

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCar
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE

ÂNGELA FRACON MEDINA

**BIOCOMPÓSITOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA/LENTA DE
FERTILIZANTES: AVALIAÇÃO EM SOLO PELA TÉCNICA
REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO**

ARARAS

2018

ÂNGELA FRACON MEDINA

**BIOCOMPÓSITOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA/LENTA DE
FERTILIZANTES: AVALIAÇÃO EM SOLO PELA TÉCNICA
REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente (PPGAA), para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Linha de pesquisa: Tratamento e reaproveitamento de água e de resíduos agrícolas e agroindustriais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roselena Faez

Coorientador: Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza

ARARAS

2018

Fracon Medina, Ângela

BIOCOMPÓSITOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA/LENTA DE
FERTILIZANTES: AVALIAÇÃO EM SOLO PELA TÉCNICA
REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO / Ângela Fracon Medina.
-- 2018.

53 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Araras, Araras

Orientador: Roselena Faez

Banca examinadora: Claudinei Fonseca Souza, Mariana Altenhofen da
Silva, Regina Célia Pires

Bibliografia

1. liberação controlada. 2. fertilizante. 3. solo. I. Orientador. II.
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Helena Sachi do Amaral – CRB/8 7083



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ângela Fracon Medina, realizada em 23/03/2018:

Prof. Dra. Roselena Faez
UFSCar

Prof. Dra. Mariana Altenhofen da Silva
UFSCar

Prof. Dra. Regina Célia Matos Pires
IAC

Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza
UFSCar

*Dedico este trabalho e todos
que virão aos meus pais Luiz e
Regina, por todo apoio e carinho
nesta jornada acadêmica.*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por me guiar em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Luiz e Regina, por todo apoio e dedicação, que mesmo com as dificuldades da vida nunca desistiram de correr atrás de um futuro melhor.

A minha avó Eudair e minha tia Dinny, que sempre estavam dispostas a me guiar como se fossem minhas mães, ao meu Tio Sérgio por toda ajuda e carinho que dedicou a mim e a todos da minha família (Fernanda, Ricardo, Tia Laís, Eduardo e meus pipolhos) que sempre estavam ao meu lado mesmo quando eu estava longe.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Roselena Faez e meu coorientador Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza, por acreditarem em mim e me darem a oportunidade de trabalhar em seus grupos de pesquisa, me proporcionando um magnífico conhecimento científico durante o mestrado. Muito obrigada por toda a paciência.

A coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente, por estar sempre de prontidão.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, proporcionando a concretização de todo o trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes (Lab-MPB) (Camila, Débora, Lucas e Priscila) e as meninas (Thais, Marília, Glaucia, Júlia e Andressa) do Grupo de Estudos em Engenharia de Água, Solo e Ambiente (EASA), pelo companheirismo nas pesquisas.

Aos técnicos do DRNPA da UFSCar *campus* Araras, Gabriela e Anselmo, pela ajuda durante os experimentos.

As Pós-Doutorandas Josiane e Adriana, por todo apoio que me deram no momento que mais me senti sozinha na pesquisa.

Aos meus grandes amigos (Letícia, Mariana, Beatriz, Camila, Tamires, Marília e Hugo) que estavam presentes nos momentos mais importantes da minha vida e tenho a certeza que irão estar em muitos outros.

Ao meu namorado (Gustavo), pelo apoio e incentivo, tanto na pesquisa quanto na vida.

E agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e contribuíram para que este dia chegasse.

Resumo

O uso de fertilizante na agricultura é uma prática comumente utilizada no cenário agrícola. Com o passar dos anos a necessidade de ampliar a produtividade nas áreas de cultivo será inevitável diante do crescimento da população. Neste cenário, novas tecnologias têm surgido como forma de otimizar a quantidade de fertilizantes utilizada. Uma das alternativas é o uso de materiais que liberem de forma lenta e/ou controlada o nutriente, denominados fertilizadores. Neste trabalho, materiais fertilizadores à base de um polímero biodegradável, quitosana, foram avaliados quanto à sua eficiência na liberação de fertilizantes na água e no solo. A quitosana foi utilizada juntamente com o fertilizante KNO_3 e a argila montmorilonita, formando microesferas, microcápsulas e macroesferas. Os materiais foram inseridos no solo e a liberação de íons foi monitorada pela técnica Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR). O monitoramento foi realizado a partir de sondas inseridas em vasos contendo solo arenoso, com e sem monitoramento da capacidade de campo, obtendo resultados de umidade e condutividade elétrica. Verificou-se que as microcápsulas apresentam comportamento mais lento de liberação tanto em água quanto em solo, atribuído ao encapsulamento tipo casca-carço. Verificou-se que apesar da rápida liberação em água (2h) os materiais (QF2F, QAF2F, QRF2F, QRAF2F, QF3F, QAF3F, QRF3F e QRAF3F) apresentaram liberação contínua pelo período de análise em solo (~100 dias). Adicionalmente, observou-se que a liberação é dependente da água e alguns materiais retiveram água (QF3F, QAF3F), de forma similar a hidrogéis. Diante dos resultados obtidos conclui-se que as microesferas, microcápsulas e macroesferas possuem liberação distinta na água e no solo e esta é característica da composição de cada material. Vale ressaltar que a TDR além de determinar a mobilidade iônica no solo permitiu, também, avaliar outras características do material como a dependência da liberação com a água, o comportamento de hidrogel e a degradação do material em função da sua vida útil.

Palavras-chave: liberação controlada, fertilizante, solo, biocompósitos.

Abstract

The use of fertilizer in agriculture is a widely used practice in the agricultural scenery. Over the years, the need to rise productivity in the growing areas will be inevitable in the face of population growth, reflecting the increased use of fertilizers and water. In this scenario, new technologies have emerged as a way of optimizing the amount of fertilizers used. One of the alternatives is the use of materials that release the nutrient in a controlled or slowly way, denominated fertireleasers. In this work, fertilizer materials based on a natural and biodegradable polymer, chitosan, were evaluated for their efficiency in the release of fertilizers in water and soil. The chitosan was used both with KNO_3 fertilizer and montmorillonite clay, producing microspheres, microcapsules and macrospheres. The materials were inserted in the soil and the release of ions was analyzed by the Time Domain Reflectometry (TDR) technique. The measurements were made from probes inserted in containers containing sandy soil, with and without field capacity monitoring, getting results of humidity and electrical conductivity. The microcapsules present a slower release behavior in both water and soil, attributed to core-shell encapsulation. In spite of the rapid release in water (2h) the materials (QF2F, QAF2F, QRF2F, QRAF2F, QF3F, QAF3F, QRF3F e QRAF3F) presented continuous release in soil during the period of analysis (~100 days). Additionally, the release is dependent on water and since some materials retained water (QF3F, QAF3F), similar to hydrogels behavior. We concluded that the microspheres, microcapsules and macrospheres have different release in water and soil and this is characteristic of the composition of each material. It is worth noting that TDR, besides determining the ionic mobility in the soil, also allowed to evaluate other characteristics of the material such as the dependence of the release with the water, the hydrogel behavior, and the degradation of the material as a function of the lifespan.

Key words: controlled release, fertilizer, soil, biocomposites.

Lista de Figuras

Figura 1 Representação do mecanismo de liberação de materiais fertilizantes.....	4
Figura 2. Estrutura química da Quitosana	5
Figura 3. Reflectômetro (Campbell Scientific – TDR 100) e bateria (PS 100).....	7
Figura 4. Imagem do experimento em laboratório fechado (i) e casa de vegetação (ii) 10	10
Figura 5. Representação da Sonda TDR completa com cabo coaxial (A), hastes de aço inoxidável e conector (B)	11
Figura 6. Representação esquemática de microesferas (a), microcápsulas (b) e macroesferas (c) utilizadas para determinação da liberação do fertilizante no solo	16
Figura 7. Representação do acondicionamento do material em sachês de chá e do sistema de liberação em água	16
Figura 8. Imagens representativas da elaboração dos baldes do experimento: a) dreno envolto por um tecido geotêxtil e b) balde utilizado com dreno	18
Figura 9. Representação dos baldes completos com o solo.....	18
Figura 10. Representação da disposição dos baldes	19
Figura 11. Imagem da vista superior do balde com disposição das sondas: A) sondas laterais e B) sonda central, apresentando a distância entre elas	19
Figura 12. Etapas de preparação dos vasos para avaliação em solo da liberação do fertilizante KNO ₃	20
Figura 13. Perfil de liberação de íons potássio em água das microesferas QAFT1, QAFT2 e QAFT3.	22
Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura representativo da superfície com ampliação de 3000x (a) e EDS (b) representativo da microesfera QAFT1.....	23
Figura 15. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (a) sem material e sem manejo de água e (b) sem material e com manejo de água	24
Figura 16. Valores médios da condutividade elétrica e umidade para solo (a) com material (QAFT1) e sem manejo de água e (b) com material (QAFT1) e com manejo de água.....	25
Figura 17. Concentração de K ⁺ após lavagem do solo (média dos valores obtidos dos quatro vasos).....	26

