

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

**AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM
FERTILIZANTES ENCAPSULADOS**

Cibeli Lira Costa*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR(A) EM CIÊNCIAS na área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: **Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira**

*bolsista CAPES (Embrapa)

São Carlos – SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Cibeli Lira Costa, realizada em 11/11/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira (EMBRAPA)

Prof. Dr. Alberto Carlos de Campos Bernardi (EMBRAPA)

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (UNESP)

Prof. Dr. Adriel Bortolin (Fertgel)

Profa. Dra. Silmara Rossana Bianchi (EMBRAPA)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico o esforço, a resiliência, a aprendizagem e cada momento de glória deste trabalho aos meus pais, que sempre dedicam suas vidas aos três filhos únicos.

“O Senhor vive! Bendita seja a minha rocha! Exaltado seja Deus, a minha rocha que me salva!”

2 Samuel 22:47

“Alguns dos melhores momentos da vida a gente experimenta de olhos fechados, tudo o que acontece dá para imaginar... Tudo o que se imagina, pode acontecer!”

Cecília Meireles

AGRADECIMENTOS

A minha fé foi minha guia e não me deixou desistir; agradeço a Deus todos os dias por me amparar, consolar e motivar a cada dia mais; agradeço à Maria por se fazer luz e vida em meu corpo.

Agradeço profundamente e intensamente aos meus pais, Paulo e Gorete, que foram minha base, exemplo e apoio, sempre; são meus verdadeiros heróis, meus dois corações que batem fora de mim.

Agradeço aos meus irmãos, Adriano e Danilo, pelo apoio e tantos favores prestados, pelas experiências e momentos compartilhados; e ao meu sobrinho Arthur por alegrar minha família e meu eterno lar com sua existência.

Ao Rafael, meu namorado, amigo e maior incentivador, obrigada pelo apoio, carinho, paciência e amor.

Agradeço à minha família pelos mimos de sempre e pela torcida, em especial minhas tias e primas pela alegria, carinho e disponibilidade.

À minha prima e madrinha Nize, muito obrigada por cada conversa, cada foto e cada vídeo, você e sua família estarão sempre em meu coração.

Aos amigos, em especial Nayara Thátilla, Priscilla Ramos, Milena Martins, Hítala, Marília, Nathaly, Anna Camilla, Márcio Hermany, Vanessinha, cada um à sua época, mas que são meu amparo e estímulo nesta árdua caminhada.

Agradeço aos amigos que São Carlos me permitiu, não teria sido especial sem vocês! Vitor e Maxsuelen, que agora já formam uma família, muito obrigada pela atenção e acolhimento, serei eternamente grata. À companheira de aventura, Erika Thalyta, pelos anos de amizade e estímulo para continuarmos na caminhada, obrigada pela parceria.

Trago com muito carinho a amizade de alguns colegas e professores da UFPI que ainda colaboram de alguma forma para minha formação, muito obrigada por tudo que fizeram para meu crescimento profissional.

Agradeço aos amigos que me receberam em São Carlos, em especial a Naiza, a Gabi e o Écyo, meus sinceros agradecimentos pelo acolhimento e cuidados.

À minha orientadora, Ana Rita, a quem muito admiro pela competência, sabedoria e serenidade; obrigada pelo acolhimento, pela presença materna, pela compreensão em muitos momentos, pela oportunidade e confiança.

À Embrapa Pecuária Sudeste pela estrutura disponível para a realização do meu trabalho e aos funcionários desta, que não medem esforços em sempre ajudar, em especial, ao Dr. Alberto Bernardi que me orientou, acompanhou e aconselhou em toda a parte agrônômica desse trabalho e ao Sr. Emar (Mineiro) que tanto me ajudou e aconselhou nos experimentos em casa de vegetação.

Ao Adriel e Prof. Amauri Menegário pelas sugestões e colaborações neste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de realizar o doutorado com tamanho rendimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida (CAPES – Embrapa).

Finalmente, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica e principalmente para a realização deste trabalho.

Sou grata!

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Absorção atômica

AAPFCO – *Association of American Plant Food Control Officials*

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos

CG – Cromatografia Gasosa

CTC – Capacidade de troca catiônica

DGT – Técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (Diffusive Gradients in Thin-Films).

EDX –Energia Dispersiva de raios X

FIA – Análise por injeção em fluxo (Flow Injection Analysis)

HPLC – Cromatografia líquida de alto desempenho (High Performance Liquid Chromatography)

IC – Cromatógrafo Iônico

ICP MS – Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry)

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

MAP – fosfato monoamônico

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MBAAm – metil bis-acrilamida

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (Microwave Inductively Plasma Optical Spectrometry)

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

PFA – Polifluoralcoxi

TEMED – N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina

TLC – Cromatografia em camada delgada (Thin-Layer Chromatography)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração e recuperação dos elementos analisados com os dispositivos DGT® nos respectivos comprimentos de onda.	26
Tabela 2: Fatores de eluição obtidos a partir das soluções ácidas para eluição dos discos de ligação em diferentes concentrações.	32
Tabela 3: Nomenclatura e composição dos tratamentos.	48
Tabela 4: Somatório de massa seca (em gramas) produzido nos plantios de azevém e braquiária*.	55
Tabela 5: Valores de extração de fósforo para os quatro cortes do plantio de azevém*.	56
Tabela 6: Valores de extração de fósforo para os quatro cortes do plantio de braquiária*.	57
Tabela 7: Eficiência de uso (EU_P), eficiência de recuperação (ER_P) e eficiência fisiológica (EF_P) e para o plantio de azevém nas diferentes fontes de tratamentos*.	59
Tabela 8: Eficiência de uso (EU_P), eficiência de recuperação (ER_P) e eficiência fisiológica (EF_P) para o plantio de braquiária nas diferentes fontes de tratamentos com fertilizante*.	60
Tabela 9: Características químicas do solo nos diferentes revestimentos (médias).	64
Tabela 10: Características químicas do solo nos diferentes revestimentos (médias).	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da disponibilidade de fósforo no solo com o impacto do pH (Fonte: Lopes, 1998)	4
Figura 2: Efeito do pH nas proporções de íons ortofosfato na solução do solo (imagem adaptada de Lindsay, 2001).	5
Figura 3: Representação gráfica do gradiente de concentração através do dispositivo DGT no estado estacionário (ZHANG & DAVISON, 1995).	10
Figura 4: (a) DGT® montado; (b) representação esquemática do DGT® (ZHANG et al., 1998b).	11
Figura 5: Representação da adequação dos géis para o estudo de Kreuzeder e colaboradores (2013).	14
Figura 6: Representação gráfica do equipamento MIP OES.	15
Figura 7: Discos de hidrogel de ligação à base de ferridrita (imagem de autoria própria).	27
Figura 8: Hidrogel de ligação à base de acrilamida, agarose e resina Amberlite (a) em discos e (b) ainda na placa de secagem, recém preparado (imagem de autoria própria).	28
Figura 9: Massa de P ligado ao disco de gel de ligação com o aumento da concentração da solução.	30
Figura 10: Massa de P ligado aos géis de ligação (sintetizado e DGT®) com o aumento da concentração da solução.	31
Figura 11: Massa de P ligada aos discos de gel de ligação sintetizado com o aumento do tempo.	33
Figura 12: Mecanismos de liberação de nutrientes através do revestimento polimérico quando em contato com umidade. Fonte: imagem adaptada de Fertahi (2021).	39
Figura 13: Disposição do experimento em casa de vegetação.	46
Figura 14: Vasos com o plantio de azevém (<i>Lolium perenne</i>).	47
Figura 15: Vasos com plantio de braquiária (<i>Urochloa brizantha</i> cv. Piatã).	48
Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura transversal (MEV) de grânulos de MAP (a) não revestidos e (b-e) revestidos a 2, 4, 6 e 8% em peso, respectivamente. O fertilizante MAP e a camada de poliuretano são destacados em azul e verde, respectivamente.	52

Figura 17: Matéria seca (em gramas) dos quatro cortes do plantio de azevém.....	53
Figura 18: Matéria seca (em gramas) dos quatro cortes do plantio de braquiária.....	54
Figura 19: Somatório da concentração de P (em mg g^{-1}) nos dois plantios do experimento.....	61
Figura 20: Nitrogênio acumulado (em mg vaso^{-1}) em cada tratamento durante 270 dias de experimento.....	62

RESUMO

AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM FERTILIZANTES ENCAPSULADOS. A difusão por gradiente de concentração foi empregada como técnica de amostragem passiva para mimetizar a adsorção físico-química de P pelas raízes das plantas. Para tanto foi sintetizado gel de ligação a partir de agarose, poli(acrilamida) e resina aniônica. Os testes de validação do gel de ligação sintetizado mostraram homogeneidade e resistência ao manuseio, capacidade de ligação linear para até 50 mg P L^{-1} com o emprego de soluções ácidas para eluição, fator de eluição próximo de 1,0 e custos equivalentes a 2% do valor do gel de ligação que emprega ferridrita em sistemas comerciais de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT[®]). Método convencional de difusão para avaliação de fertilizantes, com planta como indicador foi utilizado em experimento em casa de vegetação. Foram obtidas amostras de fertilizante (fosfato monoamônio, MAP) revestidas com resina de poliuretano de 2 a 8% em massa, que apresentaram boa adesão à superfície dos grânulos sintetizados. A velocidade de liberação foi avaliada em plantio de azevém (*Lolium perenne*) seguido do plantio de braquiária (*Urochloa brizantha* cv. Piatã) como extratores do P e N disponíveis. Foram obtidos perfis de absorção de nutrientes característicos de liberação lenta com adição de MAP revestido com resina de poliuretano a 8,0% em massa e perfis contrários, com liberação mais rápida e instantânea, para as plantas com adição de MAP sem revestimento e com revestimentos da mesma resina, mas com menores espessuras e menor qualidade de recobrimento superficial dos grânulos. Vale destacar que para os plantios estudados, uma mistura de fertilizantes MAP com revestimentos em 0 (sem revestimento) e 8% em partes iguais de P suprimiram a necessidade nutricional das plantas, sendo observados crescimento e produtividade em matéria seca equilibrados durante todo o experimento.

ABSTRACT

AVAILABILITY OF PHOSPHORUS IN ENCAPSULATED FERTILIZERS. The concentration of gradient diffusion was used as a passive sampling technique to mimic the physicochemical adsorption of P by plant roots. For this purpose, a binding gel was synthesized from agarose, polyacrylamide, and anionic resin. The validation tests of the synthesized binding gel showed homogeneity and resistance to handling, linear binding capacity, up to 50 mg P L⁻¹ eluted with acidic solutions, elution factor close to 1.0, and costs equivalent to 2% of the commercial binding gel that employs ferrihydrite in commercial diffusive gradient in thin films (DGT®). The fertilizer was evaluated by a greenhouse experiment using the conventional diffusion method with a plant as an indicator. Samples of fertilizer (monoammonium phosphate, MAP) coated with polyurethane resin from 2 up to 8% by mass were obtained and presented good adhesion to the surface of the synthesized granules. The release rate was assessed by planting ryegrass (*Lolium perenne*) followed by palisade grass (*Urochloa brizantha* cv. Piatã) as extractors of available P. Characteristic slow release nutrient absorption profiles were obtained with the addition of MAP coated with polyurethane resin at 8.0% by weight, and opposite profiles, with faster and prompt release for plants, with the addition of uncoated MAP and with coatings from same resin, but with smaller thickness and lower quality of surface coating of the granules. It is noteworthy that for the studied cultures, a mixture of MAP fertilizers with coatings at 0 (without coating) and 8% in equal parts of P met the nutritional needs of the plants, with balanced growth and dry matter yield being observed throughout the experiment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo Geral	2
1.1.2 Objetivos Específicos	2
2. CAPÍTULO I – Síntese de hidrogel de ligação para técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração	3
2.1. Introdução	3
2.1.1. Fósforo no solo.....	3
2.1.2. Absorção de P pelas plantas.....	6
2.1.3. Difusão em filmes finos por gradiente de concentração.....	8
2.1.4. Avaliação de P com a técnica DGT.....	12
2.1.5. Motivação do trabalho	16
2.2. Procedimento Experimental	17
2.2.1. Amostras	17
2.2.2. Reagentes e soluções.....	17
2.2.3. Equipamentos e acessórios	18
2.2.4. Testes iniciais.....	19
2.2.4.1. Preparação dos géis.....	19
2.2.4.2. Montagem e aplicação dos dispositivos DGT®	20
2.2.5. Adaptação de reagentes	20
2.2.5.1. Ferridrita	21
2.2.5.2. Substituição do persulfato de sódio	22
2.2.5.3. Introdução da agarose	22
2.2.5.4. Resina Amberlite	23
2.2.6. Limites de detecção e quantificação para P do método	23
2.2.7. Capacidade de acumulação de P	23
2.2.8. Comparação da eficiência de acumulação de P	24
2.2.9. Eficiência de eluição.....	24
2.2.10. Cinética de ligação	25
2.3. Resultados e Discussão.....	25
2.3.1. Testes iniciais.....	25

2.3.2. Opção de reagentes.....	26
2.3.2.1. Ferridrita	26
2.3.2.2. Resina Amberlite	27
2.3.3. Limites de detecção e quantificação para P	28
2.3.4. Capacidade de acumulação de P	29
2.3.5. Comparação da eficiência de acumulação de P	30
2.3.6. Eficiência de eluição.....	31
2.3.7. Cinética de ligação	32
2.3.8. Comparação de valores	34
2.4. Conclusão	34
3. CAPÍTULO II – Avaliação da liberação de fosfato monoamônico através de revestimento polimérico aplicado em forrageiras	35
3.1. Introdução	35
3.1.1. Fertilizantes e meio ambiente	35
3.1.2. Fertilizantes de liberação lenta e de liberação controlada.....	36
3.1.3. Mecanismos de liberação tardia.....	39
3.1.4. Parâmetros de revestimento	40
3.1.5. Métodos de detecção e caracterização de espécies de P	41
3.1.6. Motivação do trabalho	42
3.2. Procedimento Experimental	43
3.2.1. Amostras	43
3.2.2. Reagentes e soluções.....	43
3.2.3. Equipamentos e acessórios	44
3.2.4. Encapsulamento e caracterização	45
3.2.5. Estudo em casa de vegetação	46
3.2.6. Avaliação da parte aérea das plantas	49
3.2.6.1. Determinação da matéria seca	49
3.2.6.2. Digestão da parte aérea das plantas	49
3.2.6.3. Determinação de fósforo	49
3.2.6.4. Avaliação das produtividades agrônomicas.....	50
3.2.6.5. Determinação de nitrogênio.....	51
3.2.6.6. Análise do solo após o plantio	51
3.2.6.7. Análise estatística dos resultados.....	51
3.3. Resultados e Discussão.....	51
3.3.1. Caracterização da amostra de fertilizante	51

3.3.2. Aplicação em casa de vegetação.....	53
3.3.2.1. Determinação da matéria seca.....	53
3.3.2.2. Digestão da parte aérea das plantas.....	56
3.3.2.3. Determinação de fósforo.....	56
3.3.2.4. Cálculos agronômicos.....	58
3.3.2.5. Determinação de nitrogênio.....	62
3.3.2.6. Análise do solo após o plantio.....	63
3.4. Conclusão.....	65
4. CONCLUSÕES GERAIS.....	66
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos principais nutrientes presentes nos fertilizantes e a quantificação de sua disponibilidade em solos tropicais continua a ser um desafio científico. Muitos solos são deficientes em P e requerem adição de grande quantidade de fertilizante para obtenção de rendimentos aceitáveis economicamente nas culturas. Por outro lado, o excesso de fertilizante acarreta prejuízo e danos ambientais consideráveis, razão pela qual, visando minimizar esse desperdício, foram propostos os fertilizantes de liberação controlada. No entanto, para orientar os agricultores em suas estratégias de fertilização é necessária a realização de experimentos que sejam capazes de identificar tanto o teor disponível quanto a cinética de liberação do P presente nos fertilizantes. Desta forma, com o objetivo de mimetizar a capacidade de liberação dos fertilizantes fosfatados, foi sintetizado gel de ligação, que é uma parte componente do dispositivo tido como referência neste trabalho, para ligar-se ao P, e para ser inserido em dispositivo que, inserido no solo, indicará a cinética de liberação do nutriente para ser utilizado pelas culturas. Em outra atividade desenvolvida nesta tese, a fração dos nutrientes adicionados ao solo na forma de fertilizantes encapsulados realmente absorvida pelas plantas foi avaliada em experimento realizado em casa de vegetação.

A tese foi dividida em dois capítulos para melhor organização e apresentação do trabalho desenvolvido. No Capítulo I é apresentada a síntese do hidrogel de ligação para ser utilizado com filme difusor por gradiente de concentração, similar à técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração, DGT®, produto patenteado e comercializado pela empresa DGT® Research Ltda (www.dgtresearch.com).

No Capítulo II é apresentado um experimento em casa de vegetação com aplicação de fertilizante fosfato monoamônico (MAP) sintetizado com revestimento de resina de poliuretano com diferentes porcentagens de P encapsulado. Realizado em dois cultivos consecutivos, e utilizando as plantas como extratores dos nutrientes provenientes dos fertilizantes adicionados ao solo. Foi avaliada a produtividade considerando a matéria seca produzida e a absorção de P e N pelas plantas em quatro cortes de cada plantio.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a disponibilidade de fósforo proveniente de fertilizantes encapsulados utilizando técnicas de difusão.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar um hidrogel que apresente eficiência de ligação para fósforo.
- ❖ Avaliar o hidrogel sintetizado como método analítico de difusão para aplicação em experimentos de liberação de P proveniente de fertilizantes de liberação lenta.
- ❖ Avaliar a liberação de P e N provenientes de fertilizantes encapsulados aplicados ao cultivo de plantas em solo tropical.
- ❖ Comparar a eficiência agrônômica da disponibilidade de P e N de fertilizantes com revestimento polimérico em diferentes espessuras, na aplicação em plantios de forrageiras.

2. CAPÍTULO I – Síntese de hidrogel de ligação para técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração

2.1. Introdução

2.1.1. Fósforo no solo

O fósforo (P) é um elemento essencial para a vida e está presente em todos os ecossistemas. Em quantidade, o P biodisponível presente no solo é bastante variável e depende das reações que envolvem cada sistema, alterando e influenciando o equilíbrio entre o P sorvido na fase sólida e o P em solução na fase líquida do solo (HORTA; TORRENT, 2010).

O P é um nutriente importante para as plantas, necessário em grandes quantidades, por isso chamado de macronutriente, e sua baixa eficiência inicial (entre 5 e 25%) de utilização a partir de fertilizantes fosfatados pelas culturas é atribuída à alta capacidade de imobilização no solo na maioria das áreas de cultivo (ZHANG et al., 2013). Isso o torna um nutriente limitante para a produção agrícola, pois apesar de alguns cultivos contarem com a adição de fertilizantes, como superfosfatos e fosfato monoamônico (MAP), a mobilidade e consequente disponibilidade para a planta do P presente nos fertilizantes pode ser significativamente reduzida por adsorção e várias reações de precipitação no solo (ARIAS et al., 2021; COLEMAN; THORUP; JACKSON, 1960).

No sistema solo-solução-planta o P é normalmente descrito com base em três termos: P não lábil, P lábil e P em solução (do solo). O termo lábil é o P do solo que está disponível para absorção pelas plantas durante um período de tempo relativamente curto, no entanto, deve primeiro ser liberado para solução e só então a raiz da planta consegue absorvê-lo. Ainda, esse P lábil consiste no fósforo retido pelo solo por meio de vários mecanismos por estar em equilíbrio com o P não lábil, que por sua vez é quem fornece o P lábil, que também por equilíbrio, fornece o P em solução (PENN; CAMBERATO, 2019). Essa dinâmica é representada como: P não lábil ↔ P lábil ↔ P em solução

O equilíbrio é mantido por uma série de reações de sorção de P dentro da complexidade do sistema natural de um solo e a dinâmica entre as formas que o P se encontra, influenciado pelo pH, concentração de P em solução e na capacidade de

reabastecê-lo, o que influencia a disponibilidade de P para as plantas. Isso remete ao entendimento clássico da disponibilidade máxima de P no solo perto de pH 6,5, conforme demonstrado na figura a seguir (LOPES, 1998).

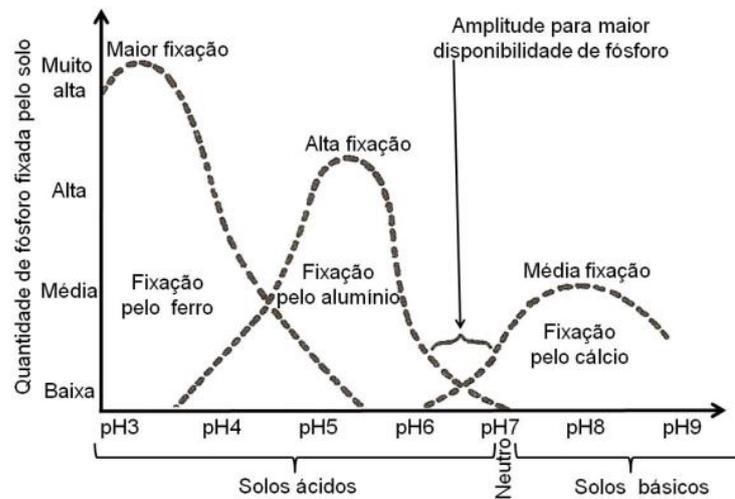


Figura 1: Representação da disponibilidade de fósforo no solo com o impacto do pH (Fonte: Lopes, 1998) .

Como mostrado na Fig. 1, existem dois intervalos principais de solubilidade máxima de P, nas faixas de pH próximas de 4,5 e 6,5, onde ocorre a menor fixação de P pelos minerais Ca, Al e Fe.

