles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 8672–8682, 2015. Disponível em: < https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-014-4040-z >. Acesso em novembro de 2020.