Figura 18. Perfil de liberação de íons potássio das microesferas e microcápsulas em água.....	27
Figura 19. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das microesferas obtidas em duplo fluído (2F) (Ampliação de 5.000 x).....	28
Figura 20. EDS representativo das microesferas obtidas em duplo fluído (2F).....	29
Figura 21. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das microcápsulas obtidas em triplo fluído (3F) (Ampliação de 5.000 x)	30
Figura 22. EDS representativo das microcápsulas obtidas em triplo fluído (3F).....	31
Figura 23. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo sem material	32
Figura 24. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo fertilizante puro (KNO ₃).....	32
Figura 25. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo as microesferas (a) QF2F, (b) QAF2F, (c) QRF2F e (d) QRAF2F	34
Figura 26. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana/fertilizante (QF3F).....	36
Figura 27. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana/argila/fertilizante (QAF3F).....	37
Figura 28. Média da condutividade e umidade (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana reticulada/fertilizante (QRF3F)	38
Figura 29. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana reticulada/argila/fertilizante (QRAF3F).....	38
Figura 30. Concentração de K ⁺ após lavagem do solo (média dos valores obtidos dos quatro baldes de 2-Fluido (2F) e 3-Fluido (3F))	39
Figura 31. Microscopia Eletrônica de Varredura quitosana/argila/KNO ₃ produzida por gotejamento.	42
Figura 32 Valores médios da condutividade elétrica e da umidade do solo (sondas centrais e laterais) dos materiais quitosana, quitosana/argila/fertilizante/triplo fluído (QAF3F), quitosana/argila/fertilizante por gotejamento (BQAF) e fertilizante comercial	43
Figura 33 Concentração de K ⁺ pós lavagem do solo (média dos valores obtidos)	44

Lista de Tabelas

Tabela 1. Análise físico-hídrica do solo nas profundidades de 0-0,15 m e 0,015-0,30 m	11
Tabela 2. Teor de KNO_3 , argila e quitosana nas microesferas, microcápsulas e macroesferas	13
Tabela 3 Teor de K^+ no material no início do experimento e após lavagem do solo com 2L e 10L de água	27
Tabela 4. Teor de K^+ no material no início do experimento e após lavagem com 2 L e 10 L de água e a condutividade elétrica inicial de cada material	40
Tabela 5 Análise de variância da comparação dos materiais na liberação no solo e comparação das médias através do Teste Tukey a 5 % de significância.....	41
Tabela 6 Teor de K^+ do material no início do experimento e após a lavagem com 2 L e 10 L de água	45

Lista de Equações

Equação 1 Equação da umidade do solo	20
Equação 2 Equação da condutividade elétrica do solo nos vasos com materiais.....	20

Sumário

Resumo	iv
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	2
2.1. Agricultura e ambiente.....	2
2.2. Fertilizantes.....	2
2.3. Fertilizantes de liberação controlada (fertilizadores)	3
2.4. Polímero Biodegradável e Biocompósitos: Quitosana e Quitosana/Argila	4
2.5. Métodos de determinação de perfil de liberação no solo.....	6
3. Objetivo.....	9
4. Objetivos específicos.....	9
5. Hipótese.....	9
6. Material e Métodos.....	10
6.1 Localização do Experimento	10
6.2 Solo.....	10
6.3 Sondas TDR.....	11
6.4. Preparo dos materiais fertilizadores (microesferas, microcápsulas e macroesferas).....	12
6.4.1 Quitosana-Fertilizante 2-fluido (QF2F)	13
6.4.2 Quitosana-Argila-Fertilizante 2-fluido (QAF2F).....	13
6.4.3 Quitosana reticulada 2-fluido (QR2F e QRAF2F).....	14
6.4.4 Quitosana-Fertilizante 3-fluido (QF3F)	14
6.4.5 Quitosana-Argila-Fertilizante 3-fluido (QAF3F).....	14
6.4.6 Quitosana reticulada 3-fluido (QR3F e QRAF3F).....	14
6.4.7 Quitosana-Argila-Fertilizante por gotejamento (BQAF)	15
6.4.8 Quitosana-Argila-Fertilizante (QAFT1, QAFT2 e QAFT3).....	15
6.5 Liberação em água.....	16
6.6 Liberação no solo.....	16
6.7 Determinação de potássio após lavagem do solo	21
6.7 Análise estatística dos resultados de liberação no solo	21
7. Resultados e Discussão.....	22

7.1. Avaliação da necessidade de irrigação durante a liberação do material fertilizador	22
7.1.1 Avaliação da liberação em água.....	22
7.1.2 Avaliação da liberação no solo.....	23
7.1.3. Determinação de potássio após lavagem do solo	26
7.3. Avaliação do perfil de liberação de microesferas e microcápsulas	27
7.3.1. Avaliação da liberação em água.....	27
7.3.2. Avaliação da liberação no solo.....	31
7.3.3 Determinação de potássio após lavagem do solo	39
7.3.4 Análise estatística dos resultados de liberação no solo	40
7.4 Comparação entre liberação do potássio em água e em solo	41
7.5 Avaliação da diferença do tamanho de partícula e comparação com um material comercial de liberação lenta/controlada	41
7.5.1 Determinação do potássio após lavagem do solo.....	44
8. Conclusão	45
9. Trabalhos futuros.....	46
10. Referências bibliográficas	47

1. Introdução

De acordo com a ONU, para atender nove bilhões de pessoas em 2050, a produção de alimentos precisará ter um aumento de 65 % (FAO, 2015). Esses números refletem a necessidade do aumento da produtividade nas áreas de cultivo, o que requer uma maior utilização de fertilizantes e água, gerando assim a necessidade de soluções viáveis ao meio ambiente. A necessidade do aumento da produção de alimentos é devido ao aumento da população e à competitividade dos produtos agrícolas tem estimulado as cooperativas e os produtores agrícolas buscarem técnicas alternativas para a melhoria da produtividade e, conseqüentemente, reduzir os custos nesta área.

O Brasil é considerado um dos maiores importadores de fertilizantes do mundo, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos. Algumas das justificativas para essa grande importação são as extensas áreas de cultivo agrícola e a produção insuficiente de adubos nitrogenados (WELTER et al., 2011).

A aplicação de fertilizantes em produções agrícolas precisa ser feita em quantidades apropriadas de nutriente, pois, a cada novo ciclo da planta o solo pode apresentar dinamismo (CAMARGO, 2012).

Os fertilizantes são utilizados para suprir as necessidades nutricionais das plantas e variam entre os micronutrientes (boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco) e os macronutrientes (nitrogênio, fosforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre), sendo que esses nutrientes, muitas vezes, não estão disponíveis no ambiente (AZEEM et al., 2014; TRENKEL, 1997).

Atualmente, pesquisas no âmbito de sistemas de liberação lenta/controlada (fertilizadores) têm sido realizada para otimizar o consumo de fertilizante nas plantações agrícolas e, em alguns casos, melhorar o aproveitamento da água (AZEEM et al., 2014).

Diante dessas informações, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de microesferas, microcápsulas e macroesferas fertilizadoras, baseadas em quitosana e nitrato de potássio, no solo com monitoramento da umidade e da condutividade elétrica através da técnica de monitoramento Reflectometria no Domínio do Tempo (sigla em inglês, TDR). Este trabalho integra diferentes áreas (química, agronomia e ambiental) focando no desenvolvimento de materiais poliméricos fertilizadores biodegradáveis para aplicação de nutrientes no solo.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Agricultura e ambiente

Diante do relatório divulgado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), os países necessitam preocupar-se com o meio ambiente e tomar medidas mais inteligentes diante das alterações climáticas que vem ocorrendo no planeta. Dados mostram que existem três principais fontes de emissão de gases de efeito estufa na agricultura: o gás produzido nos sistemas digestivos dos ruminantes (58 %), o estrume deixado nas pastagens (23 %) e os fertilizantes (6 %) (Consea, 2016).

Atualmente, existe a necessidade de aplicar medidas que minimizem danos ambientais, levando em consideração que a agricultura pode contribuir com a degradação do meio ambiente (FERREIRA et al., 2016).

Historicamente, a Revolução Verde, conhecida por atribuir inovações tecnológicas na agricultura para a obtenção de uma maior produtividade agrícola, provocou um aumento na utilização de agroquímicos e fertilizantes. Conseqüentemente, ocasionou problemas para a saúde pública e danos ao meio ambiente (FERREIRA et al., 2016). Hoje, pode-se dizer que a agricultura está comumente ligada ao conceito de agronegócio, podendo assim harmonizar a produção de alimentos com a conservação da natureza e o bem-estar humano diante de toda a tecnologia que o mundo possui.

2.2. Fertilizantes

Os fertilizantes contribuem com a produção agrícola e possuem um papel essencial no desenvolvimento sustentável da produção de culturas (LI et al., 2015).

Existem diferentes composições de fertilizantes que são utilizados na agricultura. Os que contém nitrogênio na composição são os mais importantes, pois o nitrogênio é um nutriente limitante no solo e é essencial para se alcançar o rendimento máximo das culturas. Um exemplo de fertilizante nitrogenado muito utilizado na agricultura é a ureia, mas seu uso é passível de perdas por volatilização, imobilização, desnitrificação e lixiviação. O fósforo também é muito utilizado como fertilizante, por ser um nutriente que está menos disponível no solo e ser bastante solúvel, como o fosfato de cálcio e magnésio (ARAUJO et al., 2017). Estes nutrientes podem aumentar o rendimento da planta auxiliando na sua nutrição (PAULY et al., 2001).

Existem dois tipos de fertilizantes que são muito utilizados na agricultura como fontes de N, P e K, são os fertilizantes NPK e KNO_3 , sendo que outros elementos também são importantes para suprir as necessidades nutricionais das plantas em todo ciclo, como B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn (micronutrientes) e Ca, Mg e S (macronutrientes) (AZEEM et al., 2014; TRENKEL, 1997; WU & LIU, 2008).

2.3. Fertilizantes de liberação controlada (fertilizadores)

Segundo WU & LIU (2008), uma margem de 60 a 70 % de nitrogênio e 50 a 60 % de potássio em forma de nutrientes são perdidos por lixiviação e volatilização, e apenas uma pequena quantidade desses fertilizantes é absorvida pelas plantas. Sendo assim, é necessário aplicar em excesso o fertilizante para assegurar a quantidade necessária que a planta precisa.