Outro destaque importante a ser feito com relação à influência do pH é a proporção de íons ortofosfato na solução do solo. Considera-se que a forma de P absorvida preferencialmente pelas plantas é o ortofosfato (H_2PO_4^-), relacionando-se tal preferência com a quantidade majoritária dessa forma de P no solo enquanto o pH da solução do solo é ácido (pH entre 5 e 7).

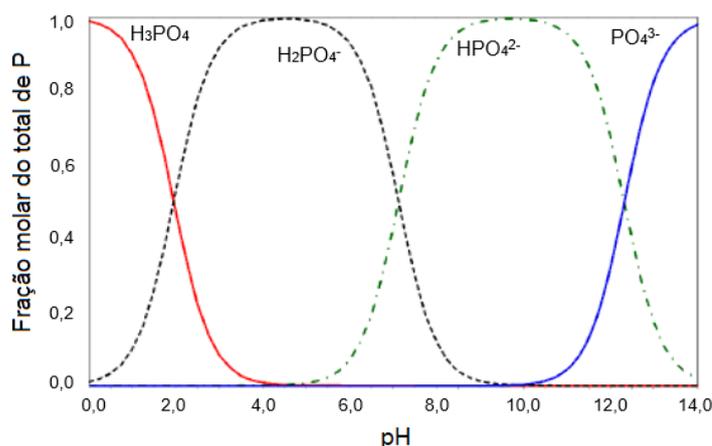


Figura 2: Efeito do pH nas proporções de íons ortofosfato na solução do solo (imagem adaptada de Lindsay, 2001).

As espécies de fosfato são características de faixas distintas de pH, e nem todas são comuns na faixa normal de variação do pH de solos e sedimentos de regiões tropicais. O ácido não dissociado (H_3PO_4) só predomina em meios muito ácidos ($pH < 2,15$), à proporção que o ânion trivalente (PO_4^{3-}) só aparece em valores de pH muito altos (predomínio em $pH > 12,3$). As espécies mono e divalentes são predominantes nos ambientes naturais, com valores de pH intermediários (fora dos extremos). Vale ressaltar que os valores de pH que limitam as espécies correspondem aos respectivos pK 's das reações de dissociação do ácido ortofosfórico; dessa forma, a espécie monovalente ($H_2PO_4^-$) deve ser a mais abundante na solução de solos e sedimentos de regiões tropicais, a maioria ácidos (MELO; ALLEONI, 2009).

Ainda quanto às formas de P, é importante a compreensão do P, ou ciclo biogeoquímico deste elemento, para o gerenciamento das cargas para o meio ambiente e análise das várias formas de P. O conjunto mais amplo e complexo de espécies de P, dentre os nutrientes em ambientes aquáticos e sólidos torna a determinação quantitativa e a caracterização de P mais desafiadora, assim como a compreensão, acompanhamento e até a reprodução da dinâmica de todo esse conjunto complexo das formas de P (ALAM et al., 2021).

Ao tratar da compreensão da dinâmica e análise de P, depara-se com a dificuldade na avaliação precisa da disponibilidade de nutrientes no solo, isso por causa das numerosas formas de P presentes no solo, sendo dessa forma, improvável que um único extrator (nos métodos de extração química) apresente um bom

desempenho em todos os tipos de solo (MASON et al., 2005). Um outro fator bastante limitante nos métodos de extração química para esta finalidade é a maneira como ocorre a reposição do P disponível para as plantas (P em solução), pois esta reposição é proveniente da dinâmica do P no solo entre as formas de P lábil e em solução.

Além da reposição de P no solo proveniente de sua labilidade, também vale ressaltar a baixa capacidade de movimentação de P no solo, se comparado a outros nutrientes como o N e K, pois é altamente dependente da umidade do solo (ajustando a solução do solo), da aeração, da compactação, da presença de outros nutrientes como o nitrogênio, que facilita a absorção de fósforo, da composição física do solo (quantidade e tipo de argila), da temperatura e do pH. E todos esses fatores resultam no processo lento e de pouca amplitude que é a difusão (LOPES, 1998).

2.1.2. Absorção de P pelas plantas

Já é conhecida a importância do P nos ciclos bioquímicos, além de ser relevante na resposta às aplicações de N e K para o crescimento das plantas quando aplicado em quantidades adequadas. Uma adição apropriada de P melhora a biofixação de N e a manutenção da matéria orgânica do solo, cuja presença aumenta a capacidade de retenção de água e facilita a movimentação de nutrientes até as raízes das plantas. O P é essencial para tecidos jovens, promovendo o crescimento radicular, floração, frutificação e formação de sementes (SMIL, 1999). Por outro lado, as deficiências de P são caracterizadas pelo retardo no crescimento em geral, mas não apresentam sinais específicos assim como acontece com outros nutrientes (SMIL, 2000).

Os nutrientes da planta no solo podem alcançar uma raiz em crescimento através de três mecanismos principais: a interceptação da raiz em crescimento (extensão da raiz), fluxo de massa e difusão (BARBER; WALKER; VASEY, 1963).

A movimentação do fósforo disponível (P na solução do solo) até alcançar a raiz das plantas se dá por meio da difusão. Após a absorção desse P disponível ocorre a diminuição da concentração na superfície radicular. Conseqüentemente, um gradiente de concentração é estabelecido e a difusão é promovida (BARBER; WALKER; VASEY, 1963; ZHANG et al., 2013).

A difusão do P no solo é um processo lento e a taxa relativamente maior que a taxa de difusão de P na água. Isso dificulta a absorção do nutriente pelas plantas no solo, além de, como citado anteriormente, ser um elemento que conta com variações entre suas formas e alta taxa de fixação (sorção) no solo.

A dinâmica em questão do P no solo remete à prática da adição de formulações nutricionais para maior aproveitamento das plantas; e juntamente com a ideia de melhoria do aproveitamento nutricional das plantas são realizadas adições de fertilizantes convencionais, os quais são utilizados em grandes quantidades na fase inicial das plantas. Porém, pequena parcela do P aplicado ao solo é absorvido pelas plantas, sendo a fertilização a principal causa da mobilização global desse nutriente no solo (SMIL, 2000).

Uma forma de conter toda essa perda pela mobilização de P no solo, causando danos ambientais e ainda perdas de investimento pelos agricultores é entender a real dinâmica do elemento no solo para que a fertilização seja a mais efetiva para as culturas, com o emprego de fórmula fertilizante mais adequada, além da quantificação do fluxo de P para que a fertilização seja realizada de forma mais efetiva. Desta forma, torna-se evidente a importância de técnicas analíticas para a especificação e medições precisas de P e suas espécies (ALAM et al., 2021).

Os métodos tradicionais de extração utilizados para estimar P disponível, como Olsen, Colwell, Bray-1 e Mehlich-3, também extraem, em alguns casos, formas não lábeis e estáveis de P (BERTRAND et al., 2003; SIX; SMOLDERS; MERCKX, 2012). Deste forma, é interessante a disponibilização de procedimentos de extração e determinação do P disponível para plantas, como exemplo o método de resina de troca aniônica, que tenta mimetizar a absorção físico-química de P pelas raízes das plantas, fornecendo uma contínua remoção do fosfato livre (MASON et al., 2010; SIX; SMOLDERS; MERCKX, 2012).

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) baseia-se na teoria da difusão e traça fluxos metálicos da fase sólida à solução em sedimentos e solos (ZHANG et al., 1998; ZHANG & DAVISON, 1995). Nos solos, o DGT mede o fluxo semelhante ao fluxo da solução do solo para a planta, mimetizando o processo, como um substituto direto para as frações biodisponíveis (ZHANG et al., 1998) e os resultados podem ser interpretados para fornecer uma

medida *in situ* da taxa constante de transferência da fase sólida para a solução (HARPER et al., 1998).

2.1.3. Difusão em filmes finos por gradiente de concentração

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) foi proposta em 1994 baseando-se em um dispositivo simples que acumula solutos em um agente de ligação após a passagem através de um hidrogel que atua como uma camada de difusão bem definida (DAVISON; ZHANG, 1994), estabelecendo um gradiente de concentração estável da solução para o agente de ligação.

Inicialmente, a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração foi desenvolvida para medir espécies lábeis quantitativamente *in situ* em sistemas aquáticos. Para que, durante seu tempo de permanência no ambiente selecionado para a realização do experimento, chamado tempo de implantação, os íons metálicos se acumulem continuamente, proporcionalmente à sua concentração em massa, no dispositivo DGT. A quantidade total de íons metálicos acumulados em um determinado tempo é medida após a retirada do dispositivo e o valor recuperado utilizado para calcular a concentração de espécies lábeis presentes na solução em massa durante sua implantação *in situ* (ZHANG; DAVISON, 1995).

Para a aplicação do dispositivo DGT são utilizadas uma camada de hidrogel de poliacrilamida de espessura conhecida apoiada em uma outra camada de resina de permuta iônica. As camadas de hidrogel são utilizadas para que o transporte de íons metálicos até a resina seja unicamente por difusão molecular (Figura 3).

A concentração em solução é calculada usando a primeira lei de difusão de Fick e a massa medida de solutos acumulados no agente de ligação após um tempo de implantação conhecido. O agente de ligação é parte integrante da camada de ligação, uma membrana de gel permeável aos íons (soluto), para que os íons sejam absorvidos por essa camada (de espessura Δg) e liguem-se ao agente de ligação. A camada de gel de ligação é separada da solução por uma camada difusiva (de espessura δ), que também é composta por hidrogel permeável aos íons, mas sem agente ligante, pois sua função é o transporte de íons por difusão molecular.

Após as camadas de hidrogel ainda é posicionada com uma membrana de proteção e, entre estas (três) camadas que compõem o dispositivo e a solução

ambiente, onde é colocado o dispositivo para a realização do experimento, existe um limite difusivo (DBL), de espessura δ , onde o transporte de íons é unicamente por difusão molecular e, nessa região é onde dar-se-á a manutenção do gradiente de concentração, como mostra a Fig. 3.

Se δ for insignificante comparado com Δg , o fluxo (F) de espécies difundidas através da camada difusiva para a camada de gel de ligação pode ser expresso pela equação 1.

$$F = D (C - C') \Delta g^{-1} \quad (\text{equação 1})$$

onde D é o coeficiente de difusão efetivo dos íons no gel, C é a concentração desses íons na solução e C' sua concentração na interface entre o gel difusivo e a camada de ligação. Quando os íons são eficientemente ligados pelo agente ligante, C' é efetivamente zero. Portanto, a equação 1 poderá ser simplificada e reorganizada para:

$$C = F \Delta g D^{-1} \quad (\text{equação 2})$$

De acordo com a definição de fluxo, $F = M / At$, onde M é a massa de íons difundidos através de uma área conhecida (A). Após um determinado tempo (t), a concentração na solução pode ser calculada usando a equação 3:

$$C = M \Delta g (D A t)^{-1} \quad (\text{equação 3})$$

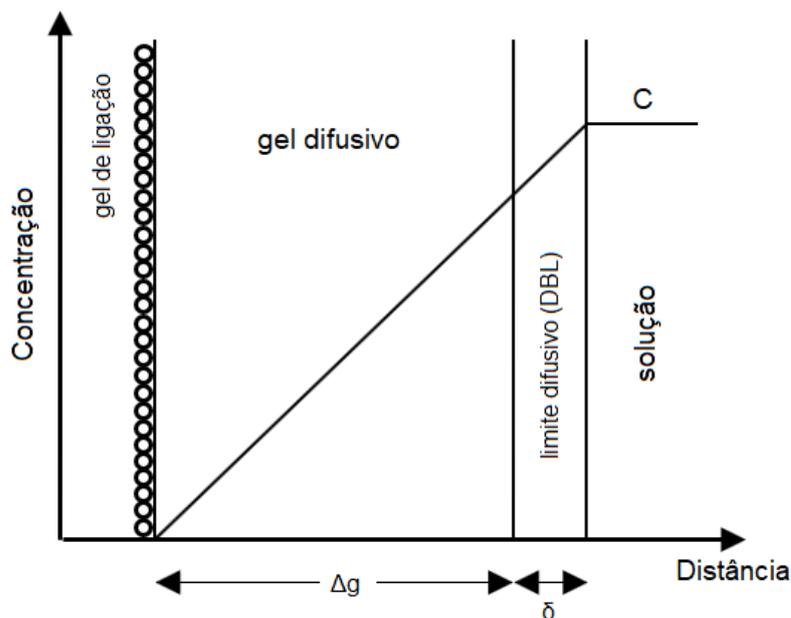


Figura 3: Representação gráfica do gradiente de concentração através do dispositivo DGT no estado estacionário (ZHANG & DAVISON, 1995).

A massa de íons pode ser obtida por eluição da camada do gel de ligação usando um volume conhecido de ácido ($V_{\text{ácido}}$). A concentração do soluto na solução ácida, C_e , medida permite calcular a massa de íons acumulados na camada de ligação (equação 4).

$$M = C_e (V_{\text{gel}} + V_{\text{ácido}}) f_e^{-1} \quad (\text{equação 4})$$

O fator de eluição, f_e , é calculado pela razão entre a massa de íons na solução de eluição final e a massa de íons retida no disco de gel quando implantado o dispositivo em solução de concentração conhecida, que representa a massa de íons eluída do disco de gel para a solução utilizada:

$$f_e = M_e M_r^{-1} \quad (\text{equação 5})$$

Os hidrogéis em forma de membranas citados neste trabalho podem ser preparados a partir de soluções, as quais seguem procedimentos pré-estabelecidos pela DGT[®] em manual e publicado em trabalhos anteriores (DAVISON & ZHANG, 1994; ZHANG et al., 1998; ZHANG & DAVISON, 1995), contando com reticulante

patenteado à base de agarose e dispositivo com suporte, pistão e tampa, todos em material plástico.

Agente de ligação é o reagente utilizado na síntese do hidrogel de ligação para que esta camada cumpra com sua funcionalidade em ligar-se ao soluto em foco no trabalho, neste caso, seria um reagente capaz de formar ligação com o P, e a preparação do hidrogel de ligação pode variar de acordo com o agente de ligação; podendo ser adquiridos todos os componentes do dispositivo DGT® prontos para serem montados, ou ainda, adquiridos os dispositivos já montados, prontos para uso, como mostra a Fig. 4a.

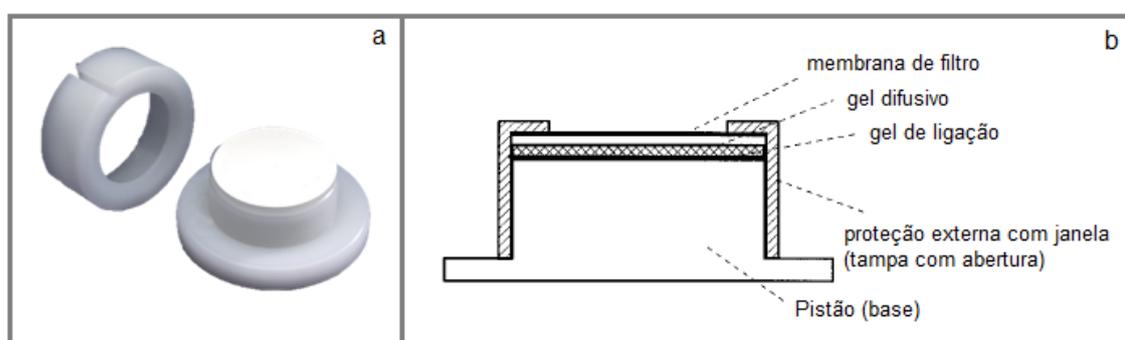


Figura 4: (a) DGT® montado; (b) representação esquemática do DGT® (ZHANG et al., 1998b).

A montagem dos dispositivos DGT®, quando adquiridos os componentes separadamente ou previamente preparados, segue a ordem mostrada na Fig. 4b. Uma base de plástico (cilindro de apoio) semelhante a um pistão é utilizada para acomodar os géis e garantir que a única superfície em contato com a solução seja a do gel difusor. Sobre a base é colocado um disco de gel de ligação que irá acumular os íons (soluto); logo após é colocado um disco de gel de difusão, normalmente mais espesso do que o gel de ligação; e no topo dos géis é colocada uma membrana de filtro para proteção. A tampa dianteira com vedação lateral e janela frontal é pressionada firmemente, garantindo uma boa proteção na superfície do filtro.

O tempo de contato dos dispositivos varia de acordo com a capacidade do gel de ligação e especificidade de cada aplicação. Normalmente são realizados experimentos para adequar o gel de ligação à amostra (aquática, sedimentos ou solo), mas a técnica funciona bem em uma faixa de 8 a 24 horas de contato com a amostra

(DING et al., 2010, 2012; TEASDALE; HAYWARD; DAVISON, 1999; ZHANG et al., 1998b; ZHANG; DAVISON, 1995).

Após o contato, os dispositivos são desmontados e o disco de ligação é separado para eluição. As soluções de eluição precisam ter composição adequada ao soluto e ao método de quantificação do soluto nesta solução como, por exemplo, as soluções ácidas a partir de ácido nítrico (LUKO et al., 2017; WANG et al., 2016; ZHANG; DAVISON, 1995), ácido sulfúrico (SANTNER et al., 2010a; ZHANG et al., 1998b) ou ácido clorídrico (SIX; SMOLDERS; MERCKX, 2012; ZHANG et al., 2013).

A análise inicial e após a eluição deve ser feita para quantificar a massa de soluto retida no disco de ligação durante o tempo de aplicação do dispositivo. Quando realizado teste com aplicação dos dispositivos em concentrações conhecidas, pode-se obter a capacidade de ligação ou concentração máxima do soluto pelo gel ligante utilizado no referido tempo de implantação (MASON et al., 2005; XU et al., 2013; ZHANG et al., 2013).

A determinação do coeficiente de difusão dos íons (soluto) na camada difusiva é calculada por rearranjo da equação 3, como mostra a seguir:

$$D = \alpha \Delta g (C A)^{-1} \quad (\text{equação 6})$$

onde α é a inclinação da curva: massa *versus* tempo de contato.

Com a possibilidade de medir uma ampla gama de analitos, especialmente aliada a técnica multielementar e sensível como a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), o DGT já conta com mais de 600 publicações científicas para uma grande diversidade de analitos, como Al, As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Ca, Mg e Ba, além de outros como as terras raras. Utilizando agentes de ligação alternativos, é possível expandir as possibilidades para também trabalhar com sulfetos, radionuclídeos incluindo Cs e Tc, e ainda oxianions como fosfato, As(V), Mo e V, além de compostos orgânicos polares e antibióticos.

2.1.4. Avaliação de P com a técnica DGT

A adequação da DGT para aplicação em solo foi demonstrada por Degryse e colaboradores (2009), que demonstraram que a absorção de nutrientes é imitada pela difusão, sendo o DGT um preditor eficiente de absorção pela planta e

deficiência de nutrientes se comparado à determinação pontual da concentração da solução do solo e/ou outros extratores.

Partindo de uma técnica que se baseia na difusão em filmes finos por gradiente de difusão (DGT) para medir concentrações metálicas em águas naturais (DAVISON; ZHANG, 1994) e que traça fluxos metálicos de fase sólida a solução em sedimentos e solos (ZHANG; DAVISON, 1995), foi então apresentado o desenvolvimento experimental da DGT para a medição do fosfato *in situ* em sistemas aquáticos e relatadas as primeiras aplicações de campo do fosfato em sedimento por Zhang e colaboradores (1998a).

Estudos com isótopo ^{33}P compararam os testes de P em solo agrícola utilizando membrana de troca iônica, Colwell, Bray-1, Mehlich-3, CaCl_2 P, oxalato P e DGT. A técnica DGT mediu valores mais próximos da fração de P do solo disponível para absorção pelas plantas, enquanto outros métodos de extração apresentaram valores superiores do P acessado pelas plantas (MASON et al., 2013; SIX; SMOLDERS; MERCKX, 2012).

A configuração do gel de ligação para o P como soluto foi variada em alguns estudos, mas o princípio é utilizar uma resina iônica com oxí-hidróxidos, como ferridrita (SANTNER et al., 2010a; ZHANG et al., 1998a), Zr-hidróxido (DING et al., 2010; KREUZEDER et al., 2013), ou óxido Zr-Agl (DING et al., 2012).

A ferridrita foi utilizada como agente de ligação no trabalho pioneiro na aplicação do DGT para absorção de P, apresentando capacidade de ligação de $2 \mu\text{g P cm}^{-2}$ ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$) com 24 h de implantação do dispositivo, eluição com solução de H_2SO_4 e determinação de P por espectrofotometria com azul de molibdênio (ZHANG et al., 1998a). O valor obtido para a capacidade de ligação para o P foi superado por Mason e colaboradores (2005), que utilizaram uma camada de ligação mista de Chelex e ferridrita para absorção de cátions e ânions, alcançando então uma absorção de $\sim 4,7 \mu\text{g P cm}^{-2}$ com 24 h de aplicação do dispositivo, eluição de 92% com solução de HCl e determinação de P por ICP-MS. Já em outro estudo, também com camada de ligação mista, Zhang e colaboradores (2013) utilizaram ferridrita e a resina catiônica Amberlite, obtendo capacidade de ligação $1,2 \text{ mg P L}^{-1}$ com 8 h de contato do dispositivo e eluição com solução de HCl para determinação de P por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Ding e colaboradores (2010) fizeram uma preparação do hidrogel de ligação com óxido de zircônio para absorção de P, obtendo mais de $100 \mu\text{g P cm}^{-2}$ e comparando com a preparação já relatada de camada de ligação com óxido de ferro, que apresentou o resultado esperado de $2 \mu\text{g P cm}^{-2}$ para a capacidade de ligação. Mais tarde, Ding e colaboradores (2012) prepararam uma nova camada de ligação para determinação de P reativo e sulfeto dissolvidos, com testes realizados em condições de laboratório e *in situ*, em sedimento, sendo que foi obtida capacidade de ligação de $80 \mu\text{g P cm}^{-2}$ com 24 h de aplicação e eluição com solução de NaOH, sendo o P determinado por espectrofotometria, com azul de molibdênio.