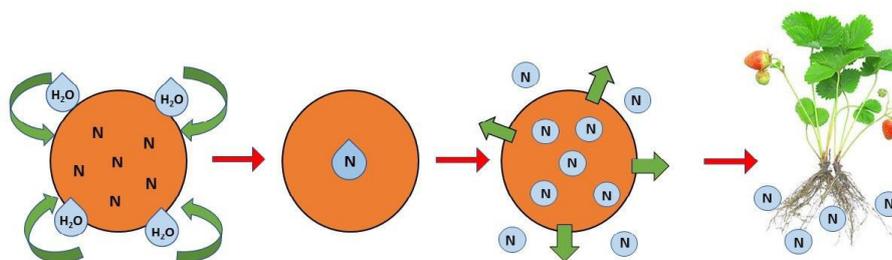
Uma alternativa para diminuição do consumo e melhor aproveitamento dos nutrientes pela planta tem sido obtido com o uso de sistemas de liberação lenta/controlada de fertilizantes, que é uma tecnologia proeminente que auxilia na redução dos efeitos adversos ao meio ambiente. As principais vantagens são: o fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas; menor frequência de aplicações em solos; redução de perdas de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização; eliminação de danos causados às raízes pela alta concentração de sais; maior praticidade no manuseio dos fertilizantes; contribuição à redução da poluição ambiental, atribuição de valor ecológico à atividade agrícola (menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais) e redução nos custos de produção (AKIYAMA et al., 2010; AZUM et al., 2014; DAVIDSON; GU, 2012; GHORMADE et al., 2011; TRINH; KUSHAARI, 2016).

Os materiais fertilizadores são sistemas que liberam nutrientes ativos de forma lenta/controlada conforme as necessidades nutricionais das plantas, proporcionando uma maior eficiência de absorção do nutriente pela planta durante seu ciclo de vida (Figura 1). Esse tipo de sistema pode ser preparado com um material macromolecular natural e ambientalmente amigável, que retarda a liberação do fertilizante (AZEEM et al, 2014; DAVIDSON; GU, 2012).

Segundo Trenkel (2010) e Shaviv (2005), o fertilizante de liberação controlada libera quantidades de fertilizante no solo de tempos em tempos, e o consumo do nutriente pode ser previsto dentro dos limites de liberação do material aplicado no solo.

Esses sistemas incluem materiais revestidos com polímeros na forma de filmes, pós ou grânulos. O revestimento com polímeros é um mecanismo que auxilia a imobilização dos fertilizantes, tornando-os resistentes a lixiviação (DAVIDSON; GU, 2012).

Figura 1 Representação do mecanismo de liberação de materiais fertilizadores.



N - nutriente

Fonte: Imagem de domínio público adaptada pela autora.

2.4. Polímero Biodegradável e Biocompósitos: Quitosana e Quitosana/Argila

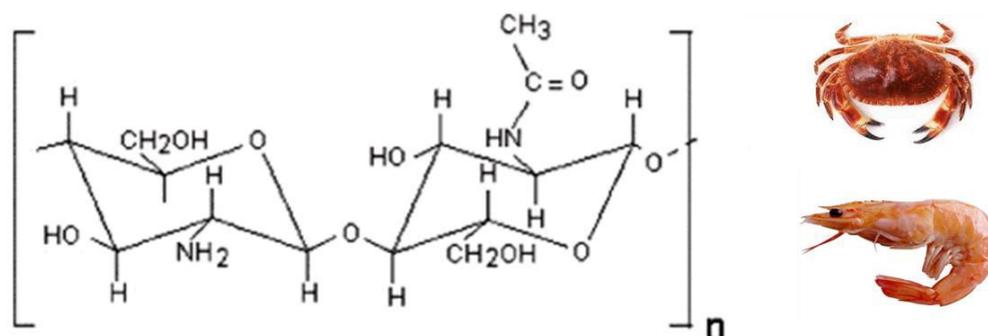
Segundo AL-ZAHRANI (1999), o uso de polímeros como matrizes para dispersar ou encapsular os fertilizantes tem sido aplicada desde a década de 60. Inicialmente eram utilizados polímeros sintéticos e não biodegradáveis. Novos estudos começaram a utilizar polímeros biodegradáveis, contribuindo para diminuição dos resíduos dos polímeros que não eram degradados (BAJPAI; GIRI, 2002; ROY et al., 2014).

A preparação de materiais fertilizadores tem sido realizada utilizando-se diferentes sistemas de encapsulação de polímeros/fertilizantes e/ou defensivos agrícolas, como amido e poliureia (CHEN et al., 2008; MULDER et al., 2011). Levando-se em consideração o aspecto de degradação do material polimérico após a liberação completa do fertilizante, a quitosana tem se destacado por ser um biopolímero. A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, que é o segundo polímero mais abundante na natureza e o principal componente do exoesqueleto de crustáceos, tais como camarões, lagostas e caranguejos (ARAUJO et al., 2017; KUMAR, 2000; PEREZ et al., 2016;).

A quitosana possui habilidade de formar filmes, fibras, géis e microesferas, responsáveis por suas mais diversas aplicações (KUMAR, 2000). Em relação a sua estrutura química (Figura 2), a quitosana é um polímero multifuncional contendo grupos

amina (NH_2) e hidroxila (OH^-) capazes de interagir com distintas moléculas e/ou íons (KURITA, 2008).

Figura 2. Estrutura química da Quitosana



Fonte: Imagem de domínio público adaptada pela autora.

Considerando as pesquisas de novos materiais, os materiais compósitos têm atraído muitos estudos nos últimos tempos, com a perspectiva da obtenção de materiais com novas e melhores propriedades. Um fator que contribui para a melhoria das propriedades de um material polimérico é a adição de cargas, ou seja, a adição de outro elemento na composição (ZHANG & WANG 2007). Assim, em alguns desses novos materiais têm sido adicionados silicatos lamelares, como a argila montmorilonita, que é uma alternativa promissora para a melhoria das propriedades mecânicas (PARK et al., 2013; KANG et al., 2013).

Os argilominerais possuem tamanho de partícula menor que $2 \mu\text{m}$ e são materiais naturais. Possuem uma unidade cristalina formada por uma camada de alumina octaédrica entre duas camadas de sílica e suas intercamadas possuem cátions trocáveis e moléculas de água (SEMPEHO et al., 2014). Os argilominerais possuem uma capacidade de troca iônica relativamente alta (85 meq/100 g de argila) contribuindo para o processo de sorção de íons, água, moléculas e, conseqüente, troca iônica (YASEMIN et al., 2009; PARK et al., 2013; KANG et al., 2013; SEMPEHO et al., 2014).

A argila é um silicato lamelar e tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas das matrizes dos materiais fertilizantes. Uma de suas vantagens é a fácil obtenção, o baixo custo e é considerado materiais que caminham junto com o meio ambiente, o que a torna propícia para a aplicação na agricultura (WANG, 2007; YADAV et al., 2012). As argilas montmorilonitas são materiais naturais que possuem uma rede

crystalina na qual suas superfícies e interfaces fornecem um substrato ativo que pode reagir física, química e biologicamente como, por exemplo, fertilizantes (SEMPEHO et al., 2014).

De acordo com trabalhos desenvolvidos em nosso grupo verificou-se a potencialidade do uso da argila montmorilonita como carga em polímeros para materiais fertilizantes, devido à sua capacidade de sorção, baixo custo e não são prejudiciais ao meio ambiente, são características importantes para a aplicação na agricultura (SANTOS et al, 2015; MESSA et al, 2016; SOUZA et al, 2017). Santos (2015) preparou um material a base de quitosana-fertilizante-argila montmorilonita e concluiu que a adição de silicatos é promissora para elevar a sorção de água, e comprova que os poros na superfície da argila aumentam a absorção do fertilizante, favorecendo o material fertilizante. Messa (2016) também utiliza a argila para encapsular o nutriente e comprova sua eficiência de liberação lenta/controlada.

2.5. Métodos de determinação de perfil de liberação no solo

Estudos direcionados ao monitoramento de umidade e condutividade elétrica do solo em áreas fertirrigadas são de fundamental importância para a agricultura. Existem vários métodos para determinar ou estimar a umidade e condutividade elétrica do solo.

As técnicas de medida da umidade do solo são normalmente classificadas como diretas e indiretas (MANIERI et al., 2007). Para a estimativa da umidade o método mais conhecido é o direto ou gravimétrico, conhecido como padrão, que se baseia na pesagem de amostras de solo úmido e secagem em estufa até massa seca. Porém, é um método demorado e que não permite repetitividade das amostras. Dentre os métodos indiretos, têm sido utilizados os métodos elétricos, térmicos, radioativos, tensiométricos e a técnica TDR (SOUZA et al., 2006).

A Reflectometria no Domínio de Tempo (TDR, sigla em inglês) é uma técnica utilizada mundialmente na determinação da condutividade elétrica e umidade do solo (VAZ et al., 2004), onde ocorre a emissão de ondas eletromagnéticas que quantificam precisamente a umidade e a condutividade elétrica do solo. Essa técnica permite o monitoramento *in situ* da liberação do fertilizante no solo por meio de curvas de calibração, podendo ser usada tanto em laboratório quanto em campo. Esse tipo de técnica possui algumas vantagens como precisão, ser um método não destrutivo, a não utilização de radiação, a possibilidade de automação das análises e pouca influência da textura, densidade e salinidade do solo. Para o uso dessa metodologia, é imprescindível

a utilização de curvas de calibração para cada tipo de solo a ser analisado, sendo assim, avaliando a movimentação de solutos no solo (SOUZA et al., 2006).

O equipamento de TDR utilizado na agricultura é composto, basicamente, por um testador de cabo, hastes condutoras (sondas do TDR) e, em alguns casos, um multiplexador para leitura das sondas (SOUZA et al., 2006) (Figura 3). O equipamento funciona enviando um sinal refletido no final da sonda e o tempo de viagem do sinal é medido em função do formato de onda resultante, e esse tempo é relacionado à constante dielétrica do solo (K_a) (SANTOS et al., 2009). À medida que a K_a da matriz do solo afeta a velocidade de deslocamento do pulso eletromagnético, pode-se estabelecer uma correlação entre este tempo de deslocamento e a umidade volumétrica do solo (SOUZA et al., 2009).

Figura 3. Reflectômetro (Campbell Scientific – TDR 100) e bateria (PS 100)



Fonte: Arquivo pessoal

A TDR mede a condutividade elétrica aparente (CE_{TDR} , $dS\ m^{-1}$), que varia conforme a umidade do solo. A partir dessa medida, existem formas de correlacionar indiretamente a condutividade elétrica da solução do solo (CE_s , $dS\ m^{-1}$) com CE_{TDR} . Sendo assim, pode-se correlacionar a variação na condutividade iônica do solo com a concentração iônica utilizada e a liberação do material desenvolvido (RHOADES et al., 1976; 1989).

Alguns trabalhos encontrados na literatura apresentam outros tipos de avaliação do material no solo. Bley et al. (2016) utiliza o método de incubação, o qual é realizado em colunas contendo solo de textura argilosa homogeneizado com o fertilizante convencional e um material a base de KCl revestido com polímero orgânico. O solo é saturado e quando a umidade diminui ocorre a reposição hídrica, a água coletada é

analisada por fotometria de emissão por chama. Araújo et al. (2017) utiliza também o método de incubação com solo argiloso, o material utilizado é a base de quitosana-uréia e a água coletada é analisada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Já Essawy et al. (2016) utiliza um material a base de híbridos de quitosana-celulose com NPK e amostras de solo são analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

3. Objetivo

Avaliação no solo e em água de materiais fertilizantes de quitosana/ KNO_3 utilizando a técnica Reflectômetria no Domínio do Tempo (TDR).

4. Objetivos específicos

- Avaliação da necessidade de irrigação durante a liberação do material fertilizante.
- Avaliação do efeito da composição (quitosana/fertilizante ou quitosana/argila/fertilizante) e microestrutura (microesferas e microcápsulas) na liberação de fertilizante no solo;
- Avaliação do efeito do tamanho de partícula (micro e macroesferas) na liberação no solo;
- Avaliação da relação entre a liberação em água e em solo;
- Comparação do fertilizante de liberação controlada comercial com os materiais deste trabalho.

5. Hipótese

Diferentes materiais (composição, micro e macroestruturalmente diferentes) apresentam comportamentos distintos no solo e no perfil de liberação do nutriente. Material fertilizante pode substituir a fertilização convencional.

6. Material e Métodos

6.1 Localização do Experimento

O experimento foi conduzido, inicialmente, no Laboratório de Poluição do Solo e, posteriormente, transferido para uma casa de vegetação (Figura 4). Os materiais foram preparados no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes localizados na Universidade Federal de São Carlos, *campus* Araras, situada no município de Araras-SP. O experimento de libração do nutriente no solo estava localizado geograficamente em 22°18' de latitude sul e 47°23' de longitude oeste.

Figura 4. Imagem do experimento em laboratório fechado (i) e casa de vegetação (ii)



Fonte: Arquivo pessoal

6.2 Solo

O solo utilizado no experimento pertence ao grupo Neossolo Quartzarênico de textura arenosa. Este solo foi escolhido por conter baixo percentual de argila em sua composição, não interferindo nas análises, pois alguns materiais utilizam argila em seu preparo. O mesmo foi coletado de uma camada superficial (0-0,30 m) na região de Leme-SP, cujas coordenadas geográficas são: latitude 22°11'08" sul e longitude 47°23'25" oeste, estando a 619 metros acima do nível do mar.

A Tabela 1 apresenta as características físico-hídricas do solo, as quais foram determinadas a partir de amostras indeformadas retiradas nas profundidades (0-0,15 m e 0,15-0,30 m) com o auxílio de um anel volumétrico.

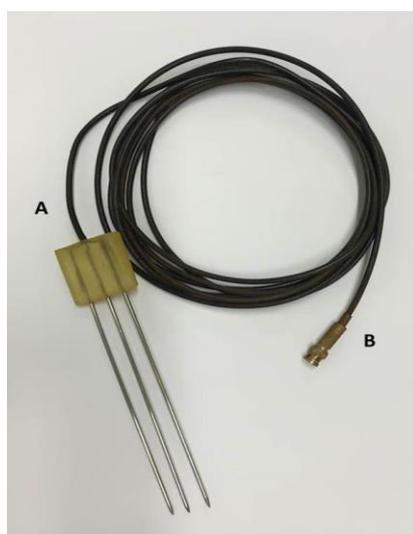
Tabela 1. Análise físico-hídrica do solo nas profundidades de 0-0,15 m e 0,015-0,30 m

Amostra	Granulometria (g Kg ⁻¹)			Porosidade (%)			Densidade (g cm ⁻³)	
	Argila	Areia	Silte	Micro	Macro	Total	Solo	Partícula
0-0,15	6,0	91,0	3,0	10,1	29,1	39,2	1,66	2,78
0,15-0,30	7,0	92,0	1,0	8,3	29,1	37,4	1,68	2,70

6.3 Sondas TDR

As sondas de TDR apresentam configuração: cabo coaxial RG 58 de 50 ohms com 5 m de comprimento, conectores do tipo BNC “macho” com parafuso e hastes de aço inoxidável (aço AISI 304) de 0,20 m cada (Figura 5).

Figura 5. Representação da Sonda TDR completa com cabo coaxial (A), hastes de aço inoxidável e conector (B)



Fonte: Arquivo pessoal

Para calibrar as sondas TDR e obter os valores da constante dielétrica aparente (K_a) foram realizados testes com o programa PC-TDR (Campbell Scientific), nos quais as sondas foram imergidas em béqueres contendo água destilada para medir o K_a . A K_a da água, varia de 72,0 a 81,0 devido a temperatura do meio. As sondas apresentavam uma distância de 0,05 m das bordas do béquer e estavam totalmente imersas em água.

Os materiais fertilizadores que foram utilizados em todas as etapas do experimento foram preparados pela técnica de atomização (microesfera e microcápsula, secagem por aspersão) e pela técnica de gotejamento em solução de hidróxido de sódio (macroesferas) no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes (CCA, UFSCar) e caracterizados morfologicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, HITACHI TM3000) com ampliações de 100 a 5000 vezes. Análise de EDS (Difração de Raio-X) foram utilizadas para avaliar qualitativamente os elementos presentes no material. Adicionalmente, material comercial de liberação controlada baseado em KNO_3 foi utilizado para comparação.

6.4. Preparo dos materiais fertilizadores (microesferas, microcápsulas e macroesferas)

Os materiais quitosana/argila/fertilizante (QAFT1, QAFT2, QAFT3), (fertilizante puro (Fpuro), quitosana/fertilizante duplo fluido (QF2F), quitosana/argila/fertilizante duplo fluido (QAF2F), quitosana reticulada/fertilizante duplo fluido (QRF2F), quitosana reticulada/argila/fertilizante duplo fluido (QRAF2F), quitosana/fertilizante triplo fluido (QF3F), quitosana/argila/fertilizante triplo fluido (QAF3F), quitosana reticulada/fertilizante triplo fluido (QRF3F) e quitosana reticulada/argila/fertilizante triplo fluido (QRAF3F), foram preparados na forma de **microesferas** em bico atomizador 2-fluido (2F) e **microcápsulas** em bico atomizador 3-fluido (3F) no equipamento Spray Dryer BUCHI¹ (modelo B-290). O material quitosana/argila/fertilizante (BQAF) na forma de **macroesfera** foi preparado pela técnica de gotejamento em solução de hidróxido de sódio (SANTOS et al., 2015) (Figura 6). Esses materiais foram processados em parceria com o aluno de iniciação científica Lucas Messa e a aluna de mestrado Débora França no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes (UFSCar/CCA), Tabela 2.

Tabela 2. Teor de KNO₃, argila e quitosana nas microesferas, microcápsulas e macroesferas

Amostra		Composição			
		Teor de KNO ₃	Teor de Argila	Teor de Quitosana	
		(%)*			
Macroesferas	BQAF	22,5	52,5	33,0	
	Gotejamento				
Microesferas	2-Fluido	QAFT1**	34,0	16,0	45,0***
		QAFT2**	41,0	18,0	40,0***
		QAFT3**	48,0	18,0	34,0
		QF2F	86,0	-	14,0
		QAF2F	66,0	22,0	11,0
		QRF2F	81,0	-	13,5***
		QRAF2F	64,0	21,0	10,6***
		3-Fluido	QF3F	36,0	-
Microcápsulas		QAF3F	32,0	11,0	56,8
		QRF3F	29,0	-	51,0***
		QRAF3F	27,0	9,0	46,6***

*Valores teóricos obtidos a partir do total de sólidos utilizados para o preparo dos materiais.

**Materiais utilizados apenas para avaliar a necessidade de irrigação.

*** A diferença do total de 100% está relacionada com o teor de reticulante utilizado no preparo das amostras.

6.4.1 Quitosana-Fertilizante 2-fluido (QF2F)

O material foi elaborado em determinado volume de 2 % (m/v) de solução de quitosana, adicionando 12 % (m/m) do fertilizante à base de KNO₃. Em seguida, a mistura foi levada à agitação magnética durante 30 min para garantir a homogeneidade da mesma. As amostras foram secas no mini Spray Dryer em 180 °C, com um fluxo de alimentação de 30 % e uma aspiração de 100 % (França. D, 2017).