Tendo por referência o trabalho de Ding e colaboradores (2010), Kreuzeder e colaboradores (2013) prepararam um novo gel de ligação misto baseado em hidróxido de zircônio e reagente iminodiacetato particulado em suspensão (SPRI-DA) incorporada em hidrogel de polímero de uretano à base de éter para medição simultânea de cátions e ânions; para isso, neste estudo foi realizada adequação da disposição dos hidrogéis, como mostra a Fig. 5, para determinação de P, As, Co, Cu, Mn e Zn a partir de imagens químicas de alta resolução usando ablação a laser acoplado a ICP-MS (LA-ICP-MS). Para a determinação dos elementos foi necessária digestão dos discos de ligação com 5 mL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 e foi obtido capacidade de ligação de $7 \mu\text{g P cm}^{-2}$.

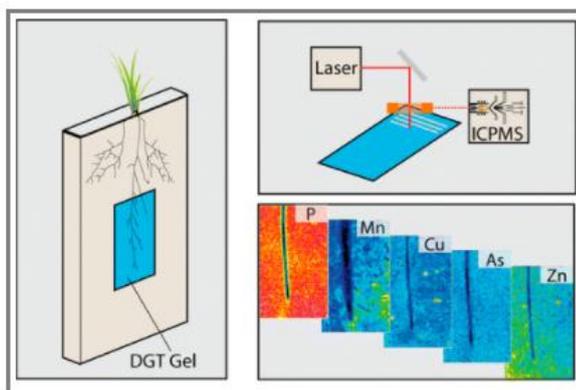


Figura 5: Representação da adequação dos géis para o estudo de Kreuzeder e colaboradores (2013).

Aparatos como mostrado na Fig. 5 foram utilizados também em outros trabalhos, já que a DGT também facilita imagem química 2D de altas resoluções da distribuição de P *in situ*. Dessa forma é necessário que os géis contem com uma placa

de suporte e membrana de cobertura bastante fina, funcionando como uma camada de difusão. A utilização da DGT dessa forma segue o mesmo princípio, mas é utilizado nas proximidades das raízes de cultivares e, com o emprego de modelagem matemática, permite a investigação tanto de sua capacidade de medir a liberação de P para as raízes como o esgotamento de P pelas raízes das plantas. O emprego deste tipo de montagem possibilitou a obtenção de limite de detecção de $0,03 \text{ nmol P cm}^{-2}$ em 24 h de implantação a 20°C , com a determinação de P por LA-ICP-MS (SANTNER et al., 2012).

A respeito das técnicas de análise, já que a utilização da DGT permite análise da massa do soluto em soluções de eluição, as determinações elementares por espectrometria são bastante utilizadas por permitirem maiores sensibilidades nas faixas de concentrações de menores unidades e amplitudes, como o ICP OES e ICP MS.

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), representado na Fig. 6, é uma técnica de determinação elementar utilizando emissão óptica com plasma excitado por micro-ondas e que utiliza o nitrogênio como gás (alternativo ao gás argônio utilizado para manter o plasma do ICP OES e ICP MS) e fornecendo limites de detecção superiores e maior faixa linear se comparado ao Absorção Atômica (AA) com chama.

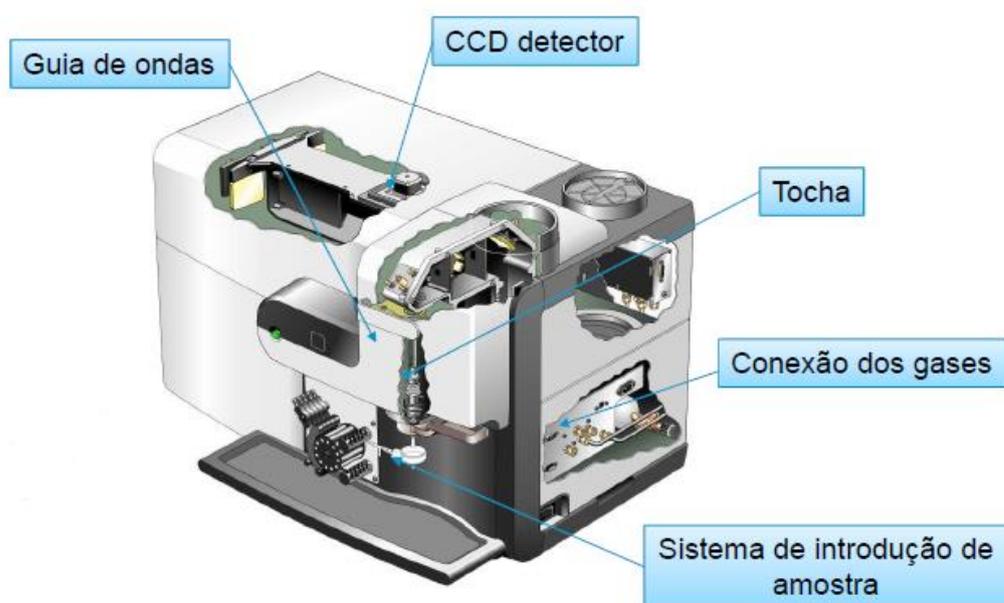


Figura 6: Representação gráfica do equipamento MIP OES.

O MIP OES já vem sendo utilizados em estudos com aplicação de amostras ambientais. Li e colaboradores (LI et al., 2013) realizaram a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de fertilizantes e ração comparando a técnica MIP OES com espectrometria de absorção atômica com chama e ICP OES, mostrando também, a semelhante eficiência do MIP OES para esta finalidade.

O MIP OES foi usado para determinar a concentração de P e oligoelementos na fração carbonizada sólida resultante da pirólise de lodo de esgoto para avaliação da concentração dos metais na amostra e posterior utilização da mesma como fertilizante (VALI et al., 2021).

A utilização do MIP OES se faz possível juntamente com a técnica DGT, sendo aplicadas para estudo da aplicação de fertilizantes em amostras de solo. Os estudos avançam com a utilização da técnica DGT e suas adaptações, visando a compreensão da dinâmica de P na rizosfera e assim, da nutrição mais adequada às plantas. Esses estudos contribuem para o desenvolvimento de estratégias mais assertivas no manuseio do solo, aplicação de fertilização e conseqüente economia, proteção ambiental e maior rendimento dos cultivos.

2.1.5. Motivação do trabalho

A dinâmica do fósforo no solo e sua disponibilidade para as plantas ainda é complexo e objeto de muitos estudos, principalmente pela sua presença em diversas formas químicas, o que torna mais delicado o monitoramento e análise para conclusões abrangentes e definitivas. Neste contexto, os dispositivos difusivos em filmes finos por gradiente de concentração DGT[®] se adequam em muitos trabalhos de mimetização da difusão do fósforo no solo, mas ainda contam com a capacidade relativamente baixa do gel de ligação em aplicações em solo (MENZIES; KUSUMO; MOODY, 2005), além do custo para adquirir o material quando necessário para experimentos de longos períodos de implantação.

Assim, a motivação deste trabalho foi obter um gel de ligação com aplicabilidade para faixa de concentração mais abrangente e, dessa forma, com maior capacidade de ligação para o P, além da obtenção de um produto a partir de reagentes acessíveis a uma maior parcela de laboratórios, com menor toxicidade e aplicável em experimentos com maiores intervalos de duração. Como método de determinação de

P, foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) que mantém o plasma com gás nitrogênio, que se apresenta viável para a faixa de concentração adotada neste trabalho, além de se mostrar economicamente interessante, por não empregar argônio, sendo o nitrogênio produzido a partir de um compressor de ar.

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Amostras

Dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração LSNM-NP para metais (catiônicos) em solução usando Chelex-BL da marca DGT[®] composto por um suporte DGT padrão com gel difusivo APA de 0,8 mm, membrana de filtro de poliétersulfona e camada de ligação Chelex foram adquiridos comercialmente e usados para realizar os testes iniciais, nos quais foi adquirida experiência com a técnica. Foram adquiridos também discos de gel de ligação de óxido de ferro R-GDFE de 25 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura.

2.2.2. Reagentes e soluções

Para todos os experimentos desenvolvidos nesse trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada para preparo de soluções. Todas as vidrarias e tubos de polietileno foram imersos em ácido nítrico a 10 % v v⁻¹ (Vetec, Brasil) por no mínimo 24 horas, lavados com água deionizada a 18MΩ cm em sistema Milli-Q[®] (Millipore, Estados Unidos) e secos em capela de fluxo de ar.

O agente de reticulação cross-linked DGT[®] foi utilizado para síntese do gel de ligação e montagem dos dispositivos DGT[®] padrão. Também como agente de reticulação foi utilizado metileno bis-acrilamida (MBAAm, Sigma Aldrich, Alemanha). A base de poli(acrilamida) (PAAm) obtida a partir da polimerização química do monômero acrilamida (AAm, Sigma Aldrich, Alemanha) em solução aquosa, além do N,N,N',N'-tetrametil-etilenodiamina 0,1 molar (TEMED, Sigma Aldrich, Alemanha) como catalisador da reação foram utilizados em todas as sínteses realizadas neste trabalho.

Na síntese dos hidrogéis foram utilizados resina Chelex 50-100 mesh (Bio-Rad Labs, Estados Unidos), resina de troca iônica Amberlite IRA-410 (Aldrich,

Estados Unidos) na forma de cloreto e agarose em grau para biotecnologia (Kasvi, Brasil). Persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth, Brasil) e persulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma Aldrich, Alemanha) foram utilizados como iniciadores das reações de polimerização.

Os reagentes nitrato de ferro III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil) e hidróxido de sódio, NaOH (Vetec, Brasil) foram usados no procedimento de preparação da ferridrita.

Solução a partir de fosfato de potássio monobásico, KH_2PO_4 (Synth, Brasil) foi utilizada para preparar as soluções de P 100 mg L⁻¹.

Soluções de nitrato de sódio, NaNO_3 (Synth, Brasil), em concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹ foram utilizadas para armazenar os discos de géis sintetizados.

Os ácidos clorídrico, HCl (Synth, Brasil), nítrico, HNO_3 (Synth, Brasil) e sulfúrico, H_2SO_4 (Vetec, Brasil) foram empregados na avaliação da eficiência de eluição em diferentes concentrações, conforme referenciados na literatura para procedimento de eluição (LUKO et al., 2017; SANTNER et al., 2010b; SIX; SMOLDERS; MERCKX, 2012; WANG; WU, 2016; ZHANG et al., 1998a, 2013; ZHANG; DAVISON, 1995).

Durante este trabalho o ácido nítrico (Synth, Brasil) utilizado em soluções do experimento foi purificado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição Distillacid™ BSB-939-IR (Berghof, Alemanha).

2.2.3. Equipamentos e acessórios

Os reagentes foram pesados em balança analítica (Shimadzu AUX 220, máx 220 g ± 0,1 mg). Os tubos utilizados para armazenar as soluções obtidas durante os experimentos foram de polietileno tipo Falcon, descontaminados em meio ácido (HNO_3 10 %).

As soluções de síntese foram preparadas sob agitação e aquecimento com auxílio de um agitador magnético com aquecimento C-MAG HS7-10 litros (IKA, Alemanha) juntamente com barra magnética.

As soluções foram colocadas em placas de acrílico quadradas de aproximadamente 14 cm cada lado com espaçadores de 0,8 mm.

A determinação de fósforo nas soluções de eluição e demais soluções do experimento foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) 4200 (Agilent, Austrália).

2.2.4. Testes iniciais

Os testes iniciais foram realizados para um primeiro contato com os dispositivos DGT padrão, adquirindo conhecimento necessário para a síntese, montagem e manuseio do material. Tendo como referência o dispositivo DGT já montado e o Guia do Usuário fornecido juntamente com o produto, foram sintetizados os géis utilizando o cross-linker DGT[®] (DGT Research Ltda).

2.2.4.1. Preparação dos géis

Seguindo o Guia do Usuário, inicialmente foi preparada uma solução aquosa de gel, contendo 37,5 % de acrilamida (já em solução a 40 % m v⁻¹), 15 % de cross-linked DGT (já em solução a 2 %) e 47,5 % restantes de água deionizada. Essa solução final pode ser armazenada e mantida a 4 °C; ela servirá para as preparações dos géis de difusão e de ligação.

Para a síntese do gel de difusão, foi usada a solução de gel já preparada previamente, adicionando 70 µL de persulfato de amônio (solução a 10 % m v⁻¹) e 25 µL de TEMED (99 %) sob agitação a temperatura ambiente e pH entre 6,5 e 7,0; sendo essas quantidades de reagentes para cada 10 mL de solução de gel. A mistura ao alcançar a homogeneidade é colocada entre duas placas com espaçadores nas laterais e deixada horizontalmente para secar durante pelo menos 1 hora sob temperatura aproximada de 45 °C. Após a secagem, a amostra pode ser retirada das placas, lavada com água deionizada e armazenada em solução de nitrato de sódio 0,1 mol L⁻¹ se o período de armazenagem for superior a 24 horas.

Já na síntese do gel de ligação foram utilizados, juntamente com a solução de gel já preparada, 4 g de resina Chelex (peso úmido da resina lavada previamente), 60 µL de persulfato de amônio (solução a 10% m v⁻¹) e 15 µL de TEMED (99%) sob agitação a temperatura ambiente e pH entre 6,5 e 7,0; sendo essas quantidades de reagentes para cada 10 mL de solução de gel. A homogeneidade dessa solução é alcançada quando as partículas de resina estão totalmente suspensas na solução de gel (sem acúmulo de resina na parte inferior do recipiente)

e, a partir desse momento a solução pode ser transferida para as placas com espaçadores e deixada em posição horizontal por pelo menos 1 hora para secagem em temperatura aproximada de 45 °C. Após a secagem, a amostra pode ser retirada das placas, lavada com água deionizada e armazenada em solução de nitrato de sódio 0,01 mol L⁻¹ se o período de armazenagem for superior a 48 horas.

2.2.4.2. Montagem e aplicação dos dispositivos DGT®

Com os géis previamente sintetizados, os dispositivos DGT foram montados colocando-se um disco de gel de ligação sobre o pistão da base, logo em seguida foram colocados um disco de gel difusivo e uma membrana de filtro de proteção, finalizando com a tampa do dispositivo encaixada.

Após verificação da vedação, o dispositivo já pode ser imerso em solução de concentrações conhecidas dos analitos. Neste teste foram utilizados os analitos Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn preparados a partir de soluções estoque padrão em meio HNO₃.

Os dispositivos, colocados em triplicata, foram então retirados da solução de imersão após um período de 4 horas, lavados superficialmente e desmontados cuidadosamente. Os géis de ligação foram colocados individualmente em solução ácida para eluição durante 24 horas e após esse intervalo, os géis foram descartados e a determinação dos analitos foi realizada no laboratório do Centro de Estudos Ambientais (CEA), Universidade Estadual de São Paulo (campus Rio Claro).

2.2.5. Adaptação de reagentes

Após alguns testes com os dispositivos e com os reagentes padronizados (DGT®), ficou evidenciada a impossibilidade de realização de experimentos que exigem um número elevado de dispositivos, em razão do alto custo da utilização desse material, incluindo os custos de importação para a realização de experimentos principalmente se tratando de avaliação de amostras de liberação lenta e/ou estendida, como é o objetivo deste trabalho. O procedimento foi então, redirecionado para a síntese de um hidrogel ligante (para o analito em questão, fósforo) que pudesse substituir o gel comercial, considerado o principal elemento a ser utilizado nos estudos de absorção e avaliação da liberação de fósforo.

Os géis iniciais foram sintetizados com base em uma metodologia de hidrogel já reportada pela literatura (ZHANG; DAVISON, 1995), que se mostrou adequado para o objetivo deste trabalho. Géis de poliacrilamida foram preparados seguindo uma composição principal: monômero como base de formação do polímero, catalisador, iniciador da reação de polimerização e resina como ligante para absorção de fósforo.

2.2.5.1. Ferridrita

O gel de referência para a síntese é composto pela resina Chelex, a qual não possui propriedade ligante para o fósforo, então, foi adicionado um ligante a essa composição. No mesmo segmento, tem-se os dispositivos aniônicos para serem utilizados em aplicações como este trabalho, os quais levam em sua composição o óxido de ferro ou ainda óxido de zircônio.

Um procedimento para a síntese de ferridrita foi realizado através da titulação de nitrato de ferro III e hidróxido de sódio. É uma reação de titulação sensível às variações de pH, que não pode sair da faixa de 5,8 e 6,5. O resultado da titulação é um precipitado marrom escuro, que foi separado do sobrenadante por decantação e lavado com água deionizada de 3 a 5 vezes. Após a lavagem, o sólido é armazenado em recipiente sem presença de luz a temperatura aproximada de 4°C (ZHANG et al., 1998a).

Inicialmente o gel sintetizado apresentou ainda a resina Chelex úmida na quantidade de 4,0 g e 2,5 g após secagem; foram utilizados também acrilamida em 0,75 g e o agente de reticulação metil bis-acrilamida (MBAAm) em 2,3% da quantidade de acrilamida, 0,20 µL de TEMED como catalisador da reação, 0,018 g de persulfato de sódio e 2,0 g de ferridrita; essas quantidades se referem à síntese de 10 mL de solução de gel.

Alguns géis foram preparados com essa composição, respeitando um tempo de intervalo de aproximadamente 10 min entre a adição dos reagentes, para que seja homogeneizado. A maioria dos géis obtidos foi deixada, após a secagem, imersa em água deionizada nas primeiras 24 h e só então foram cortados em discos de mesma dimensão para a realização do procedimento de acumulação de P posteriormente.

Um procedimento alternativo de síntese da ferridrita também foi realizado para evitar a instabilidade inicial de sua formação que, como reportado pela literatura, é causada pela presença da água, que pode modificar a estrutura do produto da reação (SMITH et al., 2012).

2.2.5.2. Substituição do persulfato de sódio

Na literatura de referência da estrutura e proporções dos reagentes do hidrogel são encontrados alguns trabalhos com o uso do persulfato de sódio. No entanto, para a aplicação do hidrogel em dispositivos para a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração, a literatura indica a utilização de persulfato de amônio.

Essa substituição foi capaz de fornecer um tempo de polimerização maior à solução final, a partir da homogeneização do persulfato, para que fosse transferida para as placas como desejado no procedimento e para o resultado obtido quanto a forma do gel (espalhamento e espessura deste).

Vale a ressalva da quantidade, para a qual foi experimentada em uma faixa ampla (de 0,015 a 0,1 g para porções de 10 mL de solução de gel) com os dois persulfatos (de sódio e de amônio).

2.2.5.3. Introdução da agarose

Devido à toxicidade da acrilamida, mesmo apenas enquanto monômero e durante o manuseio de reagente, e diante da necessidade de uma base para a formação do polímero, a proporção de acrilamida foi gradativamente reduzida e introduzida agarose. A troca completa por agarose não foi possível por não formar uma estrutura resistente o suficiente para a espessura e maleabilidade desejadas, já que a agarose participa da estrutura apenas como copolímero, introduzindo polissacarídeo na rede principal do polímero.

A quantidade de agarose na composição do gel de ligação foi avaliada em um intervalo entre 0,2 e 0,6 g de agarose, considerando reagente para formação de 10 mL de solução de gel. A síntese do gel, então, passou a ter dois reagentes formadores de polímero, para que fosse possível a complementação da parcela de acrilamida retirada e sua compensação em termos de funcionalidade na estrutura desejada.

2.2.5.4. Resina Amberlite

O uso da ferridrita como ligante para o fósforo, utilizada também no dispositivo DGT[®] padrão como uma das alternativas para esta finalidade, é reportado pela literatura por sua dificuldade de trabalhar com a síntese e imobilização da ferridrita (SANTNER et al., 2010a; STOCKDALE; DAVISON; ZHANG, 2008). Seguiu-se então com outra opção de ligante para o P, a resina de troca iônica Amberlite aniônica (LUKO et al., 2017).

Portanto, o gel de ligação com essa resina foi sintetizado com a composição: 0,45 g de acrilamida, 0,3 g de agarose, 1,9 g da resina Amberlite, 0,5 g de MBAAm, 30 μ L de TEMED e 0,09 g de persulfato de amônio. Sendo essas quantidades para cada 10 mL de solução de gel. A reação foi realizada sob agitação magnética à faixa de temperatura de 40 a 80°C e com intervalos de 10 a 15 min entre a adição dos reagentes. Após a solubilização de todos os reagentes, a solução já em consistência de gel foi transferida para placas com espaçadores de 0,8 mm e deixadas em posição horizontal à temperatura ambiente por pelo menos 1 hora.

Com o gel formado, os discos foram cortados, lavados 3 a 5 vezes com água deionizada e armazenados em frascos contendo água deionizada.

2.2.6. Limites de detecção e quantificação para P do método

Os limites de detecção foram determinados para o P a partir de amostras de gel de ligação imersas em água deionizada e em seguida realizada a eluição em solução ácida, com três brancos para cada procedimento realizado. Depois de eluídas, as amostras de gel foram descartadas e as soluções ácidas analisadas por MIP OES, como descrito no procedimento.

2.2.7. Capacidade de acumulação de P

Todas as amostras de gel de ligação sintetizadas e que alcançaram estrutura resistente ao manuseio foram submetidas ao procedimento de eficiência de acumulação de fósforo. Para isso, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas de P a partir da dissolução de fosfato de potássio monobásico a 100 mg L⁻¹.

Os discos de mesma dimensão, em triplicata, ficaram imersos avulsos e individualmente, nas soluções de concentrações 5, 10, 25, 50 e 100 mg L⁻¹ de P durante 6 h; após esse período de imersão, os discos foram retirados e colocados em solução de ácido nítrico a 50% por 24 h para eluição do P absorvido. Depois desse intervalo de 24 h, os discos foram descartados e as soluções de eluição foram filtradas com papel de filtro quantitativo para retirar alguns resíduos do gel e/ou da resina que se fragmentaram. Em seguida, as soluções foram diluídas e o elemento P foi determinado por MIP OES no comprimento de onda $\lambda = 214,915$ nm.