6.4.2 Quitosana-Argila-Fertilizante 2-fluido (QAF2F)

A argila foi peneirada e, posteriormente, 10 g foram adicionados em 500 mL de solução 2% (m/v) de quitosana:argila:fertilizante, na proporção de 4:4:12. A suspensão

foi misturada com o auxílio de agitador-homogeneizador *Turrax* por 5 min. Por fim, a suspensão foi processada no mini Spray Dryer, em 180 °C, com fluxo de alimentação de 30 % e aspiração de 100 % (França. D, 2017).

6.4.3 Quitosana reticulada 2-fluido (QR2F e QRAF2F)

Para o preparo dos materiais reticulados, foi adicionado às soluções de quitosana/fertilizante e quitosana/argila/fertilizante determinada quantidade de solução de TPP (tripolifosfato de sódio). Para isso, o agente reticulante foi gotejado sobre as soluções, sob agitação magnética constante durante 40 min e utilizando-se um agitador-homogeneizador *Turrax* por 5 min. Por fim, a suspensão foi processada no mini Spray Dryer, em 180 °C, com um fluxo de alimentação de 30 % e uma aspiração de 100 % (França. D, 2017).

6.4.4 Quitosana-Fertilizante 3-fluido (QF3F)

Foram utilizados 100 mL de solução de quitosana de 2 % de composição externa e 1 % de solução interna e 10 ml de solução de fertilizante KNO₃ para a entrada interna do bico atomizador. As condições do Spray Dryer foram em 180 °C, com um fluxo de alimentação de ar de 50 mm, um fluxo externo de 30 %, fluxo interno de 5 rpm e uma aspiração de 100 % (França. D, 2017).

6.4.5 Quitosana-Argila-Fertilizante 3-fluido (QAF3F)

A proporção foi de 4:4:12 quitosana:argila:fertilizante, onde este sistema teve um encapsulamento de 2 % de quitosana nas condições de 180 °C, com um fluxo de ar de 50 mm, fluxo externo de 30 %, fluxo interno de 5 rpm e uma aspiração de 100 % (França. D, 2017).

6.4.6 Quitosana reticulada 3-fluido (QR3F e QRAF3F)

Para o preparo da quitosana reticulada utilizando o triplo fluido, os procedimentos foram repetidos. Foi adicionada a solução de quitosana a quantidade de 0,4 g de TPP (razão de massa TPP/quitosana) sob gotejamento e agitação magnética constante durante 30 minutos e 5 minutos no agitador-homogeneizador *Turrax*, em seguida o material foi seco no mini Spray Dryer nas condições de em 180 °C, com um

fluxo de ar de 50 mm, fluxo externo de 30 %, fluxo interno de 5 rpm e uma aspiração de 100 % (França. D, 2017).

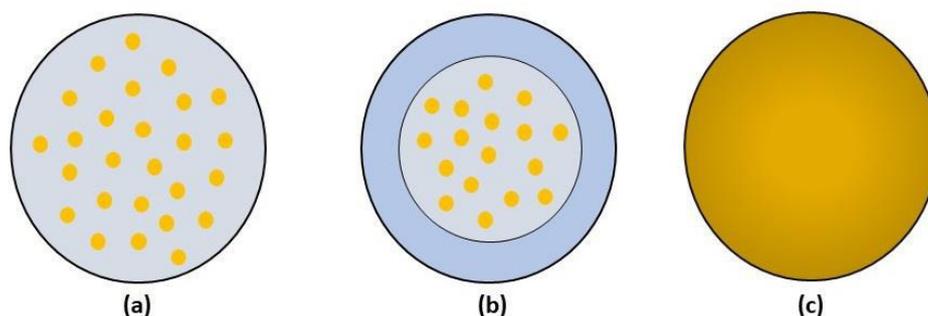
6.4.7 Quitosana-Argila-Fertilizante por gotejamento (BQAF)

A solução de quitosana foi preparada dissolvendo 4 g de quitosana em 100 mL de solução aquosa de ácido acético 5% em agitação mecânica durante 25° C. Posteriormente, a argila montmorilonita foi adicionada à solução de quitosana a proporções de 33 %. A solução foi agitada mecanicamente durante 16 horas a 25 ° C. As macroesferas foram preparadas por gotejamento, onde solução de quitosana-argila foi gotejada em uma solução de 2 mol L⁻¹ de solução de hidróxido de sódio. As macroesferas foram filtradas e lavadas com água destilada até atingir um pH neutro e, posteriormente, foram adicionadas a solução aquosa contendo o fertilizante KNO₃ (SANTOS et al., 2015).

6.4.8 Quitosana-Argila-Fertilizante (QAFT1, QAFT2 e QAFT3)

Determinada quantidade de argila-nutriente foi adicionada a 200 mL da solução de quitosana 4 %, 100 mL da suspensão foi mantido sob agitação mecânica (QAFT2) e os outros 100 mL mantidos em agitação com auxílio de um agitador homogeneizador *Turrax* (QAFT3) e a QAFT1 foi preparada em 100 mL de solução de quitosana 4 % e misturada a argila-nutriente, após permaneceu em agitação por 1 hora com o auxílio de um agitador homogeneizador *Turrax*, a solução reticulada foi adicionada ao sistema gota a gota sob agitação para garantir a reticulação do polímero. Em seguida os materiais foram secos em mini Spray Dryer nas condições em 180 °C, vazão da bomba de 40% (12 mL/min), taxa de aspiração de 36 m³/h e a vazão do ar de 0,41 bar.

Figura 6. Representação esquemática de microesferas (a), microcápsulas (b) e macroesferas (c) utilizadas para determinação da liberação do fertilizante no solo



Fonte: arquivo pessoal.

6.5 Liberação em água

Para o estudo da liberação do nutriente em água, as microesferas e microcápsulas foram acondicionadas em sachês de chá, cerca de 250 mg de partículas (Figura 7). Cada sachê foi imerso em béquer contendo 100 mL de água destilada e durante todo o ensaio alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Em seguida, os sachês foram imersos novamente em novos recipientes contendo o mesmo volume de solvente. As alíquotas coletadas foram analisadas em Fotômetro de Emissão por Chama, sendo que a curva de calibração usada foi do íon potássio presente no respectivo fertilizante a ser usado no material.

Figura 7. Representação do acondicionamento do material em saches de chá e do sistema de liberação em água



Fonte: França, D, 2017.

6.6 Liberação no solo

O experimento foi dividido em três partes: (i) avaliação da necessidade de irrigação durante a liberação do material fertilizante; (ii) avaliação de diferentes tipos

de materiais fertilizantes e (iii) avaliação da diferença do tamanho de partícula e comparação com um material comercial.

Na primeira parte do experimento foi avaliada a necessidade de irrigação durante a liberação do material fertilizante e a disposição dos vasos conforme a Figura 10. Os vasos foram divididos em: vasos sem materiais (testemunha) e vasos com materiais, sendo que dois vasos foram saturados com água destilada e os outros dois foram saturados inicialmente e à medida que a umidade diminuía, foi adicionada água destilada a fim de retornar à capacidade de campo do solo.

A segunda etapa, após determinação da melhor condição hídrica de avaliação da liberação dos materiais fertilizantes, consta da determinação do perfil de liberação das microesferas e microcápsulas. Os materiais (Fpuro, QF2F, QAF2F, QRF2F, QRAF2F, QF3F, QAF3F, QRF3F e QRAF3F) foram adicionados aos vasos empregando a metodologia utilizada na primeira parte do experimento. A disposição dos baldes foi feita conforme a Figura 10.

Na terceira e última parte do experimento foi avaliado a diferença do tamanho de partícula entre dois materiais com os mesmos elementos, mas porcentagem diferentes e preparados com técnicas distintas (QAF3F e BQAF), quitosana pura processada no Spray Dryer e um material comercial de liberação controlada baseado em KNO_3 . A disposição dos vasos foi feita conforme descrito na Figura 10.

Para a montagem do experimento foram utilizados vasos com dimensão de 0,24 m de diâmetro, 0,18 m de altura e volume de 8 L por unidade. Cada vaso continha dreno na lateral inferior envolto por tecido geotêxtil, que teve a finalidade de evitar a perda de solo pelo dreno e fornecer a eliminação do excesso de água após a saturação de cada vaso (Figura 8). Cada vaso foi pesado e preenchido com um valor total de 10 Kg de solo arenoso, Figura 9.

Figura 8. Imagens representativas da elaboração dos baldes do experimento: a) dreno envolto por um tecido geotêxtil e b) balde utilizado com dreno



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 9. Representação dos baldes completos com o solo



Fonte: Arquivo pessoal

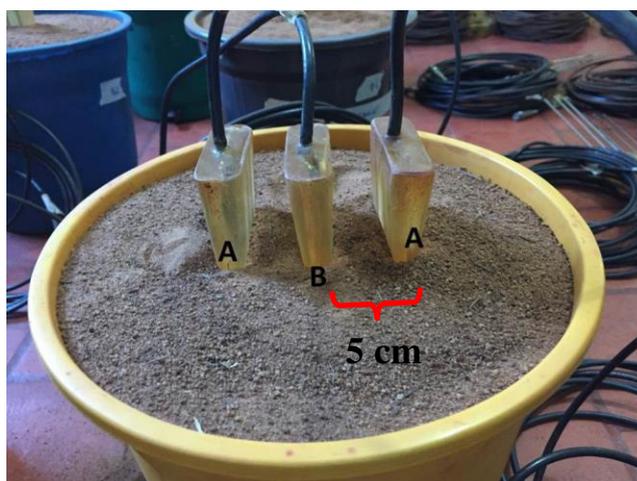
Os vasos foram postos em fileiras, na disposição de 4 (quatro) baldes por fileira (Figura 10), totalizando 16 (dezesesseis) baldes contendo 10 Kg de solo para avaliação da primeira etapa do experimento e 40 baldes para avaliação da segunda etapa. Cada balde continha 3 (três) sondas TDR inseridas e acondicionadas no centro e nas laterais com 0,05 m de distância entre elas, para ser observado a mobilidade do nutriente no solo (Figura 11).