As soluções iniciais de concentrações conhecidas foram analisadas antes da imersão dos discos de gel e analisadas após a retirada dos géis.

A diferença entre a concentração inicial de P (antes da introdução do disco de gel) obtida nas soluções de imersão e a concentração final de P é considerada a massa retida (M_r) no disco de gel de ligação; avaliando assim a taxa de acumulação de P em cada disco de gel, considerando 100% de acumulação quando o gel absorve todo o P disponível na solução de imersão (durante do intervalo de imersão), e 0% de acumulação quando o gel não absorve ou não tem propriedade ligante a P da solução de imersão.

2.2.8. Comparação da eficiência de acumulação de P

O mesmo procedimento de capacidade de acumulação de P no qual foram submetidas as amostras sintetizadas, foi empregado também para a amostra de DGT[®] padrão que leva em sua composição a ferridrita como ligante para o P.

As concentrações de P determinadas a partir das soluções de imersão e de eluição, foram comparadas entre os discos de gel sintetizados e os discos de gel DGT[®] padrão.

2.2.9. Eficiência de eluição

A eluição do gel de ligação é a etapa de avaliação da extração em fase sólida do gel de ligação onde a resina Amberlite é o sorvente, sendo dessa forma uma etapa de suma importância por ser a solução eluente que fornece a concentração de P ligado ao gel, especificamente à resina de troca aniônica componente do gel de ligação. A eluição é a etapa que torna o procedimento mais rápido e reduz os custos

(além de possíveis contaminações), eliminando uma possível decomposição do gel para só então ser realizada a análise da concentração do analito, neste caso o fósforo.

O fator de eluição (f_e) é obtido a partir da massa eluída em relação à massa de P retida no gel, calculando o fator de eluição conforme a equação 5 (ZHANG; DAVISON, 1995):

Alguns ácidos, em concentrações distintas, foram avaliados com intuito de adequar o eluente ao gel sintetizado e às condições de análise para determinação do analito para o presente trabalho. Foram empregadas as soluções ácidas: clorídrico (a 30 %), nítrico (a 20 e 50 %) e sulfúrico (a 10 %) como eluentes para o gel de ligação.

O procedimento de eluição utilizado para todas as amostras de gel foi a imersão dos discos de gel de ligação em 5 mL de solução ácida durante 24 h. Após o intervalo de eluição, os géis foram descartados e as soluções passaram por filtração com papel de filtro quantitativo para só então, serem diluídas em água deionizada e analisadas.

2.2.10. Cinética de ligação

Experimentos de balanço de massa foram realizados para avaliar a cinética de ligação do P aos discos de gel. Os discos de gel sintetizados com a metodologia apresentada neste trabalho foram colocados em frascos separados contendo 50 mg L^{-1} de P e tiveram mantido pH $6,0 \pm 0,2$. Os discos de gel foram removidos após 30 min e 2, 4, 6, 8, 12, 24 e 48 h de imersão (MASON et al., 2005; SANTNER et al., 2010a).

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Testes iniciais

Os dispositivos DGT[®] padrão montados a partir do material obtido comercialmente apresentaram estrutura resistente e maleável desde sua retirada das placas para montagem até o descarte após imersão, condizente aos artigos relacionados.

Tabela 1: Concentração e recuperação dos elementos analisados com os dispositivos DGT® nos respectivos comprimentos de onda.

Elemento	Comprimento de onda	Concentração (em mg L ⁻¹)	Recuperação (em %)
Cd	228,8	93,16 (4,70)	90,8 (8,1)
Co	228,6	102,08 (5,03)	107,7 (10,0)
Cu	324,7	70,38 (2,39)	74,7 (5,0)
Mn	257,6	88,44 (4,23)	92,0 (7,3)
Ni	221,6	112,70 (3,32)	116,4 (6,6)
Pb	220,3	42,28 (3,62)	86,9 (9,5)
Zn	213,8	146,53 (4,76)	147,1 (7,9)

O material apresentou homogeneidade, eficiência de acumulação de analitos e eficiência de eluição, como pode ser observado na Tabela 1, com recuperações em faixa aceitável para os analitos determinados neste procedimento. No entanto, como o objetivo foi a utilização em experimentos de longa duração, procurou-se alternativas que melhor se adaptassem ao uso pretendido.

2.3.2. Opção de reagentes

Neste trabalho foram avaliados alguns reagentes em substituição ao material DGT® padrão seguindo uma metodologia de síntese que pudesse alcançar resultados semelhantes para o objetivo do experimento. Dentre as amostras e testes realizados, serão apresentados os resultados mais relevantes na trajetória da síntese do gel que mais se adequou ao esperado.

2.3.2.1. Ferridrita

Os géis sintetizados com a ferridrita alcançaram homogeneidade e mantiveram uma estrutura resistente ao manuseio, como mostrado na Fig. 7, mas não apresentaram a capacidade de acumulação de P. Apesar de em alguns testes ter sido observada acumulação de P, os testes não se mostraram reprodutíveis.



Figura 7: Discos de hidrogel de ligação à base de ferridrita (imagem de autoria própria).

A ausência de reprodutividade e repetitividade nos resultados é associada à instabilidade do composto ferridrita, sendo um mineral de oxi-hidróxido de ferro (III) precursor de óxidos de ferro mais estáveis, como a hematita e goethita, não havendo consenso sobre a estrutura cristalina desse mineral. Em função da alta sensibilidade às mínimas variações de temperatura, pH e concentração, mesmo com procedimento alternativo e teoricamente mais simples, ainda existia a necessidade de algumas análises morfológicas para confirmar a estrutura e reprodutividade do resultado em cada procedimento de síntese da ferridrita, ainda assim não garantindo sua confirmação por ser uma estrutura pouco cristalina ou desordenada; isso principalmente pela presença do subnível 3d incompleto que permite diversas maneiras de hibridações dos orbitais, podendo dessa maneira, promover formações cristalinas distintas (JAMBOR; DUTRIZAC, 1998; MICHEL et al., 2007; SMITH et al., 2012).

A ferridrita foi considerada inadequada para este procedimento, apesar da acessibilidade em termos de custo dos reagentes, porém traz complexidade para o objetivo do procedimento e assim, seguiu-se então com a substituição deste reagente ligante.

2.3.2.2. Resina Amberlite

A introdução da resina de troca aniônica Amberlite trouxe ao procedimento maior facilidade de homogeneidade se comparada com a solubilização

da resina Chelex, além de possuir propriedade ligante para o fósforo, excluindo a necessidade do uso da ferridrita.

O gel sintetizado com a resina Amberlite, agarose, acrilamida, persulfato de amônio, TEMED e MBAAm apresentou acessibilidade em relação ao custo dos reagentes além de homogeneidade e reprodutibilidade, como pode ser observado na Fig. 8. Os experimentos tiveram prosseguimento com os testes de avaliação deste gel, comparando-o ao gel de ligação DGT® à base de ferridrita.

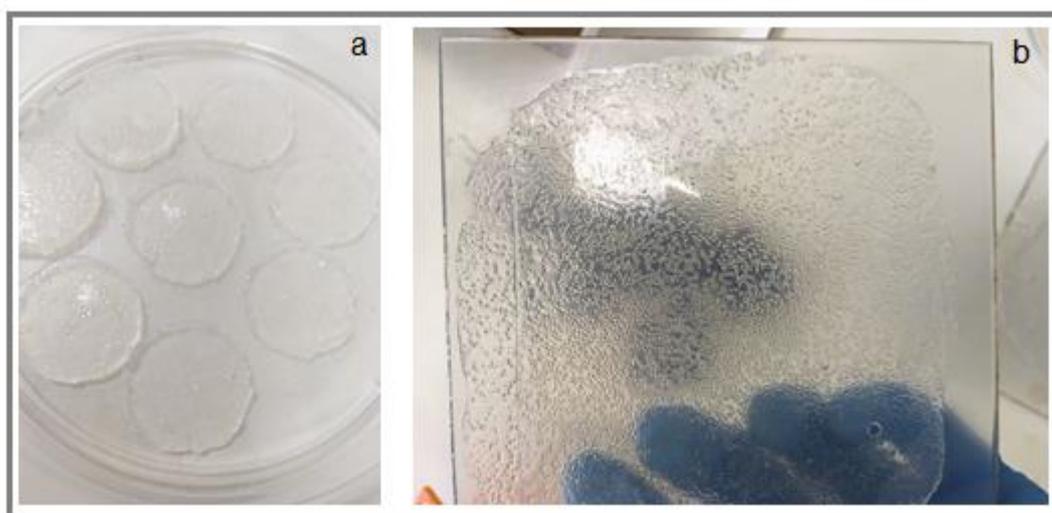


Figura 8: Hidrogel de ligação à base de acrilamida, agarose e resina Amberlite (a) em discos e (b) ainda na placa de secagem, recém preparado (imagem de autoria própria).

2.3.3. Limites de detecção e quantificação para P

A técnica para análise de P utilizada neste trabalho foi a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), que ainda é pouco citada na literatura para determinações desta natureza em aplicações de dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração. Os limites de detecção e quantificação, 0,696 e 2,321 mg L⁻¹, respectivamente, foram obtidos a partir dos experimentos com discos de gel de ligação avulsos, valores superiores aos obtidos em outros trabalhos que utilizaram os dispositivos DGT®, que empregam técnicas mais sensíveis, como ICP-MS. No entanto, os limites de detecção e quantificação obtidos são adequados aos objetivos pretendidos, cujos valores de concentração se encontram na faixa entre 5 e 100 mg L⁻¹, superiores aos exigidos por

aplicações com os dispositivos relatados na literatura (MASON et al., 2005; ZHANG et al., 2013).

2.3.4. Capacidade de acumulação de P

Visando utilização do gel sintetizado na avaliação da eficiência de liberação de P em fertilizantes, foi selecionada faixa de concentração entre 5 e 100 mg L⁻¹ como essencial para a aplicação pretendida.

A capacidade de um dispositivo DGT medir um soluto depende do gel de ligação usado, que deve ter afinidade e capacidade suficientemente altas para absorver o soluto e manter sua concentração efetivamente zero na superfície em contato com o gel de difusão (ZHANG; DAVISON, 1995). A partir disso, tem-se que a camada de difusão e a vedação proporcionadas pelo dispositivo DGT padrão são as condições necessárias para a continuidade da absorção do soluto.

Considerando também que a taxa de acumulação se refere à massa retida, ou seja, da diferença entre a massa inicial e a massa final da solução em que o disco de gel de ligação encontra-se avulso, sem a montagem do dispositivo em que o gel ficaria vedado em um dos lados e nas laterais, os resultados indicaram que o P ligado ao gel sintetizado aumentou linearmente com a concentração de P em solução até 50 mg L⁻¹, como mostrado na Fig.9.

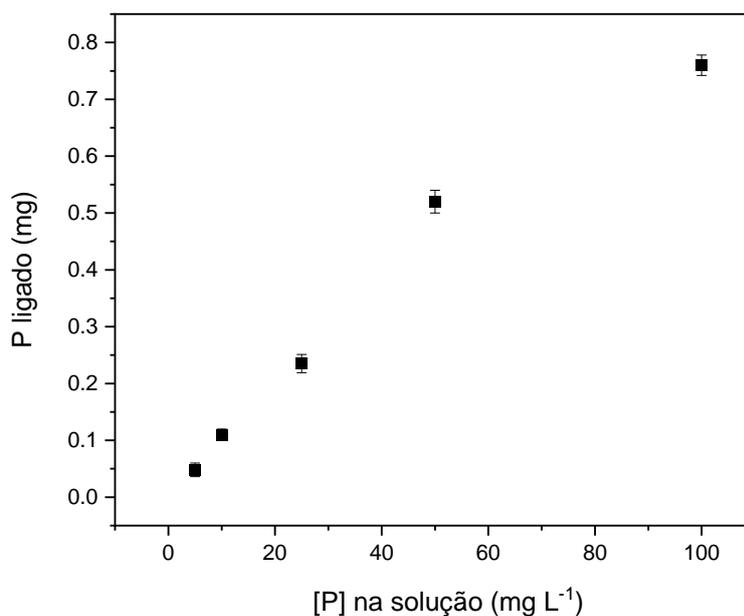


Figura 9: Massa de P ligado ao disco de gel de ligação com o aumento da concentração da solução.

Para a concentração de 100 mg L⁻¹, os valores obtidos de acumulação de P nos discos de gel sugerem a saturação da capacidade de absorção, sendo que a capacidade de ligação linear até 50 mg L⁻¹ apresenta-se superior ao obtido com o gel de ligação mista de óxido de zircônio e AgI relatado por Ding e colaboradores (2012). Esta diferença pode ser atribuída à maior espessura, de 0,8 mm, do gel sintetizado, quando comparado com o obtido por Ding e colaboradores (2012) relatado ,0,4 mm de espessura.

2.3.5. Comparação da eficiência de acumulação de P

A taxa de acumulação de fósforo ao gel sintetizado foi semelhante à acumulação no gel de ferridrita (DGT[®]). A absorção de P aumentou de forma praticamente linear durante o intervalo de 6 h, não apresentando desvio da linearidade até a concentração de 50 mg L⁻¹ para os dois materiais (Fig.10).

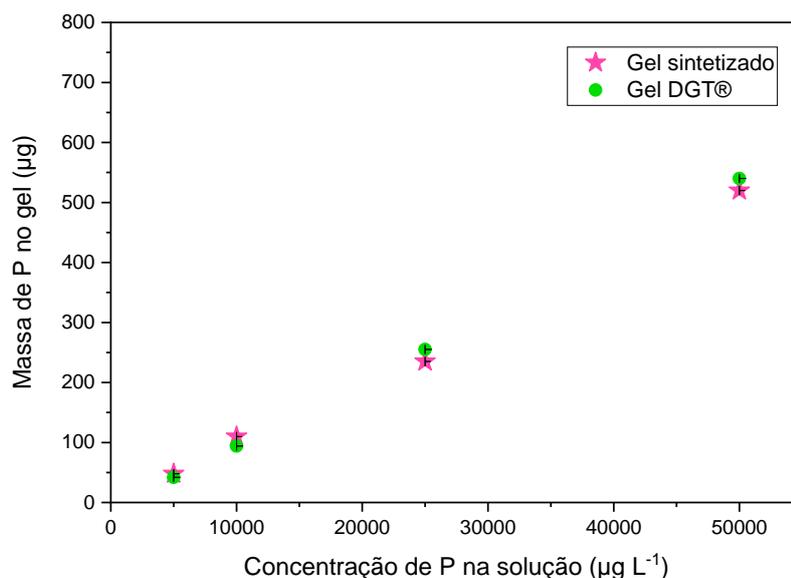


Figura 10: Massa de P ligado aos géis de ligação (sintetizado e DGT®) com o aumento da concentração da solução.

O gel de ligação sintetizado apresentou resultados concordantes com o gel de ligação DGT®, podendo-se considerar que utilizando apenas os discos de gel de ligação avulsos, ou seja, separadamente dos itens componentes do dispositivo DGT®, ambos apresentam capacidade ligante semelhantes em relação ao P.

A possibilidade de alcance do equilíbrio com a solução quanto à concentração de P é relevante, principalmente tendo em vista que a camada difusiva e a vedação fornecida pelo dispositivo DGT® dão à camada de ligação condições para um isolamento que não permite o contato do gel de ligação com a solução, além de garantir a continuidade de absorção de P, causado pelo gradiente de concentração. Esses fatores também podem retardar a absorção de P pela camada de ligação quando em dispositivo completo DGT®, por ter a área de contato reduzida pela vedação. Desta forma, as ligações com o analito e alcance de sua capacidade ligante ocorrem de forma mais lenta.

2.3.6. Eficiência de eluição

O fator de eluição avaliado com o uso de três ácidos, calculados a partir da massa retida e a massa eluída de P dos discos de gel de ligação, apresentaram valores próximos de 1,00 e sem diferença significativa entre eles (tabela 2),

demonstrando eficácia de eluição com o uso de qualquer dos três ácidos. Com isso, a continuidade deste trabalho se deu com a aplicação do ácido nítrico a 50 % por ser o eluente mais adequado à técnica de análise utilizada para determinação de P, o MIP OES.

Tabela 2: Fatores de eluição obtidos a partir das soluções ácidas para eluição dos discos de ligação em diferentes concentrações.

Concentração de P (mg L ⁻¹)	Fator de eluição*		
	HCl (30 %)	H ₂ SO ₄ (10 %)	HNO ₃ (50 %)
1	1,00 (0,08)	0,95 (0,11)	1,02 (0,07)
10	1,07 (0,05)	1,00 (0,08)	0,98 (0,11)
25	1,02 (0,12)	0,89 (0,09)	0,97 (0,08)
50	1,05 (0,09)	0,91 (0,13)	0,95 (0,12)

*Os valores não diferem significativamente de 1,00 (teste *t*, Student, ao nível de confiança 95%).

Ao relacionar a massa eluída dos discos de gel de ligação (durante o intervalo de eluição) e a massa retida nos discos de gel de ligação, o fator de eluição mostra a capacidade deste procedimento em facilitar a análise da concentração do analito, já que a determinação do analito em solução (de eluição, neste caso) é mais rápida, acessível e diminui as possibilidades de contaminação caso fosse necessário incluir outras etapas ao procedimento.

2.3.7. Cinética de ligação

A absorção de P aumentou linearmente ($R^2 = 0,9932$) até o intervalo de 8 h (480 min), após esse período a taxa de acumulação de P nos géis de ligação diminuiu significativamente, conforme representado na Fig. 11.

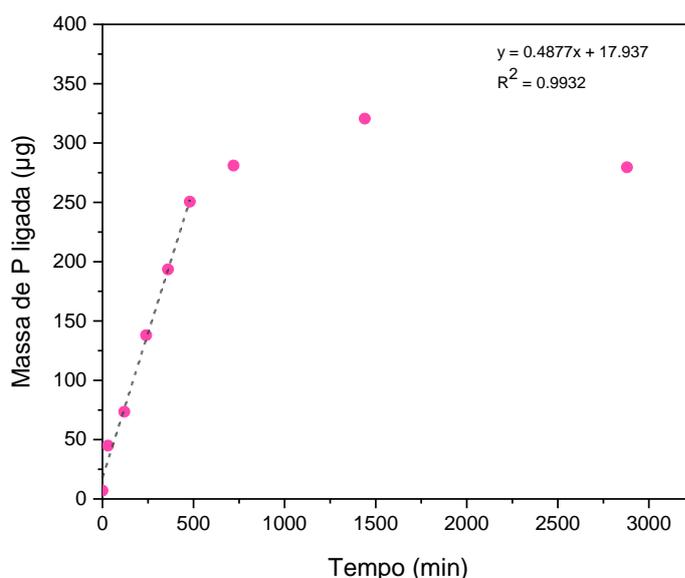


Figura 11: Massa de P ligada aos discos de gel de ligação sintetizado com o aumento do tempo.

Os géis de ligação sintetizados alcançaram valores de massa de P que representam o equilíbrio com a solução, ou ainda, absorveram de 7 a 250 µg P de forma linear em um intervalo de 480 min. Pode-se ainda inferir que acima dessa concentração de P o disco de gel de ligação alcança o esgotamento de ligação que pode ser sua capacidade máxima, e a partir de 250 µg P o disco de gel sintetizado não apresenta continuidade da cinética de ligação.

Santner e colaboradores (2010a) relataram a absorção do P aos discos de gel ligantes à base de ferridrita, em procedimento diferenciado, com aumento linear no intervalo de até 10 min. E ainda que a carga máxima < 15 µg cm⁻² P foi atingida após 60 min de exposição à solução de P.

Os valores obtidos pelo procedimento de imersão dos géis de ligação não foram utilizados para compor os parâmetros necessários para obtenção do valor de coeficiente de difusão por ter sido executado apenas com os géis de ligação separados e avulsos em solução de concentrações conhecidas. Para alcançar valor de coeficiente de difusão é indispensável a realização do experimento de imersão utilizando com o conjunto que garante a vedação do gel de ligação, a interposição do gel difusivo (como gradiente de concentração) e a membrana de proteção (que é além

de proteção, uma extensão da difusão); no entanto, tal composição não se fez presente no procedimento com resultados relatados.

2.3.8. Comparação de valores

A maior das motivações para a síntese de um gel de ligação que absorvesse o fósforo de forma a mimetizar a dinâmica deste elemento nos arredores da raiz das plantas, além da sistemática do dispositivo, é a questão do custo de todo o material necessário para a realização de experimentos de acompanhamento e avaliação de fertilizantes de liberação lenta. Assim sendo, foi realizada a quantificação do material sintetizado, o gel de ligação, para comparação com o valor do gel de ligação tido como referência durante este trabalho, que pode ser adquirido diretamente através da página da web do produto DGT[®] Research Ltda.

Dito isso, o material utilizado para sintetizar apenas o gel de ligação, o qual foi avaliado neste trabalho, tem um custo equivalente a US\$ 0,08 enquanto o valor do gel de ligação de ferridrita da marca DGT[®] equivale a US\$ 4,68, ou ainda, a diferença em percentual seria que o gel de ligação sintetizado neste trabalho tem custo 1,73 % do valor do gel de ligação DGT[®] a base de ferridrita. Essa comparação de valores tem como referência o valor médio de cotação da moeda no mês de agosto de 2021 e não inclui as taxas de importação.

2.4. Conclusão

Um gel de ligação para avaliar concentrações de P em soluções utilizando a técnica DGT foi sintetizado combinando resina Amberlite, acrilamida e agarose. O gel sintetizado apresentou homogeneidade com distribuição uniforme da resina utilizada para troca aniônica e resistência ao manuseio. Além disso, em comparação com gel de ligação de óxido de Fe relatado anteriormente (MENZIES; KUSUMO; MOODY, 2005; ZHANG et al., 1998^a), o gel sintetizado neste trabalho mostrou capacidade de ligação linear até uma concentração mais elevada, alcançando 50 mg L⁻¹, quando avaliado sem a presença da camada difusiva, o que sugere sua aplicação em estudos com solo. O material obtido apresentou fator de eluição próxima de 1,0 e ainda, pode ser sintetizado por um custo bem inferior ao produto DGT[®].