Figura 10. Representação da disposição dos baldes



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 11. Imagem da vista superior do balde com disposição das sondas: A) sondas laterais e B) sonda central, apresentando a distância entre elas



Fonte: Arquivo pessoal

O material foi acondicionado no centro do vaso, onde estava localizada a sonda central de TDR (sonda B na Figura 11). Antes de ser colocada a sonda TDR, foi retirada alíquota de solo do centro do vaso com um tubo PVC de 0,05 m de diâmetro por 0,010 m de comprimento, esse solo foi misturado com as microesferas e microcápsulas (homogeneizado) e em seguida retornou-se ao vaso, no mesmo lugar de onde foi retirado (Figura 12).

Figura 12. Etapas de preparação dos vasos para avaliação em solo da liberação do fertilizante KNO_3



Fonte: Arquivo pessoal

As leituras foram feitas em dias previamente estipulados com intervalos para a realização das reposições hídricas, onde a umidade do solo foi mantida próxima à capacidade de campo ($0,26 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) em um regime de reposição hídrica após a redução de 20 % desta umidade (quando necessárias) e os resultados obtidos foram transformados por equações de calibração pré-estabelecidas para a técnica TDR. Estas equações (Equação 1 e 2) apresentaram os resultados referentes a umidade e condutividade elétrica do solo com e sem material fertilizante. Em que: θ é a umidade do solo ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), K_a é a constante dielétrica aparente (adimensional), CE_{pasta} é a condutividade elétrica da pasta saturada (dS m^{-1}) e CE_{TDR} é a condutividade elétrica aparente (dS m^{-1}) (BIZARI et al., 2014).

$$\theta = -0,0007Ka^2 + 0,36 * Ka - 0,0403 \quad (1)$$

$$CE_{\text{pasta}} = 1,1472 * \theta + 1,5191 * CE_{\text{TDR}} + 0,041 \quad (2)$$

6.7 Determinação de potássio após lavagem do solo

Inicialmente foi feita a lavagem do solo em todos os vasos nas três etapas a fim de eliminar qualquer excesso de fertilizante que poderia estar depositado nas laterais e/ou no fundo dos baldes.

Para lavar o solo foi levado em consideração o volume, a altura e o diâmetro dos vasos, respectivamente, (8 L, 20 cm e 0,045 cm²) fazendo proporcionalidade entre esses valores. O volume de 27 L de água destilada foi calculado para ser adicionado nos vasos, porém, essa quantia foi considerada inviável. Desta forma aplicou-se 10 L de água por balde, considerando valor suficiente para lavagem total do solo. Os 10 L de água destilada foram aplicados a cada litro via aspersão e o excesso de água eliminado pelo dreno foi coletado quando adicionado o segundo, quarto, sexto, oitavo e décimo litro de água. Os volumes recolhidos foram analisados por fotometria em um Fotômetro de Emissão por Chama modelo Digimed DM-62 para determinação de potássio.

6.7 Análise estatística dos resultados de liberação no solo

A partir dos resultados obtidos, foram realizadas a análise de variância (ANOVA) e a comparação das médias com o Teste Tukey a 5 % de significância com o auxílio do software R, versão 3.4.4 (R Core Team, 2018).

7. Resultados e Discussão

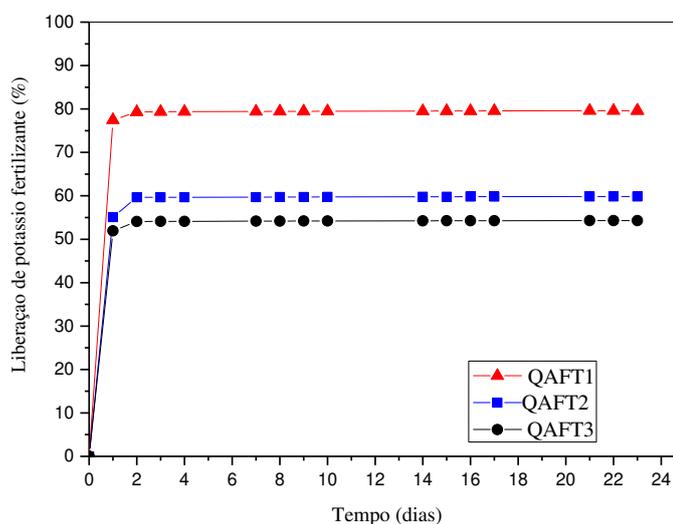
7.1. Avaliação da necessidade de irrigação durante a liberação do material fertiliberador

7.1.1 Avaliação da liberação em água

Inicialmente foi feito o teste de liberação em água de três materiais diferentes (QAFT1, QAFT2 e QAFT3), onde o material que apresentasse o melhor perfil de liberação seria testado no solo.

De acordo com o perfil de liberação do fertilizante (Figura 13) os materiais que foram feitos os testes em água liberam o fertilizante em 50, 55 e 80 % do total nos primeiros dias após contato com água. Este comportamento é atribuído à elevada solubilidade em água do sal nitrato de potássio. Adicionalmente, verificou-se que o teor de reticulante, presente nos materiais utilizados, interfere na porcentagem de íons potássio liberados, pois o agente de reticulação regula a entrada da água e influencia as taxas de liberação no sistema. O material QAFT1 foi escolhido para avaliação da liberação em solo por apresentar alto teor de liberação dos íons.

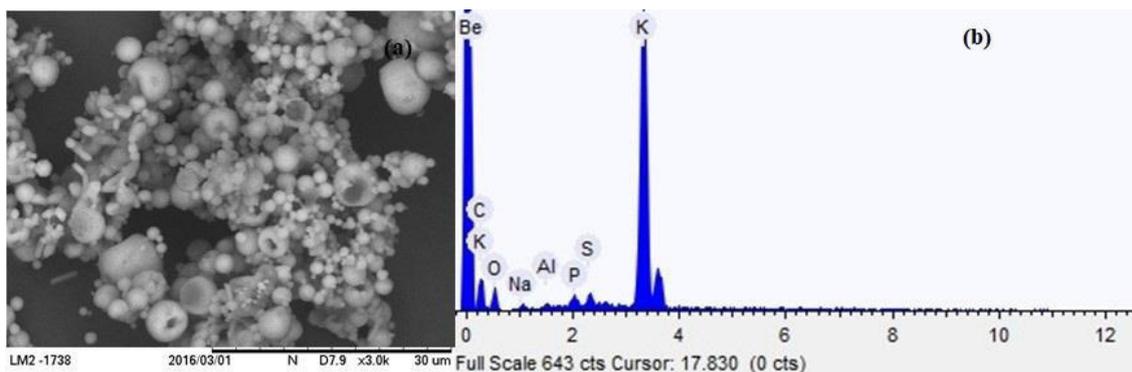
Figura 13. Perfil de liberação de íons potássio em água das microesferas QAFT1, QAFT2 e QAFT3.



A Figura 14 mostra a morfologia do material QAFT1 obtida por MEV e análise química qualitativa da presença do KNO_3 através do EDS, respectivamente. Verifica-se que as microesferas apresentam faixa de diâmetro médio de ~ 2 a $10 \mu m$ e possuem alta

esfericidade, com poucas esferas murchas. A presença de microesferas com diferentes tamanhos pode indicar que o fertilizante foi encapsulado diferentemente e, este efeito, poderá influenciar para a liberação no solo do material fertiliberador. Os elementos observados nas microesferas através do EDS são C, O, Na, Al, P, S e K.

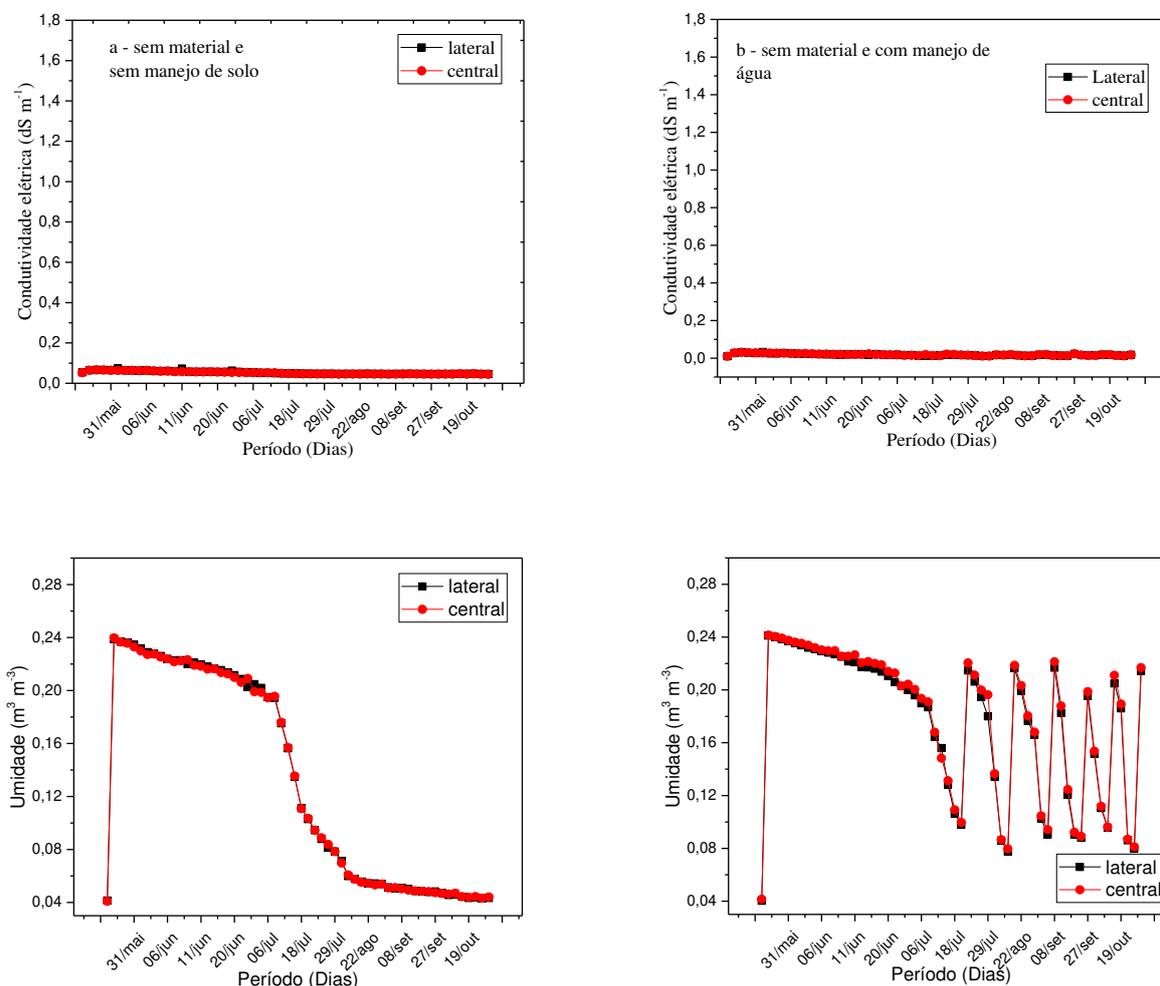
Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura representativo da superfície com ampliação de 3000x (a) e EDS (b) representativo da microesfera QAFT1.