3. CAPÍTULO II – Avaliação da liberação de fosfato monoamônico através de revestimento polimérico aplicado em forrageiras

3.1. Introdução

3.1.1. Fertilizantes e meio ambiente

Uma das principais justificativas para o crescente uso de fertilizantes e investimento na melhoria desse produto em termos de qualidade, eficiência e sustentabilidade é a necessidade global em aumentar a produção de alimentos paralelamente ao crescimento exponencial contínuo da população mundial. Isso considerando que, embora existam muitas causas para a subnutrição e a pobreza, ainda se conta com menos terras aráveis devido à urbanização, industrialização e desertificação; o que leva à previsão de aumento da produção de alimentos em 70% para abastecer a população projetada para o ano de 2050, segundo a Food and Agriculture Organization (FAO) (AZEEM et al., 2014; FERTAHY et al., 2021; SANTOS et al., 2015).

Para tal, é crescente a quantidade de fertilizantes aplicados às produções agrícolas. Estudo divulgado pela FAO indica que o consumo mundial de nitrogênio (N), fosfato (P_2O_5) e fertilizantes potássicos (K_2O) em 2016 foi de 105.148.000, 44.481.000, 35.434.000 toneladas respectivamente e estimados aumentos de consumo em 6,1 %, 10,4 % e 13,5 % previstos para 2020 (FAO, 2019) Seguindo a mesma dinâmica, no Brasil foi constatado aumento em 34,3 % de fertilizantes entregues ao mercado entre os anos de 2015 e 2020 (ANDA, 2021).

A quantidade de fertilizante, em sua maioria de uso convencional, aplicados ao solo traz efeitos prejudiciais referentes à fisiologia das plantas (crescimento e qualidade nutricional), efeitos também prejudiciais ao meio ambiente causados pela perda de fertilizantes e assim, trazendo prejuízos econômicos.

Problemas como eutrofização e toxicidade das águas, poluição de águas subterrâneas, poluição do ar, degradação da qualidade do solo e mudanças nos ecossistemas foram observados durante anos como consequências da aplicação excessiva de fertilizantes e pesticidas, sendo levantadas questões de sustentabilidade da agricultura.

As altas aplicações de fertilizantes e pesticidas podem aumentar os nutrientes e toxinas das águas superficiais e subterrâneas, incidindo em custos de saúde e purificação de águas e diminuindo os valores de pesca (TILMAN et al., 2002). A deterioração do solo colabora para o desequilíbrio de habitats aquáticos, exigindo o investimento em fertilização, irrigação e energia para manter a produtividade de solos degradados (CASSMAN, 1999). A diminuição de bens e serviços causados pela redução e alteração da composição de espécies em sistemas não agrícolas é uma implicação já relatada, uma vez que a capacidade dos ecossistemas de fornecer serviços depende do número e do tipo de espécies presentes nesse mesmo ecossistema (LOREAU et al., 2001; TILMAN et al., 2001).

Prejuízos diretos e até imediatos aos agricultores são as perdas de nutrientes da composição fertilizante. O nitrogênio é escoado por lixiviação ou ainda volatilizado, enquanto o fosfato é fixado no solo. Apenas taxas entre 30 e 50% do nitrogênio aplicado e cerca de 25% do fósforo são absorvidos pelos plantios (LUBKOWSKI; GRZMIL, 2007; SMIL, 1999, 2000).

A baixa eficácia da aplicação dos fertilizantes convencionais está diretamente relacionada à recuperação dessa composição nutricional pelas plantas, já que apenas uma pequena parcela da formulação adicionada aos plantios é absorvida pelas plantas. A estratégia de correção mais urgente e pode-se dizer, mais esperançosa para atuar nessa questão é a adoção de fertilizantes ecologicamente corretos, pois caracteriza-se pela redução da dosagem de aplicação, prolongamento do período de disponibilidade de sua composição, eliminação de aplicações adicionais, redução da lixiviação, volatilização, nitrificação e fixação, e assim também a diminuição da poluição ambiental (CHALK et al., 2015; DUBEY; JHELUM; PATANJALI, 2011; PANG et al., 2019; TIMILSENA et al., 2015).

3.1.2. Fertilizantes de liberação lenta e de liberação controlada

Os fertilizantes ecologicamente corretos ou fertilizantes de eficiência aprimorada são formulados de maneira que os nutrientes sejam revestidos com materiais que possam ser degradados no solo e convertidos em dióxido de carbono, biomassa microbiana, água, metano ou compostos inorgânicos, quando mais simples, ou ainda, contando com outras tecnologias agregadas, como nanocompósitos com

extrusão de mistura plástica com fertilizante (PEREIRA et al., 2015), ou usando redes micro/nano para encapsular nutrientes (ZHOU et al., 2015).

De acordo com a publicação oficial 57 da Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO), fertilizante de liberação lenta ou controlada é o fertilizante de composição nutricional para plantas com sua disponibilidade de forma tardia para absorção e uso após a aplicação, ou que tem sua disponibilidade estendida significativamente comparado a um fertilizante de composição nutritiva disponível rapidamente tido como referência. Existem alguns mecanismos para prolongar sua disponibilidade inicial e/ou estender essa disponibilidade, como a semipermeabilidade do material polimérico usado para o revestimento, oclusão, materiais proteicos e outras formas químicas, que possibilitam a hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água (TRENKEL, 2010).

Considerando que não existe ainda uma base de classificação consolidada e institucionalizada para os fertilizantes de liberação lenta e controlada, podem ser definidos alguns princípios de classificação e segui-los, já que são produtos já imersos no mercado de consumo e considerados novos e revolucionários no campo da síntese de fertilizantes (AL-RAWAJFEH; ALRBAIHAT; ALSHAMAILAH, 2021).

Shaviv (2005) estabeleceu uma possível classificação para os fertilizantes de liberação tardia, seguindo a divisão: (1) compostos orgânicos de baixa solubilidade; (2) fertilizantes solúveis com barreira física; e (3) compostos inorgânicos de baixa solubilidade.

Ainda sobre classificação de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, podem ser encontradas outras abordagens (BLAYLOCK; KAUFMANN; DOWBENKO, 2005; LIU et al., 2008; ROSE, 2002). Mas vale a ressalva da distinção entre as duas nomenclaturas que é aceita majoritariamente na literatura; o fertilizante de liberação lenta é totalmente dependente das condições do solo e climáticas e não pode ser previsto, nem por valores aproximados e com o fertilizante de liberação controlada, quando o padrão de liberação, a quantidade e o tempo podem ser previstos dentro de um limite (AZEEM et al., 2014).

Apesar de ser uma estratégia com tecnologias que vem sendo agregadas, o termo fertilizante de liberação lenta foi descrito e reconhecido na década de 1960 por Oertli e Lunt, White e Hansen (HANSEN, 1966; OERTLI; LUNT, 1962; WHITE, 1965). O primeiro produto comercial foi produzido nos Estados Unidos em

1955 e era baseado em compostos de condensação de ureia e formaldeído, que foi melhorado combinando-o com polímeros em meados de 1960. A partir de então, os polímeros passaram a ser bastante utilizados para esta finalidade, quando por exemplo, a ureia revestida com enxofre e cera desenvolvida durante a década de 1960 nos EUA apresentou desempenho relativamente fraco. No entanto ao ser utilizado revestido com polímero teve maior aceitação no mercado, por oferecer melhor liberação de nutrientes (BLOUIN; RINDT; MOORE, 1971).

Já os fertilizantes NPK revestidos com enxofre foram desenvolvidos no Japão em 1975, mas na Califórnia foi produzido comercialmente o primeiro NPK já revestido com polímero em 1967, o qual usava resina como material de revestimento baseado em um copolímero de dicitlopentadieno e éster de glicerol (FERTAHÍ et al., 2021).

Em 1976 foi fabricado o primeiro fertilizante de liberação controlada pela Chisso-Asahi Fertilizer Company utilizando uma camada de poliolefina como revestimento para NPK com a marca Nutricote. Logo em 1982, a empresa SAG (Alemanha) fabricou o produto comercial Plantacote, composto de NPK e revestido de poliuretano. E em 1988, o produto Polyon foi desenvolvido pela Pursell Industries com revestimento de poliuretano ultrafino (JACOBS, 2004).

A primeira aplicação de fertilizante de ureia com revestimento orgânico de biopolímero à base de amido para liberação controlada foi realizada por Otey e colaboradores (1984). Nessa mesma linha de revestimentos de liberação controlada, em 1990 foi descrito o revestimento de quitosana e alginato (TEIXEIRA et al., 1990) e já em 1996 foi proposto o revestimento à base de lignina em fertilizante de ureia (GARCÍA et al., 1996).

Algumas características que diferenciam os fertilizantes revestidos são responsáveis pela sua forma de funcionamento, e assim, à medida que surgem necessidades específicas para utilização de fertilizantes, são sintetizados novos compostos e incorporadas tecnologias que vem preenchendo lacunas das necessidades de cada plantio.

3.1.3. Mecanismos de liberação tardia

A eficácia de um fertilizante de liberação tardia é proporcional ao mecanismo de liberação, e isso é difícil de definir, pois depende de vários fatores, como as condições agrônômicas por exemplo (AZEEM et al., 2014).

Existem mecanismos de liberação relatados na literatura com algumas pequenas divergências (GUO et al., 2005; LIANG; LIU; WU, 2007; WU; LIU, 2008). Porém, Shaviv (2005) e Liu e colaboradores (2008) propuseram um mecanismo de liberação para fertilizantes revestidos: modelo de difusão em múltiplos estágios.

Segundo este modelo, como ilustrado na Fig. 12, a partir da aplicação do fertilizante os grânulos absorvem água proveniente da irrigação e/ou umidade do solo, que condensa no interior do grânulo de fertilizante, provocando a dissolução parcial dos nutrientes. Com o aumento da pressão osmótica dentro do grânulo, este é impulsionado a aumentar de tamanho e causa um dos processos a seguir:

- Na primeira vertente, a pressão osmótica ultrapassa o limite de resistência do revestimento, rompendo o encapsulamento e toda a solução de nutrientes é liberada no solo; esse é o mecanismo de falha ou liberação catastrófica.
- No segundo processo, o revestimento do grânulo suporta a pressão osmótica e o fertilizante é liberado lentamente através da difusão, que é estimulada pelo gradiente de concentração ou gradiente de pressão, ou ainda uma combinação dos dois gradientes; esse é o mecanismo de difusão.

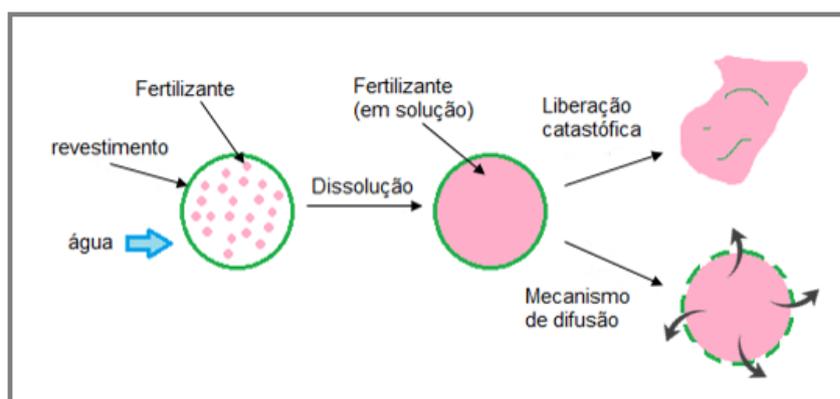


Figura 12: Mecanismos de liberação de nutrientes através do revestimento polimérico quando em contato com umidade. Fonte: imagem adaptada de Fertahi (2021).

Alguns outros fatores podem influenciar nesses processos, como a temperatura ambiente, umidade e pH do solo e presença de micro-organismos, podendo a composição do revestimento dar a possibilidade de controle desses fatores

3.1.4. Parâmetros de revestimento

Os fatores que afetam a taxa de liberação de nutrientes através do revestimento são basicamente caracterizados pela composição e processos que envolvem o encapsulamento dos grânulos, indicando a espessura e porosidade do revestimento (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ; KARAKULSKI, 2002).

Os fatores mais relevantes que afetam a taxa de liberação estão relacionados com a composição do revestimento, número de camadas e às técnicas de encapsulamento.

Quanto à composição do revestimento, tem-se que: 1 – hidrofobicidade: quando o material de revestimento é hidrofóbico, a afinidade entre a camada e a água é fraca, impedindo a penetração de grandes quantidades de água no interior do grânulo de fertilizante e diminuindo a dissolução (JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003); 2 – homogeneidade da solução de revestimento: a compatibilidade entre os componentes afeta a qualidade da formação do revestimento, podendo surgir duas ou mais fases na solução e apresentando rachaduras e falhas, atrapalhando as propriedades mecânicas e de adesão das membranas poliméricas. Para o revestimento resistir à pressão interna criada com a absorção de água, é feita a adição de plastificantes, reticulantes ou compatibilizantes (RIYAJAN; SASITHORNSONTI; PHINYOCHEEP, 2012); 3 – concentração do polímero: concentrações mais elevadas de polímero na solução de preparação do revestimento resultam maior espessura e menor porosidade nas camadas de encapsulamento dos grânulos. Camadas mais finas facilitam a aderência aos grânulos e maior porosidade (FERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2008; NIU; LI, 2012); 4 – viscosidade: as viscosidades muito baixas podem permitir a dissolução de fertilizantes solúveis em água; viscosidades muito elevadas provocam o aumento da concentração do polímero e a diminuição da porosidade (JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003).

A quantidade de camadas envolta dos grânulos de fertilizante pode ser uma ou várias da mesma solução de revestimento (BEIG et al., 2020; KUSUMASTUTI et al., 2019); duas ou três de soluções diferentes (CUI et al., 2020;

NOPPAKUNDILOGRAT; PHEATCHARAT; KIATKAMJORNWONG, 2015; QIAO et al., 2016); e ainda pelas mesmas ou diferentes técnicas de revestimento.

E finalmente, os métodos de revestimento pelos quais os fertilizantes podem ser encapsulados, como a pulverização de uma solução que é bastante utilizada com o auxílio de um revestidor giratório (BABADI et al., 2019; NAZ; SULAIMAN, 2016; NGUYEN et al., 2020); a precipitação de fluidos supercríticos (SEDIGHIKAMAL et al., 2015); imersão dos grânulos de fertilizante em solução de revestimento (LI et al., 2017); ou ainda por deposição de um pó usando técnica eletrostática (AGRAWAL; PANDEY, 2015). Todas as técnicas bem executadas e com soluções de revestimento dentro de condições adequadas a cada aplicação podem ser bem sucedidas, por vezes sendo necessária mais de uma camada de revestimento e/ou combinando duas ou mais técnicas de encapsulamento (FERTAH I et al., 2021).

3.1.5. Métodos de detecção e caracterização de espécies de P

A detecção e caracterização de espécies de P em amostras de ambientes naturais são necessárias para a compreensão do ciclo biogeoquímico de P, para que as espécies diferentes de P não sejam incluídas nos valores adquiridos em análises inadequadas para o objetivo de cada estudo (ALAM et al., 2021). Considerando também que as concentrações de compostos de P no ambiente natural são frequentemente baixas, apresentando o desafio de desenvolver métodos analíticos com limite de detecção suficientemente baixo (LOD) (WORSFOLD et al., 2013).

A determinação das formas de P pode, por vezes, ser realizada de forma indireta, convertendo-a em formas detectáveis. Bastante importante nas metodologias é o preparo das amostras (GARDOLINSKI et al., 2001; MAHER; WOO, 1998), sendo necessária a extração única ou sequencial ou, ainda, procedimentos de digestão (RUIZ-CALERO; GALCERAN, 2005; SOINNE, 2010; WORSFOLD et al., 2008; WUENSCHER et al., 2015).

As análises químicas mais utilizadas para determinação de espécies de P em amostras de ambientes naturais são colorimetria padrão (MURPHY; RILEY, 1962; SPIVAKOV; MARYUTINA; MUNTAU, 1999), sistema de análise em fluxo (FIA) (LIANG et al., 2006; MALCOLME-LAWES; WONG, 1990; SUSANTO et al., 1995),

cromatografia iônica (IC) (MONTGOMERY et al., 1998; OHTOMO et al., 2004; WALFORD, 2002), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (MORGAN; DANIELSON, 1983; TANAKA; ISHIZUKA, 1982), cromatografia de camada delgada (TLC) (KAHOVCOVÁ; ODAVIĆ, 1969; PARKER; PETERSON, 1965), cromatografia gasosa (CG) (MALLET; MALLET, 1989; YASUHARA, 1994), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (MANZOORI; MIYAZAKI; TAO, 1990; MIYAZAKI; KIMURA; UMEZAKI, 1982) e mais recentemente considerada como técnica de extração química, a difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) (DING et al., 2010; ZHANG et al., 1998^a).

3.1.6. Motivação do trabalho

É necessário o conhecimento a respeito do uso de fertilizantes de eficiência aumentada, principalmente com relação à dinâmica de nutrientes no solo. O fósforo, por ter espécies distintas, apresenta-se como nutriente que exige este conhecimento, principalmente em relação às suas características relacionadas às condições do solo, que, dependendo podem provocar sua imobilização e não disponibilização para as culturas. Sendo assim, optou-se pela adoção de uma fonte de nutrientes rica em P e N, para avaliar a eficiência do uso de fertilizantes encapsulados, nos quais o mesmo fertilizante foi encapsulado em diferentes espessuras. Além disso, misturas entre as diferentes formas de encapsulamento também foram avaliadas.

Dessa forma, pretendeu-se observar o comportamento dos fertilizantes de liberação tardia em diferentes níveis de encapsulamento quando aplicados em plantios realizados em casa de vegetação, sob condições controladas de temperatura e umidade. Foram determinados os teores de matéria seca produzida e a absorção de P e N pelas plantas como forma de estudar as diferenças na liberação de nutriente através de diferentes níveis de encapsulamento do mesmo fertilizante (fosfato monoamônico, MAP).

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Amostras

Uma fonte de fertilizante de fósforo e nitrogênio amoniacal, fosfato monoamônico (MAP), foi obtida comercialmente; utilizada como amostra para encapsulamento de diferentes espessuras de camada e configurando os diferentes tratamentos a serem adicionados aos plantios.

Os tratamentos foram avaliados em plantios realizados em casas de vegetação na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos (estado de São Paulo, Brasil). O solo utilizado foi um latossolo vermelho-amarelo de textura argilosa, com alto teor de matéria orgânica. Antes do uso, o solo foi seco ao ar e homogeneizado com auxílio de uma peneira de 2 mm e quimicamente caracterizado. As principais características químicas do solo para este experimento obtidas em análise realizada no Laboratório de Fertilidade dos Solos da Embrapa Pecuária Sudeste (RAIJ et al., 2001) foram: pH (H₂O) 5,0; P disponível 4 mg kg⁻¹; K disponível 1,4 mmolc kg⁻¹; matéria orgânica 27 g kg⁻¹; carbono total 16 g kg⁻¹; capacidade de troca catiônica (CTC) 59 mmolc kg⁻¹; Cu 2 mg kg⁻¹; Fe 31 mg kg⁻¹; Mn 5,5 mg kg⁻¹ e Zn 1,2 mg kg⁻¹.

Para a realização dos plantios foram selecionadas duas espécies de gramíneas: azevém (*Lolium perenne*) que foi plantado na fase inicial por ter crescimento favorável à estação do ano em que o experimento foi realizado; seguindo com o plantio de braquiária (*Urochloa brizantha* cv. Piatã), forrageira de maior resistência a mudanças de temperatura.

3.2.2. Reagentes e soluções

Para todos os experimentos desenvolvidos nesse trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada para preparo de soluções. Todas as vidrarias e tubos de polietileno utilizados foram imersos em ácido nítrico a 10 % v v⁻¹ (Vetec, Brasil) por no mínimo 24 h, lavados com água deionizada a 18 MΩ cm em sistema Milli-Q® (Millipore, Estados Unidos) e secos em capela de fluxo de ar.

Para os procedimentos de preparo de amostra foram utilizados ácido nítrico (Synth, Brasil) purificado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição Distillacid™ BSB-939-IR (Berghof, Alemanha) e H₂O₂ 30% m m⁻¹ (Sigma Aldrich, Alemanha).

As soluções de calibração utilizadas para a determinação de P foram preparadas a partir de diluição da solução estoque 1000 mg L⁻¹ (Specsol, Quimlab, Brasil).

Para avaliação da veracidade do procedimento de decomposição das amostras de fertilizantes foi utilizado material de referência certificado de fertilizante SEM 695 produzido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, Estados Unidos); a avaliação da veracidade do procedimento de decomposição da parte aérea das forrageiras foi feita com o emprego de material de referência de forrageira produzido pela Embrapa (RM-Agro E1001a).

Na preparação do solo anterior ao plantio foi utilizado calcário dolomítico com PRN 94% para a correção da acidez do solo.

3.2.3. Equipamentos e acessórios

Os grânulos do fertilizante comercial (MAP) foram encapsulados usando um revestidor de mesa giratório de metal com abas laterais internas de 25 cm, com rotação de 30 rpm e sob o fluxo de ar aquecido de 145 a 155°C.

As amostras e reagentes foram pesados em balança analítica (Shimadzu AUX 220, máx 220 g ± 0,1 mg). Os tubos utilizados para armazenar as soluções obtidas durante os experimentos foram de polipropileno, descontaminados em meio ácido (HNO₃ 10 %).

Os procedimentos de decomposição de matéria orgânica das amostras (fertilizante e parte aérea das plantas) foram realizados em forno micro-ondas de cavidade ETHOS 1 (Milestone, Sorisole, Itália) com frascos de polietileno modificado (TFM®), seguidos de análise de quantificação, por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) 4200 (Agilent, Austrália).

Para a análise da morfologia da amostra de MAP e dos revestimentos poliméricos em diferentes espessuras foi utilizado um JEOL JSM 6510 equipado com um dispersivo de energia do sistema de análise de raios-X (EDX); e o revestimento com ouro realizou-se em uma câmara de ionização (BALTEC Med. 020).

No preparo o solo foi inicialmente peneirado (malha 2 mm) e então adicionado a vasos de cerâmica com pequenas aberturas na parte inferior para drenagem.

A parte aérea das plantas passou por secagem em estufa com circulação forçada de ar (Fanem, São Paulo, Brasil), seguida de moagem em moinho de facas em aço inoxidável de bancada (tipo Wiley) com peneira de 1 mm (modelo 093/77, Manesco & Ranieri LTDA, Piracicaba, Brasil).

A quantificação da fração de nitrogênio foi realizada por análise elementar em CHN (modelo 2400, Perkin Elmer, Peabody, MA, EUA).

3.2.4. Encapsulamento e caracterização

Os grânulos do fertilizante comercial fosfato monoamônico (MAP) foram revestidos com resina de poliuretano à base de mamona. Este procedimento seguiu a metodologia descrita por Bortoletto-Santos e colaboradores (2016), sendo as quantidades calculadas a partir da massa de MAP. Assim, o revestimento foi disperso sobre os grânulos utilizando um revestidor de mesa giratório de metal de rotação de 30 rpm, sob o fluxo de ar aquecido.

Os revestimentos foram preparados em razões de massa de 2,0 a 8,0% em peso, em etapas de 2,0% em peso. Na amostra de MAP encapsulado com 2,0% em peso de revestimento, 20 g de polímero foi adicionado a 1,0 kg de MAP; o processo de revestimento envolveu apenas uma etapa para cada amostra preparada com as diferentes porcentagens, utilizando a massa necessária de poliuretano adicionada ao revestidor metálico já contendo os grânulos. O mesmo procedimento foi realizado para cada uma das amostras de MAP encapsulada (com 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 % de revestimento).

Após o procedimento de recobrimento da amostra de MAP, foram realizados dois procedimentos para caracterização do material: análise de imagem (microscopia eletrônica de varredura) e decomposição assistida por radiação micro-ondas para solubilização das amostras previamente à determinação de fósforo por MIP OES.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para caracterizar a morfologia do MAP e dos revestimentos poliméricos. As amostras foram dispersas em fita de carbono fixada na superfície de um disco metálico (stub), seguido de recobrimento com ouro em uma câmara de ionização e analisadas.

O procedimento de decomposição das amostras de MAP foi realizado seguindo procedimento baseado na digestão empregando ácido nítrico diluído

(MACHADO; PEREIRA-FILHO; NOGUEIRA, 2016), iniciando com a pesagem de 200 mg de amostra, adicionando 4 mL de HNO_3 14 mol L^{-1} previamente purificado em sistema de destilação, juntamente com 2 mL de H_2O_2 30 % m m^{-1} e 2 mL de água deionizada. O programa de aquecimento foi realizado em três etapas: (1) 20 min a 150 °C; (2) 20 min a 200 °C, ambas à 1100 W e seguida da etapa (3) de resfriamento por 10 min.

Após a decomposição, as soluções foram transferidas para frascos volumétricos e o volume completado para 50 mL com água deionizada.

Para avaliar a veracidade do procedimento o material de referência de fertilizante 695 (NIST) foi submetido ao mesmo procedimento de decomposição das amostras e, logo após, o elemento P foi determinado por MIP OES no comprimento de onda $\lambda = 214,915$ nm.

3.2.5. Estudo em casa de vegetação

Os vasos montados com o solo previamente descrito foram dispostos em um delineamento de blocos casualizados, com quatro repetições para cada tratamento, totalizando 32 vasos preenchidos com 3 kg de solo. De início foi realizada a correção do pH do solo com adição de 0,86 g kg^{-1} de calcário, sendo adicionada água e mantida a umidade durante 30 dias. Durante todo o experimento, o solo foi mantido com até 80 % da capacidade de retenção de água, passível de ajuste conforme necessário.



Figura 13: Disposição do experimento em casa de vegetação.

Após o período de correção de acidez do solo, foi feito o plantio de azevém (*Lolium perenne*). Para a adição de fertilizante, aguardou-se o período de 20 dias após o plantio, sendo mantidas 5 plantas de crescimentos iniciais semelhantes em cada vaso; o fertilizante foi colocado na região central e superficial dos vasos na quantidade de 200 mg de P kg⁻¹ de solo.



Figura 14: Vasos com o plantio de azevém (*Lolium perenne*).

Os tratamentos avaliados foram: (i) controle, sem adição de fertilizante; (ii) MAP 0, sem revestimento; (iii) MAP 2; (iv) MAP 4; (v) MAP 6; (vi) MAP 8; (vii) Mix 1; (viii) Mix 2. Sendo as amostras de MAP revestidos com porcentagens em massa de polímero de 2,0 a 8,0%. Foram preparadas duas misturas, o Mix 1 é uma mistura de todas as amostras de MAP (sem revestimento e MAP revestidos) e o Mix 2 é uma mistura das amostras de MAP 0 (sem revestimento), MAP 4 e MAP 8. Todos os tratamentos estão dispostos com sua composição e nomenclatura utilizada durante este trabalho na tabela 3. Com referência a quantidade em massa de P obtida a partir da determinação de P nas amostras de MAP, todos os tratamentos, incluindo as misturas, receberam a mesma quantidade de P, independente da presença ou não de revestimento. Os vasos que não receberam adição de fertilizante foram chamados de controle.

Tabela 3: Nomenclatura e composição dos tratamentos.

Nomenclatura	Composição do tratamento
MAP 0	MAP sem revestimento
MAP 2	MAP + 2% revestimento
MAP 4	MAP + 4% revestimento
MAP 6	MAP + 6% revestimento
MAP 8	MAP + 8% revestimento
Mix 1	33,3% MAP 0 + 33,3% MAP 4 + 33,4% MAP 8
Mix 2	20% MAP 0 + 20% MAP 2 + 20% MAP 4 + 20% MAP 6 + 20% MAP 8

Após 40 dias da adição dos tratamentos foi realizado o primeiro corte da parte aérea das plantas; outros três cortes foram realizados em intervalos aproximados de 30 dias. Logo após o quarto e último corte das plantas de azevém, estas foram totalmente retiradas e a seguir nos mesmos vasos foram plantadas sementes de braquiária (*Urochloa brizantha* cv. Piatã), que passaram pelo mesmo procedimento de quatro cortes da parte aérea em intervalos aproximados de 35 dias entre eles, mas desta vez sem nenhuma adição de fonte de nutrientes além da adição inicial no plantio anterior.

Figura 15: Vasos com plantio de braquiária (*Urochloa brizantha* cv. Piatã).

3.2.6. Avaliação da parte aérea das plantas

A parte aérea relativa aos oito cortes dos dois plantios foi analisada em relação a produção de matéria seca e teores de P e N. Após a determinação da matéria seca, reservou-se uma pequena quantidade de massa para a quantificação de nitrogênio. A outra fração foi utilizada para a decomposição assistida por radiação micro-ondas seguida da determinação de P por MIP OES.

3.2.6.1. Determinação da matéria seca

A parte aérea das plantas foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 60°C durante 72 horas e pesadas em balança analítica para obtenção da biomassa das amostras.

3.2.6.2. Digestão da parte aérea das plantas

As amostras de forrageira provenientes dos dois plantios, após a secagem, foram moídas em moinho de facas para, então, seguirem à etapa de decomposição assistida por radiação micro-ondas.

O procedimento utilizado para decomposição foi realizado com ácido nítrico diluído (ARAÚJO et al., 2002). Basicamente foram pesados 250 mg de amostra seca, adicionados 4 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹, 2 mL de H₂O₂ (30% m m⁻¹) e 2 mL de água deionizada, com programa de aquecimento em quatro etapas: (1) 5 min a 120 °C; (2) 10 min a 140 °C; (3) 15 min a 150 °C, seguidas de uma etapa (4) de 20 min de resfriamento.

Após a decomposição, os digeridos tiveram o volume completado para 50 mL com água deionizada.

Para avaliar a veracidade do procedimento o material de referência de forrageira (RM-Agro E1001a) foi submetido ao mesmo procedimento de decomposição das amostras.

3.2.6.3. Determinação de fósforo

Com as amostras decompostas, fez-se a diluição e então prosseguiu-se a determinação de fósforo pelo MIP OES no comprimento de onda $\lambda = 214,915$ nm.

3.2.6.4. Avaliação das produtividades agronômicas

Após as determinações de fósforo, juntamente com os valores de massa seca das amostras e massa adicionada dos fertilizantes, os valores de concentração e valores médios de produtividade agronômica foram obtidos para termos de comparação entre os tratamentos e avaliação da liberação de fósforo pelos diferentes tratamentos.

A concentração média de fósforo (C_{mP} , em mg g^{-1}) da parte aérea das plantas foi calculada a partir dos valores de absorção de fósforo (A_P em mg) determinado por MIP OES e dos valores da produção de massa seca (MS, em g) provenientes da pesagem da parte aérea obtida (equação 6).

$$C_{mP} = \sum A_P (\sum MS)^{-1} \quad (\text{equação 6})$$

A eficiência do uso de fósforo (EU_P , em g de massa seca por g de fósforo aplicado) foi calculada usando a equação 7.

$$EU_P = MS_P F_P^{-1} \quad (\text{equação 7})$$

onde MS_P é a produção de massa seca pela cultura com o P aplicado e F_P^{-1} é a quantidade de (fertilizante) fósforo aplicado.

A eficiência de recuperação pela cultura (ER_P , em mg de aumento na absorção de P por mg de P aplicado) foi calculada usando a equação 8.

$$ER_P = (A_P - A_0) F_P^{-1} \quad (\text{equação 8})$$

onde A_P é a absorção total de P pela biomassa de plantas que receberam P, e A_0 é a absorção total de P pela biomassa de plantas que não receberam P (controle).

E, finalmente, a eficiência fisiológica (EF_P , em g de aumento da massa seca por g de aumento na absorção de P do fertilizante) foi calculada através da equação 9.

$$EF_P = (MS_P - MS_0) (A_P - A_0)^{-1} \quad (\text{equação 9})$$

onde MS_0 é a produção de massa seca pelas plantas que não receberam P (controle).

3.2.6.5. Determinação de nitrogênio

Com as amostras da parte aérea após a secagem e pesagem, foi realizada a quantificação da fração de nitrogênio por combustão em analisador elementar, usando massa de 10 mg de massa seca de amostra.

3.2.6.6. Análise do solo após o plantio

Após a retirada das plantas, ao final do último corte do segundo plantio, o solo de cada vaso foi seco ao ar e submetido à caracterização química no Laboratório de Fertilidade dos Solos da Embrapa Pecuária Sudeste pelo método da resina (Raij et al., 2001) para avaliação dos nutrientes remanescentes no solo após os dois plantios.

3.2.6.7. Análise estatística dos resultados

Todos os resultados comparativos foram analisados pelo software Rbio: Biometria no R (R Software versão 4.0.5) e software Microsoft Excel. As diferenças entre os valores médios foram determinadas por análise de variância (ANOVA) e as diferenças entre os tratamentos foram comparados por teste de intervalo múltiplo de Duncan em um nível de significância ($p < 0,05$).

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Caracterização da amostra de fertilizante

As amostras de fertilizantes, MAP sem revestimento e com revestimento em diferentes espessuras, foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura mostrando em corte transversal dos grânulos a morfologia do fertilizante e, a qualidade de recobrimento no que se refere à adesão e homogeneidade.

A Fig. 16 mostra imagens MEV em corte transversal dos grânulos de MAP com e sem a camada de revestimento. A Fig. 16a mostra apenas a superfície do MAP (em azul), que exibiu uma superfície rugosa. Enquanto as Fig. 16b a 16e mostram que o poliuretano à base de mamona apresentou boa adesão e aplicabilidade na superfície do grânulo, apesar da rugosidade original dos grânulos. Destacando que a camada de polímero (em verde) cobriu uniformemente o grânulo

de MAP nas suas diferentes espessuras: $10,01 \pm 0,98$; $20,92 \pm 1,26$; $31,77 \pm 1,03$ e $38,60 \pm 1,25$ μm para MAP 2, MAP 4, MAP 6 e MAP 8, respectivamente.

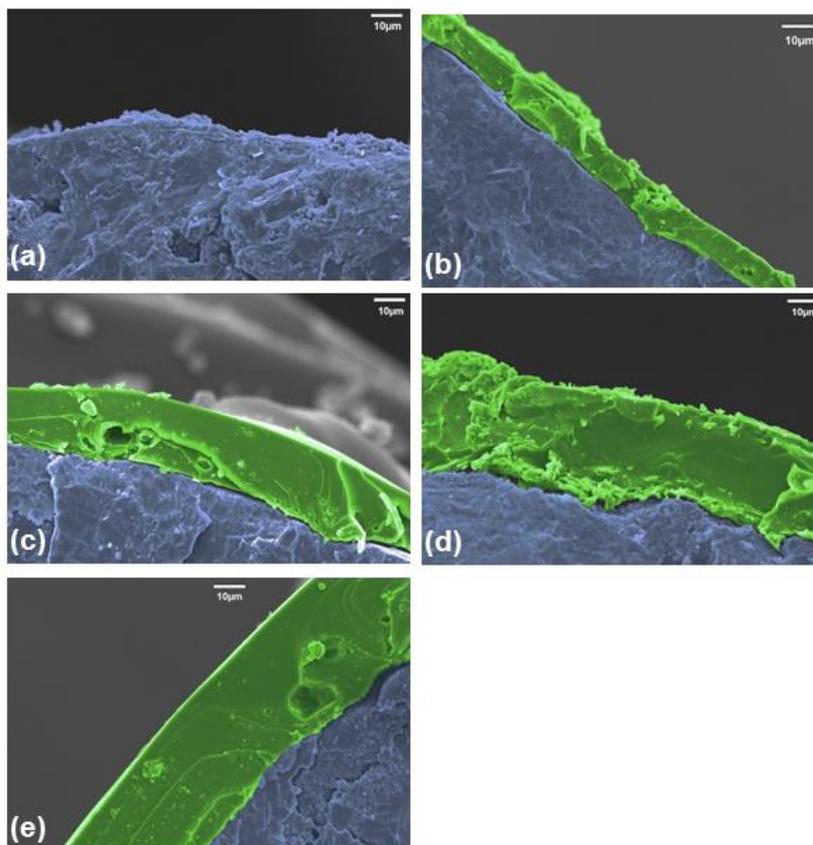


Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura transversal (MEV) de grânulos de MAP (a) não revestidos e (b-e) revestidos a 2, 4, 6 e 8% em peso, respectivamente. O fertilizante MAP e a camada de poliuretano são destacados em azul e verde, respectivamente.

O procedimento para determinação de fósforo por MIP OES apresentou veracidade de 84% com aplicação do material de referência de fertilizante (695 – NIST) e concentração de $P = 180,53 \text{ mg g}^{-1}$ no MAP sem revestimento

A partir da concentração de fósforo determinada na amostra de MAP foram calculadas as quantidades de fertilizante a serem adicionadas aos vasos na aplicação das amostras em casa de vegetação, tendo como referência 200 mg de P por kg de solo.

3.3.2. Aplicação em casa de vegetação

3.3.2.1. Determinação da matéria seca

A matéria seca utilizada como parâmetro de avaliação do aproveitamento nutricional pelas plantas foi acompanhada durante os dois plantios (azevém e braquiária) em cada um dos quatro cortes nas duas fases. O plantio de azevém e braquiária apresentam perfis contrários quando comparados os valores de produção de matéria seca entre as plantas que receberam fertilizantes com menor e maior porcentagem de encapsulamento (Fig. 17).

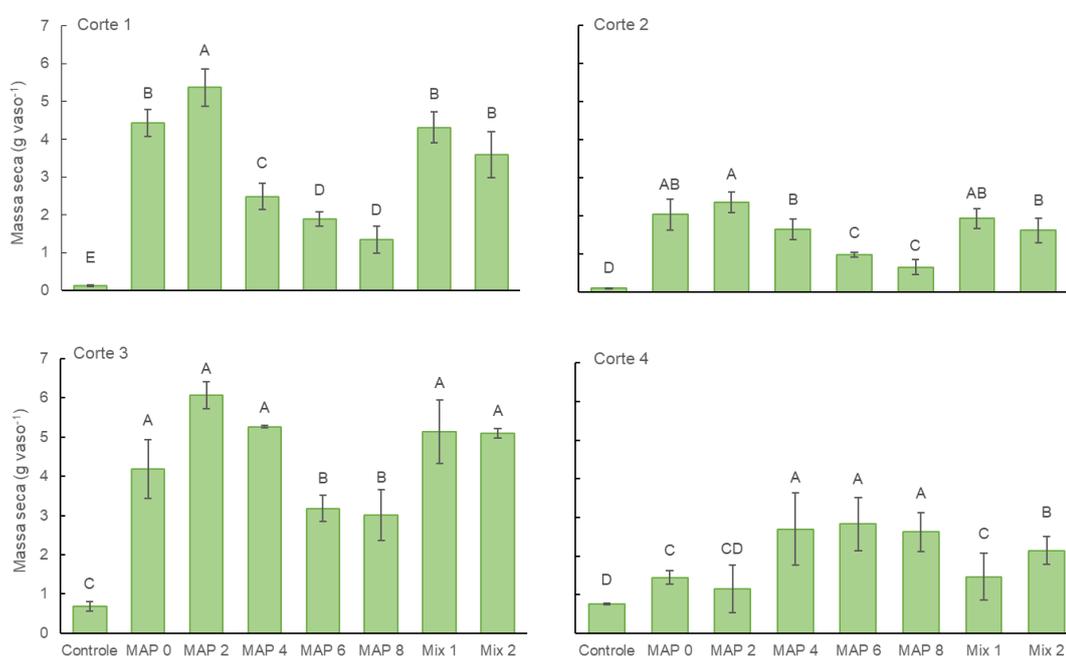


Figura 17: Matéria seca (em gramas) dos quatro cortes do plantio de azevém.

Os valores das barras com a mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

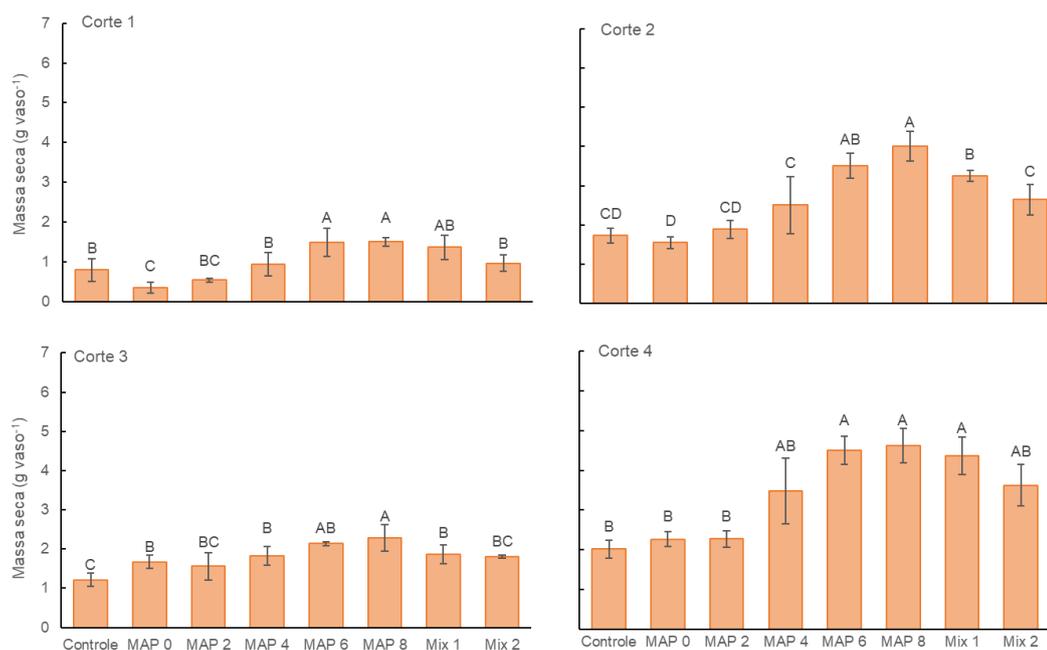


Figura 18: Matéria seca (em gramas) dos quatro cortes do plantio de braquiária.

Os valores das barras com a mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

Para o plantio de azevém, do primeiro até o terceiro corte (120 dias após o plantio), as plantas que receberam fertilizantes MAP 2 obtiveram maior rendimento em matéria seca, produção que apresentou similaridade apenas às plantas que receberam MAP 0 e MAP 4 (Fig. 17). E, a produtividade em matéria seca das três anteriores sendo superiores à das plantas que receberam MAP 6 e MAP 8, que são as amostras de fertilizante (MAP) com maior porcentagem de revestimento nos seus grânulos.

O quarto e último corte de azevém mostra o início da inversão dos perfis de produtividade, no qual já ocorre a diminuição de produção de matéria seca pelas plantas com MAP 0, MAP 2 e MAP 4, enquanto o MAP 6 e MAP 8 mantiveram a produção alcançada no corte anterior.

Na sequência do experimento (Fig. 18), para o primeiro corte do plantio de braquiária houve uma diminuição da quantidade de biomassa referente a todos os tratamentos, que possivelmente se deve à adaptação das novas plantas, inclusive de outra espécie, nos vasos que continuam plantas de azevém e já com adubação anteriormente efetuada. Nos três cortes seguintes, a produção de matéria seca com

MAP 6 e MAP 8 foi maior, indicando a liberação tardia de suas composições fertilizantes, apresentando semelhança com as misturas preparadas a partir das amostras de MAP com diferentes percentuais de encapsulamento.