7.1.2 Avaliação da liberação no solo

A Figura 15 apresenta o comportamento das microesferas QAFT1 em diferentes condições de manejo da água em solo. Todas as condições em que o material foi submetido demonstra forte interação com a água aplicada para a liberação do fertilizante. Verifica-se que na condição de solo sem manejo de água e sem material o comportamento das leituras de condutividade elétrica do solo durante o ensaio foi em média $0,05 \text{ dS m}^{-1}$, sendo essa a fertilidade natural do solo em estudo (Figura 15a). O mesmo comportamento foi observado na condição de solo com manejo da água via irrigação (Figura 15b).

Figura 15. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (a) sem material e sem manejo de água e (b) sem material e com manejo de água

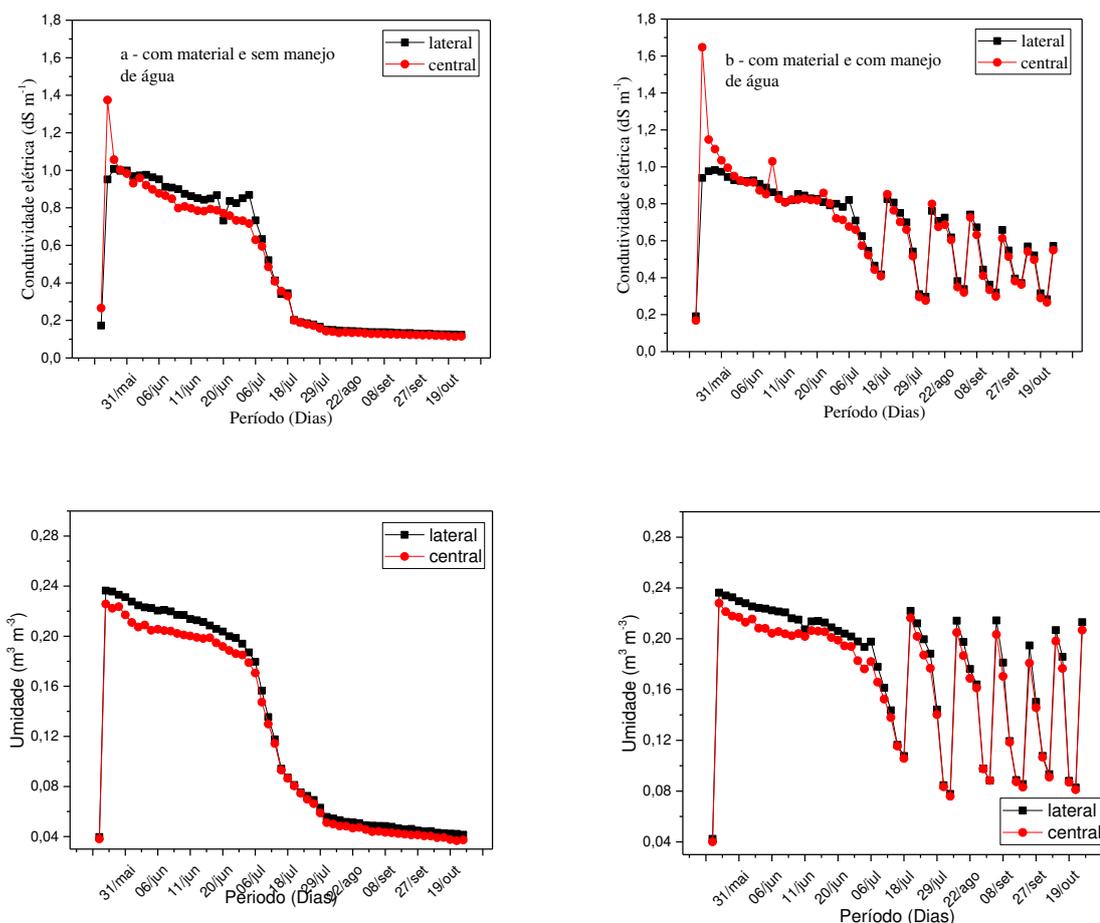


Nas Figuras 16Aa e 16b, observa-se que a condutividade elétrica do solo com material atingiu valores superiores a $1,5 \text{ dS m}^{-1}$. Esse resultado é explicado pela liberação do fertilizante durante o ensaio. Entretanto, o melhor resultado de liberação foi observado na condição de manejo da água via irrigação (Figura 16b), o qual disponibilizou em média uma concentração do fertilizante equivalente a $0,76 \text{ dS m}^{-1}$ apresentando diminuição crescente da condutividade, o que explica que o material foi liberado por completo durante os 132 dias de avaliação.

O ensaio com solo saturado (Figura 16a) apresentou valores médios de condutividade elétrica próximas a $0,27 \text{ dS m}^{-1}$ no período de ensaio, o qual reforça a necessidade da disponibilidade de água no solo para que ocorra a liberação do fertilizante pelo material em estudo. Esse resultado é semelhante ao observado na condição de solo sem material.

Em ambas as condições hídricas de solo sem e com material, observou-se que a liberação do fertilizante foi intensa no início atingindo valores de condutividade elétrica próximos a $1,5 \text{ dS m}^{-1}$. Este resultado é explicado quando observamos o MEV (Figura 14), o qual apresenta quantidades significativas de esferas murchas e material que não foi encapsulado corretamente, o qual é facilmente liberado para o meio. Entretanto, esta liberação permaneceu nesse patamar apenas 2 dias e, na sequência, os nutrientes contidos no centro das microesferas retomam o equilíbrio da liberação do material fertilizante e os mantêm até o final do monitoramento.

Figura 16. Valores médios da condutividade elétrica e umidade para solo (a) com material (QAFT1) e sem manejo de água e (b) com material (QAFT1) e com manejo de água



Observando os valores da umidade do solo, podemos dizer que existe uma diferença entre as sondas centrais e laterais, pois na avaliação dos materiais com e sem manejo de água observa-se o aspecto de hidrogel do material, que retém uma quantidade

significativa de água na estrutura e absorvendo, sem dissolver, proporcionando uma melhor liberação gradual do material.

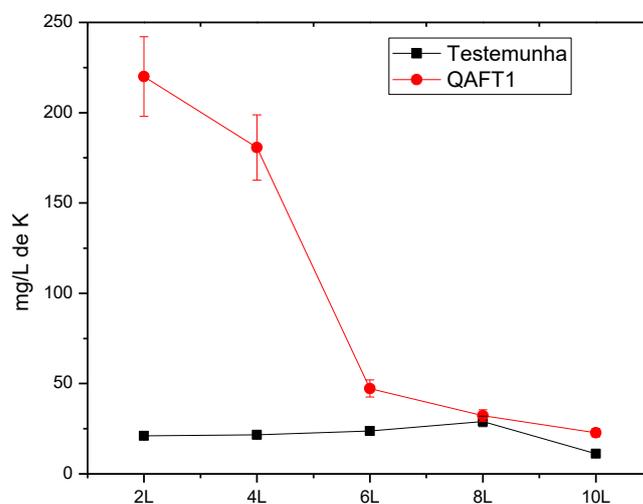
A partir desses resultados, conclui-se que a melhor avaliação de liberação do material fertilizante é com manejo de água via irrigação, pois se observa a liberação dos nutrientes no solo.

7.1.3. Determinação de potássio após lavagem do solo

As coletas foram realizadas a cada 2 L até um total de 10 L. Essas amostras foram pré-determinadas, pois como o solo é de textura arenosa não retém muito a água, por isso já na aplicação do segundo litro de água observou-se a saída da mesma pelo dreno. A água coletada pelo dreno, foi armazenada em recipientes de aproximadamente 50 mL e analisadas no fotômetro.

Na Figura 17, observa-se a eliminação do excesso de potássio depositado nos baldes. Inicialmente, todos os vasos com amostra apresentaram um valor de aproximadamente 250 mg L⁻¹ de potássio e no decorrer das aplicações de água é notável a redução. Considerando que a amostra possui 34 % de potássio e que foram adicionados 4 g de material com um total de 1,36 g L⁻¹, verifica-se que o teor residual de potássio após a lavagem do solo é de 18 % e, quando, foi aplicado o oitavo litro de água destilada podemos observar um valor similar ao da testemunha.