Os perfis contrários de liberação nutricional pelos fertilizantes com diferentes percentuais de encapsulamento são observados resumidamente na tabela 4 com os valores acumulados por plantio para cada tratamento. As fontes de nutrientes com revestimento em menores porcentagens (MAP 0, MAP 2 e MAP 4) tiveram maiores produções no plantio inicial do experimento, sugerindo a liberação mais rápida de seus componentes de nutrição para as plantas e destacando a maior absorção nutricional das plantas que receberam fertilização MAP 2, o que pode indicar uma possível perda de nutrientes pela fonte nutricional MAP 0 por sua total disponibilidade nos cortes iniciais e aproveitamento ligeiramente inferior às plantas que receberam MAP 2.

Por outro lado, as fontes de nutriente com maiores porcentagens de revestimento (MAP 6 e MAP 8) mostraram uma aceleração no crescimento de sua produção para o plantio no segundo plantio quando ainda liberavam seus componentes de nutrição para as plantas, funcionando como uma reserva a longo prazo de nutrientes.

Tabela 4: Somatório de massa seca (em gramas) produzido nos plantios de azevém e braquiária*.

	Plantio de azevém	Plantio de braquiária
Controle	1,66 (0,22) C	5,74 (0,80) C
MAP 0	12,93 (1,51) A	5,82 (1,58) C
MAP 2	14,89 (1,29) A	6,25 (0,77) BC
MAP 4	12,82 (0,49) A	8,74 (2,17) B
MAP 6	8,08 (1,15) B	11,63 (0,33) A
MAP 8	6,13 (1,98) B	11,89 (0,57) A
Mix 1	12,48 (2,20) A	10,84 (0,72) A
Mix 2	12,43 (1,65) A	9,04 (0,74) B

*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

Em contrapartida, as misturas de fontes de nutrientes compostas por diferentes percentuais de encapsulamento mostram uma nutrição mais equilibrada durante todo o período de experimento, com liberação de sua composição de nutrientes suficiente para manter as plantas em crescimento relativamente equilibrado, se comparado aos valores díspares das demais fontes durante as duas fases do plantio, sendo dessa forma, compatível com o objetivo de alcançar um fornecimento mais equilibrado de nutrientes em uma única adição de fertilizante (inicial) para todo o período de experimento (oito cortes em dois plantios consecutivos).

3.3.2.2. Digestão da parte aérea das plantas

O procedimento de decomposição da matéria orgânica das amostras de forrageira foi realizado como método de preparo de amostra para a posterior determinação de fósforo em MIP OES. Para isso foi avaliada a veracidade do procedimento utilizando material de referência de forrageira (RM-Agro E1001a) submetendo-o ao mesmo procedimento de decomposição das amostras, no qual foi alcançada recuperação de 103,5% P.

3.3.2.3. Determinação de fósforo

A fração de massa de P na parte aérea coletada das plantas (de azevém e braquiária) foi expressa em termos de extração (mg vaso^{-1}) de fósforo.

Para o primeiro plantio (azevém), as plantas que tiveram extração de fósforo em maior quantidade foram as adubadas com MAP 2, que tem valores semelhantes aos de MAP sem revestimento (MAP 0), MAP 4 e às misturas, com pequenas diferenças significativas em relação às últimas (tabela 5). Vale ressaltar a concordância com os valores demonstrados pelo rendimento de biomassa de cada corte, nos quais é enfatizado o desempenho inicial e até predominante do MAP 2; o que pode ser explicado pela má qualidade do recobrimento do grânulo ou partes não revestidas significativamente, onde a dissolução ocorre sem qualquer barreira.

Tabela 5: Valores de extração de fósforo para os quatro cortes do plantio de azevém*.

Extração (mg vaso^{-1})

Controle	1,39 (0,23) D
MAP 0	58,46 (6,56) AB
MAP 2	77,97 (5,87) A
MAP 4	56,66 (10,97) AB
MAP 6	24,26 (4,85) C
MAP 8	24,31 (7,47) C
Mix 1	50,04 (9,51) B
Mix 2	42,15 (6,12) BC

*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

Em relação aos cortes seguintes, observa-se um aumento na absorção de fósforo (em mg g^{-1}) pelas plantas que receberam MAP 6 e MAP 8, alcançando valores equivalentes e até superiores à absorção de adubação considerada equilibrada, como as misturas (tabela 6); já as plantas que receberam MAP 2 e MAP 4 apresentaram absorção ainda superiores que os demais tratamentos.

Tabela 6: Valores de extração de fósforo para os quatro cortes do plantio de braquiária*.

	Absorção (mg g^{-1})	Extração (mg vaso^{-1})
Controle	6,49 (1,53) C	9,88 (1,31) C
MAP 0	12,83 (3,43) AB	11,36 (5,11) BC
MAP 2	15,77 (1,40) A	19,57 (5,39) B
MAP 4	14,84 (0,46) A	29,39 (9,74) A
MAP 6	11,06 (2,04) AB	31,32 (9,34) A
MAP 8	9,04 (1,93) B	31,97 (9,13) A
Mix 1	9,97 (0,92) B	27,53 (3,72) AB
Mix 2	7,84 (2,19) BC	21,91 (10,17) B

*Valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

Comparando-se os valores de extração de fósforo (em mg vaso^{-1}) destacam-se plantas que receberam MAP 6 e MAP 8, que se sobressaíram às demais, o que foi observado pela maior produtividade em termos de biomassa, com maiores

teores de P extraído. Este fato está diretamente relacionado à lenta liberação de P observada nas amostras de MAP com maior espessura de recobrimento (6 e 8% em massa). Após 120 dias de plantio aparentemente ocorre mudança na estrutura do revestimento pela ação de microrganismos presentes no solo, aumentando a quantidade de poros (fissuras) no recobrimento e consequente aumento na liberação de P (DA CRUZ et al., 2017).

3.3.2.4. Cálculos agronômicos

A determinação de P na parte aérea coletada das plantas (de azevém e braquiária) foi utilizada para avaliar o aproveitamento do P absorvido pelas plantas, também, através dos valores de rendimento agronômico.

Considerando a produtividade em matéria seca em relação ao fósforo aplicado (EU_P), as plantas que receberam MAP 6 e MAP 8 alcançaram apenas cerca de 54% de eficiência de uso de P dos tratamentos com adubações menos encapsuladas e de maior liberação nutricional inicial. Já a eficiência de uso de P de MAP 0, MAP 2, MAP 4 e as misturas (Mix 2 e Mix 2) mostram-se em um nível semelhante por apresentarem valores sem diferença significativa de crescimento referente aos quatro cortes iniciais.

Tabela 7: Eficiência de uso (EU_P), eficiência de recuperação (ER_P) e eficiência fisiológica (EF_P) e para o plantio de azevém nas diferentes fontes de tratamentos*.

	EU_P (g)	ER_P (mg)	EF_P (g)
MAP 0	21,55 (2,52) A	0,023 (0,005) B	838,4 (152,7) AB
MAP 2	24,82 (1,45) A	0,029 (0,004) A	772,1 (101,6) B
MAP 4	21,37 (1,13) A	0,026 (0,005) AB	807,9 (136,9) B
MAP 6	13,47 (1,63) B	0,016 (0,002) C	702,4 (135,6) B
MAP 8	13,15 (0,01) B	0,017 (0,003) C	496,1 (138,1) C
Mix 1	20,79 (2,28) A	0,021 (0,001) B	850,6 (90,5) AB
Mix 2	20,73 (2,75) A	0,018 (0,001) BC	1020,8 (85,4) A

*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $P < 0,05$).

O aumento de absorção de fósforo pela quantidade (fixa) de fósforo aplicado (ER_P) às plantas indica menor disponibilidade deste elemento com adubação de MAP 6 e MAP 8, que se mostraram mais eficazes, como pode ser observado na tabela 7. Valores cerca de 45% inferiores ao maior valor podem ser justificados pela menor absorção de fósforo na fase inicial de crescimento das plantas. Seguindo a mesma hipótese, tem-se que as recuperações de MAP 0 e das misturas Mix 1 e Mix 2 se assemelham em patamar intermediário quanto à eficiência de recuperação (ER_P). Desta forma, maiores valores foram obtidos por MAP 2 e MAP 4 que apresentavam menor proteção à liberação de fósforo, porém capazes de evitar maiores perdas desse elemento, quando comparado ao que ocorreu com a aplicação de MAP 0, com o P disponível integralmente desde o início de sua aplicação ao solo, diferente do que ocorre com a eficiência de recuperação das misturas intermediárias, a quais mantiveram a taxa de liberação equilibrada durante praticamente todo o experimento.

Avaliando o aumento da produção de biomassa em relação ao aumento da absorção de fósforo (EF_P), tem-se que, as misturas (Mix 1 e Mix 2) e o MAP 0 apresentaram maiores valores acompanhadas de um fornecimento inicial mais expressivo, seguido de valores intermediários pelos tratamentos MAP 2, MAP 4 e MAP 6, e ainda, com menor valor de eficiência fisiológica, o MAP 8 que representa os grânulos com maior espessura de revestimento, mas apesar de ser inferior aos demais tratamentos, equivale ainda a cerca de 49% do maior valor e 60% do valor alcançado

pelo tratamento MAP 0, sem revestimento, o qual teve toda sua composição disponível desde sua aplicação.

Na tabela 8 é apresentada a produtividade em termos de matéria seca em relação ao fósforo aplicado (EU_P). No momento inicial do experimento, as plantas que receberam adição de MAP 6 e MAP 8 apresentam valores superiores de eficiência de uso, invertendo o perfil de produtividade entre os tratamentos; Este resultado confirma o observado anteriormente, que os recobrimentos MAP 0 e MAP 2 apresentam resultados intermediários, aproximadamente 40% em relação à maior produtividade.

Tabela 8: Eficiência de uso (EU_P), eficiência de recuperação (ER_P) e eficiência fisiológica (EF_P) para o plantio de braquiária nas diferentes fontes de tratamentos com fertilizante*.

	EU_P (g)	ER_P (mg)	EF_P (g)
MAP 0	9,70 (0,94) D	0,011 (0,0036) AB	1835,1 (45,9) B
MAP 2	10,42 (1,29) D	0,014 (0,0023) A	215,2 (37,6) D
MAP 4	14,57 (3,62) C	0,014 (0,0008) A	436,1 (100,9) D
MAP 6	19,39 (5,41) AB	0,008 (0,0009) AB	1248,7 (55,0) C
MAP 8	25,31 (4,52) A	0,006 (0,0003) B	3966,2 (329,6) A
Mix 1	18,07 (3,66) B	0,006 (0,0003) B	1389,7 (191,8) C
Mix 2	15,07 (1,23) C	0,006 (0,0035) B	1218,6 (604,4) C

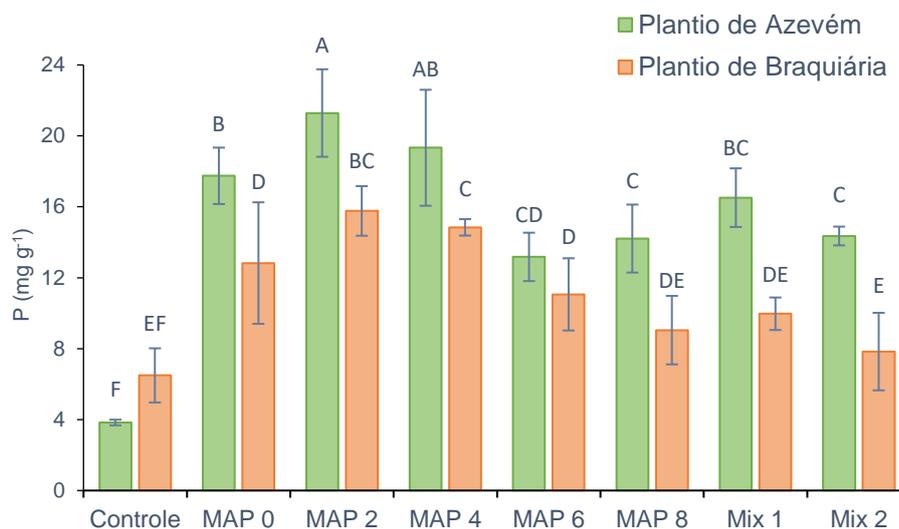
*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $P < 0,05$).

Quanto ao aumento de absorção em função da quantidade de fósforo aplicado às plantas (ER_P), observa-se menor disponibilidade deste elemento com adubação de MAP 6 e MAP 8, principalmente pelo seu aumento gradual justificado pela maior porcentagem (e espessura) de revestimento dos grânulos, porém com teores intermediários, comparáveis aos observados em relação às misturas (Mix 1 e Mix 2). Deve ser destacada a eficiência em relação à absorção de P dos revestimentos MAP 2 e MAP 4, apesar da diminuição em relação à produtividade da matéria seca.

A liberação lenta observada em relação ao revestimento MAP 8 propiciou aumento da produção da biomassa em conjunto com a elevação do teor de absorção de fósforo (EF_P). Por outro lado, os revestimentos MAP 2 e MAP 4

apresentaram baixa absorção de P, respectivamente 5 e 10% em relação ao valor mais elevado.

O comportamento em relação à absorção de fósforo nos diferentes plantios está apresentado na Fig. 19. São apresentadas as somas de absorção de P nas duas fases do experimento, podendo ser observada maior disponibilidade de P às plantas pelos fertilizantes com menor percentual de encapsulamento (MAP 0 e MAP 2) e a liberação tardia de fósforo às plantas pelos fertilizantes com maior percentual de encapsulamento. Em um segundo momento (no plantio de braquiária), os fertilizantes com grânulos mais protegidos alcançaram liberação equivalente e até um pouco superior e liberação equilibrada apresentada pelas misturas (Mix 1 e Mix 2), demonstrando liberação gradual de P.



Valores das barras com a mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $p < 0,05$).

Figura 19: Somatório da concentração de P (em mg g⁻¹) nos dois plantios do experimento.

As misturas de fertilizantes encapsuladas (Mix 1 e Mix 2) apresetaram perfil intermediário de liberação de P em relação às formulações avaliadas separadamente, compostas pelos mesmos teores de fósforo em encapsulamentos de diferentes espessuras, indicando as diferentes cinéticas de liberação.

3.3.2.5. Determinação de nitrogênio

Análise elementar foi realizada para determinar o teor de nitrogênio nas amostras da parte aérea das plantas em cada corte (Fig. 20) para avaliar a absorção desse elemento em relação às diferentes disponibilidades do P.

O N foi avaliado por ser um importante macronutriente, componente do fertilizante (MAP) e interferente na absorção de P quando em quantidades insuficientes para a nutrição das plantas. Pelo fato de o MAP conter N e P, em alguns casos a quantificação de N pode ser usada para o cálculo indireto de P (DA CRUZ et al., 2017).

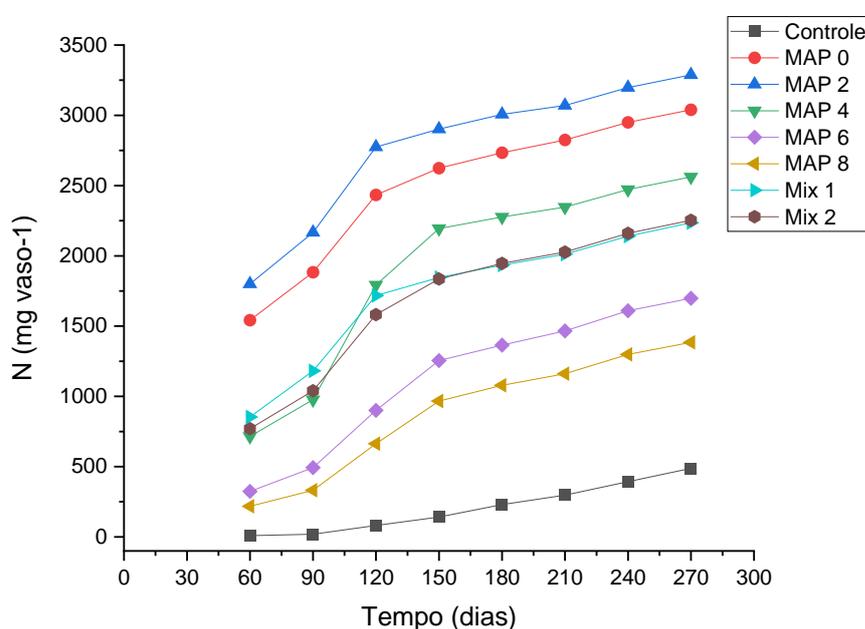


Figura 20: Nitrogênio acumulado (em mg vaso⁻¹) em cada tratamento durante 270 dias de experimento.

Assim como o perfil de absorção de fósforo, o nitrogênio foi extraído em maior quantidade no início do experimento pelas plantas que receberam adição de fertilizante com menor percentual de encapsulamento (MAP 2) e sem revestimento (MAP 0), o que indica maior disponibilidade de N logo após sua adição e provável perda de N por lixiviação, além da ineficácia do recobrimento MAP 2 para retardar a liberação.

O recobrimento MAP 4 não proporcionou nos cortes iniciais a mesma disponibilidade de nitrogênio, porém após 90 dias de plantio houve um crescimento

acentuado na absorção desse nutriente, voltando a diminuir a disponibilidade após 150 dias do plantio. Esse comportamento indica o comportamento intermediário entre os recobrimentos avaliados, com liberação lenta nos primeiros cortes, porém indicando ser recobrimento não eficaz o suficiente para uma difusão contínua e controlada, principalmente entre o período de 90 e 150 dias do plantio.

Um comportamento bem próximo ao comportamento do recobrimento MAP 4 foi observado nas plantas que receberam a adição das misturas (Mix 1 e Mix 2), porém sem o desvio acentuado de liberação observada com o recobrimento MAP 4. As misturas apresentaram disponibilidade equilibrada de nitrogênio durante todo o experimento, com liberação inicial mais acelerada, esperada pela maior solubilidade do N (adicionado na forma de amônio). Porém, devido ao revestimento de proteção dos grânulos, ainda se observou o fornecimento deste analito de forma contínua até o último corte deste experimento.

Os fertilizantes MAP com revestimentos em 6 e 8% em massa apresentaram liberação de N mais acentuada entre 90 e 150 dias de plantio, o mesmo observado em relação à liberação com os demais revestimentos avaliados, porém em quantidades menores, consequência da diferença de espessura de recobrimento, indicando maior eficiência da cápsula sintetizada em etapas para reduzir as imperfeições do recobrimento e permitir a difusão gradativa, abrindo os poros ou degradando a estrutura de forma mais lenta e estendida. Dessa forma, os revestimentos MAP6 e MAP8 mantiveram a disponibilidade de N de forma crescente, mesmo que em menor proporção, até o final do experimento.

3.3.2.6. Análise do solo após o plantio

O solo utilizado após o experimento foi analisado e algumas de suas características químicas são apresentadas nas tabelas 9 e 10. Os valores obtidos com a determinação de P disponível no solo após a retirada das plantas cultivadas indicam que a adição dos fertilizantes enriqueceu o solo com este nutriente, principalmente as amostras de MAP com menor porcentagem de revestimento, que apresentam maior liberação de P para o solo, indicando que grande parte deste nutriente permaneceu no solo. Como essa análise é feita em relação ao P extraível, provavelmente não tenha sido considerado o P não disponível para absorção das plantas, que ficou retido no solo.

Os valores de K disponíveis não apresentam variação significativa entre as amostras sendo justificado pela ausência desse nutriente na formulação fertilizante em valor expressivo.

Tabela 9: Características químicas do solo nos diferentes revestimentos (médias).

	P _{disponível} (mg kg ⁻¹)	K _{disponível} (mmolc kg ⁻¹)	CTC (mmolc kg ⁻¹)
Controle	6,7 (0,4) C	1,3 (0,2) A	84,2 (1,1) A
MAP 0	135,5 (34,3) A	1,3 (0,3) A	73,5 (2,5) C
MAP 2	151,2 (21,4) A	1,4 (0,3) A	71,2 (1,3) C
MAP 4	146,7 (25,4) A	1,0 (0,2) A	79,7 (9,8) AB
MAP 6	78,7 (29,8) B	0,9 (0,1) A	71,7 (3,3) C
MAP 8	53,0 (3,1) B	1,2 (0,2) A	80,2 (9,3) AB
Mix 1	143,5 (22,3) A	1,3 (0,4) A	81,5 (1,5) A
Mix 2	79,3 (21,2) B	1,1 (0,1) A	77,7 (3,9) B

*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; P < 0,05).

Alguns dos micronutrientes foram determinados como parâmetros de fertilidade do solo e algumas diferenças nos valores são observadas ao final do experimento, mas mantendo uma variação esperada para baixa necessidade das plantas com relação a esses elementos, considerando que a amostra fornece valores baixos de Fe e Mn.

Tabela 10: Características químicas do solo nos diferentes revestimentos (médias).

	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Controle	1,9 (0,1) A	20 (2) D	5,0 (0,7) C	1,4 (0,3) A
MAP 0	2,0 (0,2) A	36 (2) B	6,3 (0,5) C	1,4 (0,3) A
MAP 2	1,7 (0,1) B	35 (3) B	6,2 (0,8) C	1,2 (0,2) AB
MAP 4	1,7 (0,1) B	34 (2) B	7,7 (1,8) A	1,4 (0,2) A
MAP 6	1,6 (0,1) B	33 (5) BC	8,1 (1,4) A	1,2 (0,1) AB
MAP 8	1,7 (0,1) B	30 (5) C	7,5 (1,3) AB	1,3 (0,1) AB
Mix 1	1,6 (0,2) B	47 (4) A	7,9 (0,5) A	1,5 (0,4) A
Mix 2	1,8 (0,1) A	31 (5) C	7,3 (1,3) B	1,4 (0,1) A

*Os valores dentro de uma coluna seguidos pela mesma letra não diferem significativamente (teste de Duncan; $P < 0,05$).

É possível se observar pequena elevação dos teores de Fe e Mn com a adição do fertilizante. A elevação da disponibilidade do Fe pode ser explicada pelo pH 6,2, valor que não é favorável à fixação de P pelo Fe. Valores mais elevados de Mn foram obtidos nas amostras de solo que receberam adição de fertilizantes com maior porcentagem de revestimento, inversamente ao observado com o observado em relação aos valores residuais de P em relação aos revestimentos avaliados.

3.4. Conclusão

A liberação da composição do fertilizante de forma que a planta consiga manter sua nutrição durante todas as etapas do crescimento e ainda, sem prejuízos da fertilização ao ambiente (principalmente o solo) são as prioridades de uma adubação. Para isso, o uso de revestimento como proteção aos grânulos de P solúvel (MAP) inserido na composição de uma formulação em espessura adequada à liberação nutricional desejada se mostrou eficiente. A partir dos resultados obtidos em um experimento em casa de vegetação, pode-se inferir que a amostra de MAP revestida com resina de poliuretano a 8,0% em massa apresentou fornecimento da composição fertilizante lenta e estendida por período mais longo de plantio e isso teve forte influência advinda do recobrimento mais espesso e homogêneo; contrapondo a rápida e instantânea disponibilidade da composição nutricional das amostras de MAP que resultaram de revestimentos mais finos, com menor qualidade superficial decorrente da irregularidade dos grânulos.

Vale ressaltar que uma mistura com partes iguais de fósforo distribuída entre fertilizantes com revestimentos entre 2 a 8 % da composição em massa utilizada como adubação inicial em plantio de azevém e braquiária manteve o fornecimento de fósforo e nitrogênio capaz de suprir a necessidade de crescimento e produtividade em matéria seca, além de reduzir a perda da composição fertilizante susceptível a impactos ambientais.

4. CONCLUSÕES GERAIS

O uso de uma técnica que tem como princípio a difusão para a avaliação de fósforo no solo é importante para os estudos que envolvem a liberação deste elemento proveniente de fertilizantes para as plantas; portanto a adequação dessa técnica difusiva às necessidades de cada experimento faz-se necessária e a síntese de um gel de ligação para fósforo como parte integrante da execução da técnica é mais um passo para tal contribuição.

A síntese de um gel de ligação à base de resina Amberlite, acrilamida e agarose possibilitou capacidade de ligação linear de P até 50 mg L⁻¹, com fator de eluição 1,0. Foi possível a obtenção de um hidrogel com estrutura homogênea na distribuição da resina por todo gel e resistente ao manuseio. O custo do gel foi considerado relevante, ressaltando que foi possível a obtenção do gel com custos equivalentes a 2 % do valor de um gel de ligação para a mesma finalidade já existente no mercado disponível pela DGT[®] Research Ltda.

Um estudo da liberação de P proveniente de fertilizantes com espessuras distintas de revestimento mostrou que maior porcentagem em massa de recobrimento, dentro da faixa de 0 a 8 % de revestimento avaliadas, proporciona liberação lenta e tardia da composição nutricional que compõe o grânulo fertilizante, já que de 6 a 8 % em massa de recobrimento proporcionou espessura e qualidade de recobrimento suficientes para tal objetivo. As amostras com menor porcentagem de recobrimento em massa, 2 %, e a amostra sem revestimento ofereceram maior disponibilidade de nutrientes às plantas nos períodos iniciais do plantio seguido de uma expressiva diminuição da oferta nas etapas seguintes, o que leva à constatação de menor capacidade de retardo na liberação da composição dos grânulos como consequência da menor espessura e qualidade superficial de recobrimento que facilitam a disponibilidade rápida e instantânea de nutrientes.

Os revestimentos como proteção aos grânulos de fertilizante P solúvel se mostraram eficientes empregados em espessura adequada de acordo com a necessidade de liberação nutricional desejada ao plantio, favorecendo a produtividade além de reduzir a perda de nutrientes.

Portanto, os resultados obtidos permitem concluir que a utilização de recobrimento adequado juntamente com a fonte de fertilização é favorável à

produtividade de cultivos e à minimização de danos ambientais. Torna-se desejável a continuidade dos estudos para a obtenção de um material que torne possível a avaliação da liberação de nutrientes relevantes ao desenvolvimento das plantas, como o fósforo, dentro das condições existentes em laboratórios e em campo, para resultados mais próximos do comportamento da relação solo/planta. Neste enfoque, os resultados observados com os diferentes revestimentos e a estrutura obtida do gel sintetizado neste trabalho apresentam-se como promissores para os futuros desenvolvimentos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL, A. M.; PANDEY, P. Scale Up of Pan Coating Process Using Quality by Design Principles. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 104, n. 11, p. 3589–3611, 1 nov. 2015.
- AL-RAWAJFEH, A. E.; ALRBAIHAT, M. R.; ALSHAMAILEH, E. M. Characteristics and types of slow- and controlled-release fertilizers. In: **Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 57–78.
- ALAM, M. M. et al. Status and advances in technologies for phosphorus species detection and characterization in natural environment- A comprehensive review. **Talanta**, v. 233, n. 122458, p. 1–16, 1 out. 2021.
- ANDA. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. Disponível em: <<http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>>.
- ARAÚJO, G. C. L. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2121–2132, 2002.
- ARIAS, D. M. et al. Development and evaluation of a new colorimetric DGT technique for the 2D visualisation of labile phosphate in soils. **Chemosphere**, v. 269, p. 128704, 1 abr. 2021.
- 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.
- BABADI, F. E. et al. Response surface method in the optimization of a rotary pan-equipped process for increased efficiency of slow-release coated urea. **Processes**, v. 7, n. 125, p. 1–16, 2019.
- BARBER, S. A.; WALKER, J. M.; VASEY, E. H. Mechanisms for the Movement of Plant Nutrients from the Soil and Fertilizer to the Plant Root. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 204–207, 1963.
- BEIG, B. et al. Biodegradable polymer coated granular urea slows down N release kinetics and improves spinach productivity. **Polymers**, v. 12, n. 2623, p. 1–19, 2020.
- BERTRAND, I. et al. Chemical characteristics of phosphorus in alkaline soils from southern Australia. **Soil Research**, v. 41, n. 1, p. 61–76, 2003.
- BLAYLOCK, A. D.; KAUFMANN, J.; DOWBENKO, R. D. **NITROGEN FERTILIZER TECHNOLOGIES**. Western Nutrient Management Conference. **Anais...**Salt Lake

City, UT: 2005

BLOUIN, G. M.; RINDT, D. W.; MOORE, O. E. Sulfur-Coated Fertilizers for Controlled Release: Pilot Plant Production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 801–808, 1971.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C.; POLITO, W. L. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 33, p. 43790 (1–8), 2016.

CASSMAN, K. G. Ecological intensification of cereal production systems: Yield potential, soil quality, and precision agriculture. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, n. 11, p. 5952–5959, 1999.

CHALK, P. M. et al. **Fate and efficiency of ¹⁵N-labelled slow- and controlled-release fertilizers** *Nutrient Cycling in Agroecosystems* Kluwer Academic Publishers, , 8 jun. 2015. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10705-015-9697-2>>. Acesso em: 23 jun. 2021

COLEMAN, N. T.; THORUP, J. T.; JACKSON, W. A. Phosphate-sorption reactions that involve exchangeable a1. **Soil Science**, v. 90, n. 1, p. 1–7, 1960.

CUI, Y. et al. Poly-acrylic acid grafted natural rubber for multi-coated slow release compound fertilizer: Preparation, properties and slow-release characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 540–548, 2020.

DA CRUZ, D. F. et al. Role of Polymeric Coating on the Phosphate Availability as a Fertilizer: Insight from Phosphate Release in Soil Castor Polyurethane Coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 29, p. 5890–5895, 2017.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, n. 6463, p. 546–548, 1994.

DEGRYSE, F. et al. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. **Environ. Chem**, v. 6, p. 198–218, 2009.

DING, S. et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 21, p. 8169–8174, 2010.

- DING, S. et al. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: The first observation of their simultaneous release in sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 8297–8304, 2012.
- DUBEY, S.; JHELUM, V.; PATANJALI, P. K. Controlled release agrochemicals formulations: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 70, p. 105–112, 2011.
- FAO. World fertilizer trends and Outlook to 2022. **Food Agric. Organ. United Nations**, p. 1–40, 2019.
- 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.
- FERTAHI, S. et al. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, v. 330, p. 341–361, 10 fev. 2021.
- GARCÍA, M. C. et al. Use of Kraft Pine Lignin in Controlled-Release Fertilizer Formulations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 245–249, 1996.
- GARDOLINSKI, P. C. F. C. et al. Comparison of sample storage protocols for the determination of nutrients in natural waters. **Water Research**, v. 35, n. 15, p. 3670–3678, 2001.
- GUO, M. et al. Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 4206–4211, 2005.
- HANSEN, L. L. **Slow release fertilizer granule having a plurality of urethane resin coatings** United States Patent Office, , 10 dez. 1966.
- HARPER, M. P. et al. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 16, p. 2757–2770, 1998.
- HORTA, M. C.; TORRENT, J. **Dinâmica do Fósforo no Solo, Perspectiva Agronómica e Ambiental**. Castelo Branco, Portugal: IPCB, 2010.
- JACOBS, D. F. Variation in nutrient release of polymer-coated fertilizers. **National Proceedings: Forest and Conservation Nursery Associations 2004**, p. 113–118,

2004.

JAMBOR, J. L.; DUTRIZAC, J. E. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. 1998.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 413–417, 2003.

KAHOVCOVÁ, J.; ODAVIĆ, R. A simple method for the quantitative analysis of phospholipids separated by thin layer chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 40, p. 90–96, 1969.

KREUZEDER, A. et al. Gel for Simultaneous Chemical Imaging of Anionic and Cationic Solutes Using Diffusive Gradients in Thin Films. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 24, p. 12028–12036, 17 dez. 2013.

KUSUMASTUTI, Y. et al. Chitosan-Based Polyion Multilayer Coating on NPK Fertilizer as Controlled Released Fertilizer. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1–8, 2019.

LI, J. et al. Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 255–265, 2017.

LI, W. et al. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43–48, 2013.

LIANG, R.; LIU, M.; WU, L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, p. 769–779, 2007.

LIANG, Y. et al. Flow injection analysis of ultratrace orthophosphate in seawater with solid-phase enrichment and luminol chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 571, n. 2, p. 184–190, 2006.

LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York: Wiley-Interscience, 2001.

LIU, L. et al. A review: Controlled release systems for agricultural and food applications. **ACS Symposium Series**, v. 992, p. 265–281, 7 nov. 2008.

LOPES, A. S. **Manual internacional de fertilidade do solo**. 2. ed. Piracicaba: Potafos, 1998.

LOREAU, M. et al. **Biodiversity and ecosystem functioning: Current knowledge**

- and future challenges** Science American Association for the Advancement of Science, , 26 out. 2001. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/294/5543/804>>. Acesso em: 23 jun. 2021
- LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B. Controlled release fertilizers. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 4, p. 81–84, 2007.
- LUKO, K. S. et al. In situ determination of V(V) by diffusive gradients in thin films and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques using amberlite IRA-410 resin as a binding layer. **Analytica Chimica Acta**, v. 950, p. 32–40, 2017.
- MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of sample preparation for arsenic determination in mineral fertilizers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 7, p. 1273–1278, 2016.
- MAHER, W.; WOO, L. Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus. **Analytica Chimica Acta**, v. 375, p. 5–47, 1998.
- MALCOLME-LAWES, D. J.; WONG, K. H. Determination of orthophosphate in waters and soils using a flow analyser. **Analyst**, v. 115, n. 1, p. 65–67, 1 jan. 1990.
- MALLET, C.; MALLET, V. N. Conversion of a conventional packed-column gas chromatograph to accommodate megabore columns. **Journal of Chromatography**, v. 481, p. 27–35, 1989.
- MANZOORI, J. L.; MIYAZAKI, A.; TAO, H. Rapid differential flow injection of phosphorus compounds in wastewater by sequential spectrophotometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a vacuum ultraviolet emission line. **Analyst**, v. 115, n. 8, p. 1055–1058, 1 jan. 1990.
- MASON, S. et al. Performance of a Mixed Binding Layer for Measuring Anions and Cations in a Single Assay Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 6339–6346, 2005.
- MASON, S. et al. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin-films (DGT) and extraction methods. **Plant Soil**, v. 337, p. 243–258, 11 ago. 2010.
- MASON, S. D. et al. Soil test measures of available P (Colwell, resin and DGT) compared with plant P uptake using isotope dilution. **Plant and Soil**, v. 373, p. 711–722, 2013.
- MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (EDS.). **Química e mineralogia do solo Parte I**

- **Conceitos básicos**. Viçosa, Brasil: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.
- MENZIES, N. W.; KUSUMO, B.; MOODY, P. W. Assessment of P availability in heavily fertilized soils using the diffusive gradient in thin films (DGT) technique. **Plant and Soil**, v. 269, p. 1–9, 2005.
- MICHEL, F. M. et al. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, n. 5832, p. 1726–1729, 22 jun. 2007.
- MIYAZAKI, A.; KIMURA, A.; UMEZAKI, Y. Indirect determination of sub-ng ml⁻¹ levels of phosphorus in waters by di-isobutyl ketone extraction of reduced molybdoantimonylphosphoric acid and inductively-coupled plasma emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 138, p. 121–127, 1982.
- MONTGOMERY, R. M. et al. On-line sample preparation techniques for ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 804, n. 1–2, p. 55–62, 1998.
- MORGAN, D. K.; DANIELSON, N. D. Enzymatic determination of phosphate in conjunction with high-performance liquid chromatography. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 262, p. 265–276, 1983.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31–36, 1962.
- NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal of Controlled Release**, v. 225, p. 109–120, 10 mar. 2016.
- NGUYEN, T. H. et al. Empirical scale-up model of pan-coating process for controlled-release urea fertilizer production. <https://doi.org/10.1080/02726351.2020.1841348>, v. 39, n. 6, p. 773–780, 2020.
- NIU, Y.; LI, H. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(vinyl acetate). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12173–12177, 2012.
- NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 2, p. 1–11, 10 jan. 2015.
- OERTLI, J. J.; LUNT, O. R. Controlled Release of Fertilizer Minerals by Incapsulating Membranes: I. Factors Influencing the Rate of Release. **Soil Science Society of America Journal**, v. 26, n. 6, p. 579–583, 1 nov. 1962.

- OHTOMO, R. et al. Quantification of polyphosphate: different sensitivities to short-chain polyphosphate using enzymatic and colorimetric methods as revealed by ion chromatography. **Analytical Biochemistry**, v. 328, n. 2, p. 139–146, 2004.
- OTEY, F. H. et al. Starch Matrix for Controlled Release of Urea Fertilizer Felix. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1095–1098, 1984.
- PANG, L. et al. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. **Journal of Controlled Release**, v. 316, p. 105–115, 2019.
- PARKER, F.; PETERSON, N. F. Quantitative analysis of phospholipids and phospholipid fatty acids from silica gel thin-layer chromatograms. **Journal of Lipid Research**, v. 6, n. 4, p. 455–460, 1965.
- PENN, C. J.; CAMBERATO, J. J. A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. **Agriculture**, v. 9, n. 120, p. 1–18, 8 jun. 2019.
- PEREIRA, E. I. et al. Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: The impact of polymers on nanocomposite properties and function. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 3717–3725, 2015.
- 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.
- RAIJ, B. VAN et al. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Brasil: Instituto Agrônômico, 2001.
- RIYAJAN, S.-A.; SASITHORNSONTI, Y.; PHINYOCHEEP, P. Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 251–258, 5 jun. 2012.
- ROSE, R. **Slow Release Fertilizers 101**. Corvallis, Oregon: [s.n.].
- RUIZ-CALERO, V.; GALCERAN, M. T. Ion chromatographic separations of phosphorus species: A review. **Talanta**, v. 66, n. 2 SPEC. ISS., p. 376–410, 2005.
- SANTNER, J. et al. Ferrihydrite containing gel for chemical imaging of labile phosphate species in sediments and soils using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 18, p. 7668–7674, 2010a.
- SANTNER, J. et al. Ferrihydrite Containing Gel for Chemical Imaging of Labile Phosphate Species in Sediments and Soils Using Diffusive Gradients in Thin Films.

Analytical Chemistry, v. 82, p. 7668–7674, 2010b.

SANTNER, J. et al. High-resolution chemical imaging of labile phosphorus in the rhizosphere of *Brassica napus* L. cultivars. **Environmental and Experimental Botany**, v. 77, p. 219–226, 1 abr. 2012.

SANTOS, B. R. DOS et al. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 2015.

SEDIGHIKAMAL, H. et al. Sustained release coating of ibuprofen pellets at Wurster fluidization: statistical approach. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 45, n. 4, p. 341–347, 2015.

SHAVIV, A. **Controlled release fertilizers**. International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. **Anais...**International Fertilizer Industry Association, Paris, 2005

SIX, L.; SMOLDERS, E.; MERCKX, R. The performance of DGT versus conventional soil phosphorus tests in tropical soils—maize and rice responses to P application. **Plant and Soil**, v. 366, p. 49–66, 15 ago. 2012.

SMIL, V. Crop Residues: Agriculture's Largest HarvestCrop residues incorporate more than half of the world's agricultural phytomass. **BioScience**, v. 49, n. 4, p. 299–308, 1 abr. 1999.

SMIL, V. PHOSPHORUS IN THE ENVIRONMENT: Natural Flows and Human Interferences. **Energy Environ.**, v. 25, p. 53–88, 2000.

SMITH, S. J. et al. Novel synthesis and structural analysis of ferrihydrite. **Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 6421–6424, 4 jun. 2012.

SOINNE, H. **Extraction Methods in Soil Phosphorus Characterisation: Limitations and applications**. [s.l.: s.n.].

SPIVAKOV, B. Y. A.; MARYUTINA, T. A.; MUNTAU, H. Phosphorus speciation in water and sediments (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 11, p. 2161–2176, 1999.

STOCKDALE, A.; DAVISON, W.; ZHANG, H. High-resolution two-dimensional quantitative analysis of phosphorus, vanadium and arsenic, and qualitative analysis of sulfide, in a freshwater sediment. **Environmental Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 143–149, 2008.

SUSANTO, J. P. et al. Determination of micro amounts of phosphorus with Malachite Green using a filtration–dissolution preconcentration method and flow injection–

- spectrophotometric detection. **Analyst**, v. 120, n. 1, p. 187–191, 1 jan. 1995.
- TANAKA, K.; ISHIZUKA, T. Determination of phosphate in wastewaters by ion-exclusion chromatography with flow coulometric detection. **Water Research**, v. 16, n. 5, p. 719–723, 1982.
- TEASDALE, P. R.; HAYWARD, S.; DAVISON, W. In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 2186–2191, 1999.
- TEIXEIRA, M. A. et al. Assessment of Chitosan Gels for the Controlled Release of Agrochemicals. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, p. 1205–1209, 1990.
- TILMAN, D. et al. Diversity and productivity in a long-term grassland experiment. **Science**, v. 294, p. 843–845, 26 out. 2001.
- TILMAN, D. et al. **Agricultural sustainability and intensive production practices** *Nature* Nature Publishing Group, , 8 ago. 2002. Disponível em: <www.nature.com/nature>. Acesso em: 23 jun. 2021
- TIMILSENA, Y. P. et al. Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 1131–1142, 1 abr. 2015.
- TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A.; KARAKULSKI, K. Physical and chemical characteristics of polymer coatings in CRF formulation. **Desalination**, v. 146, p. 319–323, 2002.
- TRENKEL, M. E. **Slow- and Controlled- Release and Stabilized Fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Second ed. Paris, France: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010.
- VALI, N. et al. Pyrolysis of municipal sewage sludge to investigate char and phosphorous yield together with heavy-metal removal—experimental and by thermodynamic calculations. **Energies**, v. 14, n. 5, p. 1477 (1–8), 2021.
- WALFORD, S. N. Applications of ion chromatography in cane sugar research and process problems. **Journal of Chromatography A**, v. 956, n. 1–2, p. 187–199, 2002.
- WANG, S.; WU, Z. **DGT-based measurement of phosphorus in sediment microzones and rhizospheres**. [s.l: s.n.].
- WANG, Y. et al. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive

- gradients in thin films for measurements of cations and anions. **Analytica Chimica Acta**, v. 945, p. 1–10, 2016.
- WHITE, D. P. Survival, growth, and nutrient uptake by Spruce and Pine seedlings as affected by slow-release fertilizer materials. **Forest soil relationships in North America.**, p. 47–63, 1965.
- WORSFOLD, P. J. et al. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. **Analytica Chimica Acta**, v. 624, n. 1, p. 37–58, 2008.
- WORSFOLD, P. J. et al. Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 803, p. 15–40, 2013.
- 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.
- WUENSCHER, R. et al. A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe. **Plant, Soil and Environment**, v. 61, n. 2, p. 86–96, 2015.
- XU, D. et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 18, p. 10477–10484, 2013.
- YASUHARA, A. Determination of tris(2-chloroethyl) phosphate in leachates from landfills by capillary gas chromatography using flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 684, n. 2, p. 366–369, 1994.
- ZHANG, H. et al. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. **Analytica Chimica Acta**, v. 370, p. 29–38, 1998a.
- ZHANG, H. et al. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 704–710, 1 mar. 1998b.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 19, p. 3391–3400, 1995.
- ZHANG, Y. et al. Optimization of the diffusive gradients in thin films (DGT) method for simultaneous assay of potassium and plant-available phosphorus in soils. **Talanta**, v.

113, p. 123–129, 2013.

ZHOU, L. et al. Fabrication of a high-performance fertilizer to control the loss of water and nutrient using micro/nano networks. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, p. 645–653, 2015.