Figura 17. Concentração de K⁺ após lavagem do solo (média dos valores obtidos dos quatro vasos)

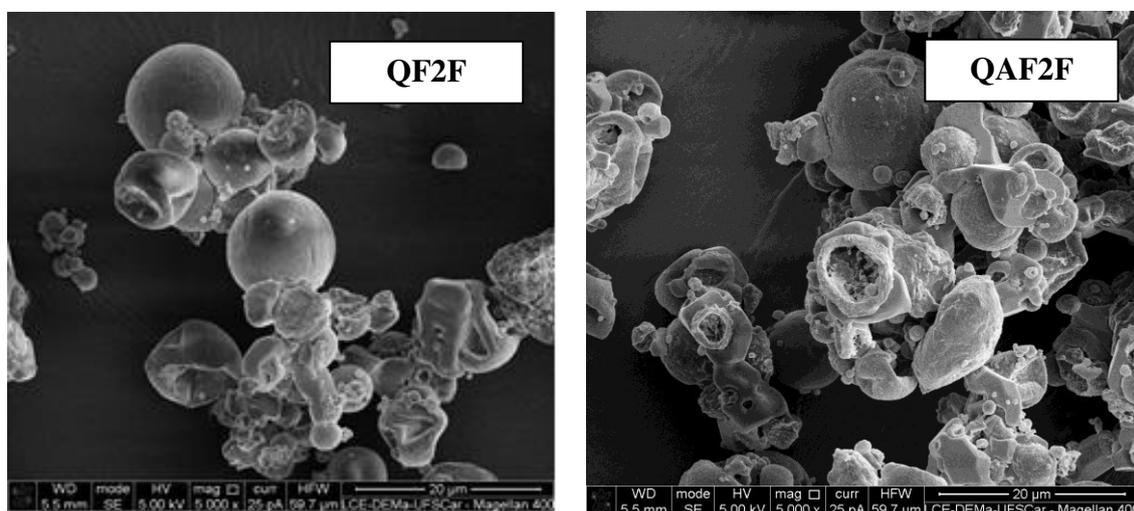


A Figura 19 mostra a morfologia dos materiais preparados em duplo fluido QF2F, QAF2F, QRF2F e QRAF2F. As imagens foram obtidas por MEV e analisadas qualitativamente por EDS para comprovar a presença do KNO_3 (Figura 20). Verifica-se que as microesferas apresentam formato esférico com grande distribuição de tamanhos, na faixa de aproximadamente 2 a 20 μm . A heterogeneidade do tamanho das microesferas pode indicar que o fertilizante foi encapsulado diferentemente e, este efeito, poderá influenciar a liberação do material em solo. Os elementos observados nas microesferas através do EDS são C, O, Na, Al, P, S e K (Figura 20).

Na amostra QF2F (Figura 19) verifica-se a presença de quitosana e fertilizante dispersos pois, elementos de maior massa atômica apresentam coloração mais clara em relação aos de menor massa atômica, ou seja, na imagem o fertilizante apresenta coloração mais clara e a quitosana a coloração mais escura.

O material QAF2F apresenta características homogêneas e formas não tão esféricas. Amostras reticuladas (QRF2F e QRAF2F) apresentam características esféricas com tamanhos distintos e superfície porosa.

Figura 19. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das microesferas obtidas em duplo fluido (2F) (Ampliação de 5.000 x)



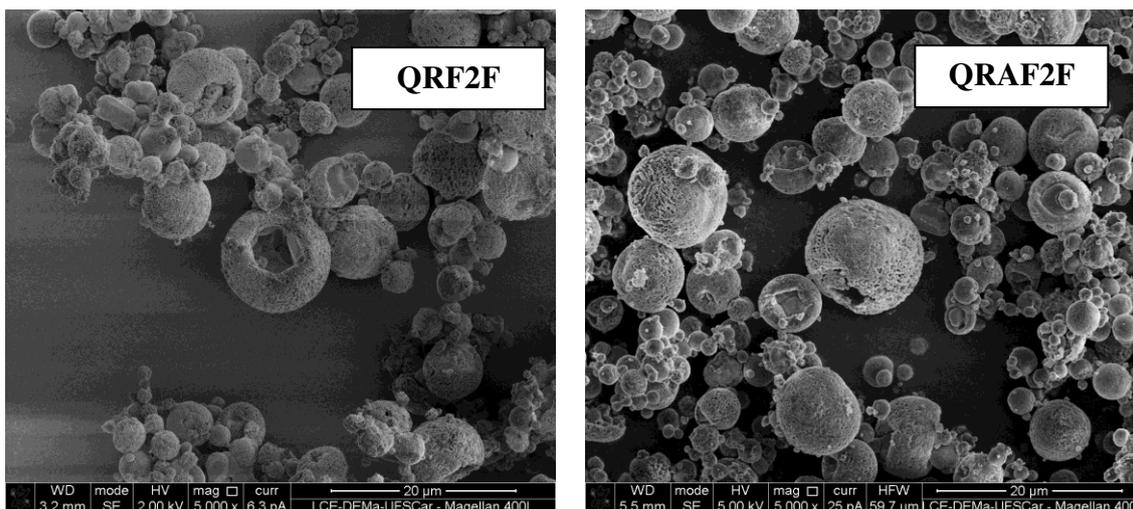
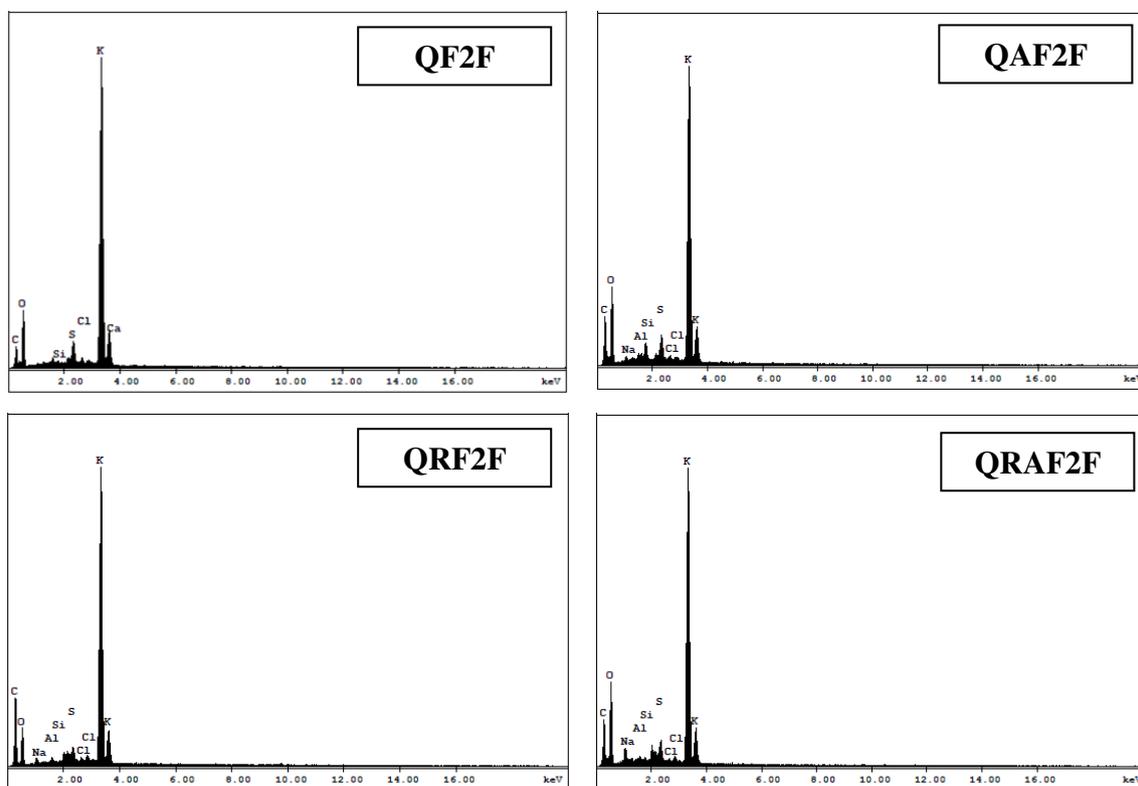


Figura 20. EDS representativo das microsferas obtidas em duplo fluido (2F)



A Figura 21 apresenta a morfologia dos materiais preparados em triplo fluido QF3F, QAF3F, QRF3F e QRAF3F, obtida por MEV e analisados qualitativamente por EDS para comprovar a presença do KNO_3 (Figura 22).

Observando os materiais separadamente, a amostra QF3F apresenta estrutura semelhante a cascas quebradas, indicando cápsulas incompletas e materiais dispersos. A amostra QAF3F apresenta uma estrutura mais homogênea, globular e lisa. A amostra

QRF3F não apresenta morfologia globular e homogênea, porém observam-se pontos mais claros onde indica que o fertilizante não foi encapsulado pela quitosana. Já a amostra QRAF3F apresenta poucas esferas e sua morfologia é heterogênea.

Verifica-se que as microcápsulas apresentam tamanhos semelhantes, no entanto, pode-se dizer que a maioria não tem o formato esférico. Essa encapsulação indica uma liberação mais gradual do fertilizante, fazendo com que o material tenha sua devida função no solo. Consequentemente, esta observação foi afirmada no teste feito no solo. Os elementos observados nas microcápsulas através do EDS são C, Cl, O, Na, Al, P, S, Si e K (Figura 22).

Figura 21. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície das microcápsulas obtidas em triplo fluído (3F) (Ampliação de 5.000 x)

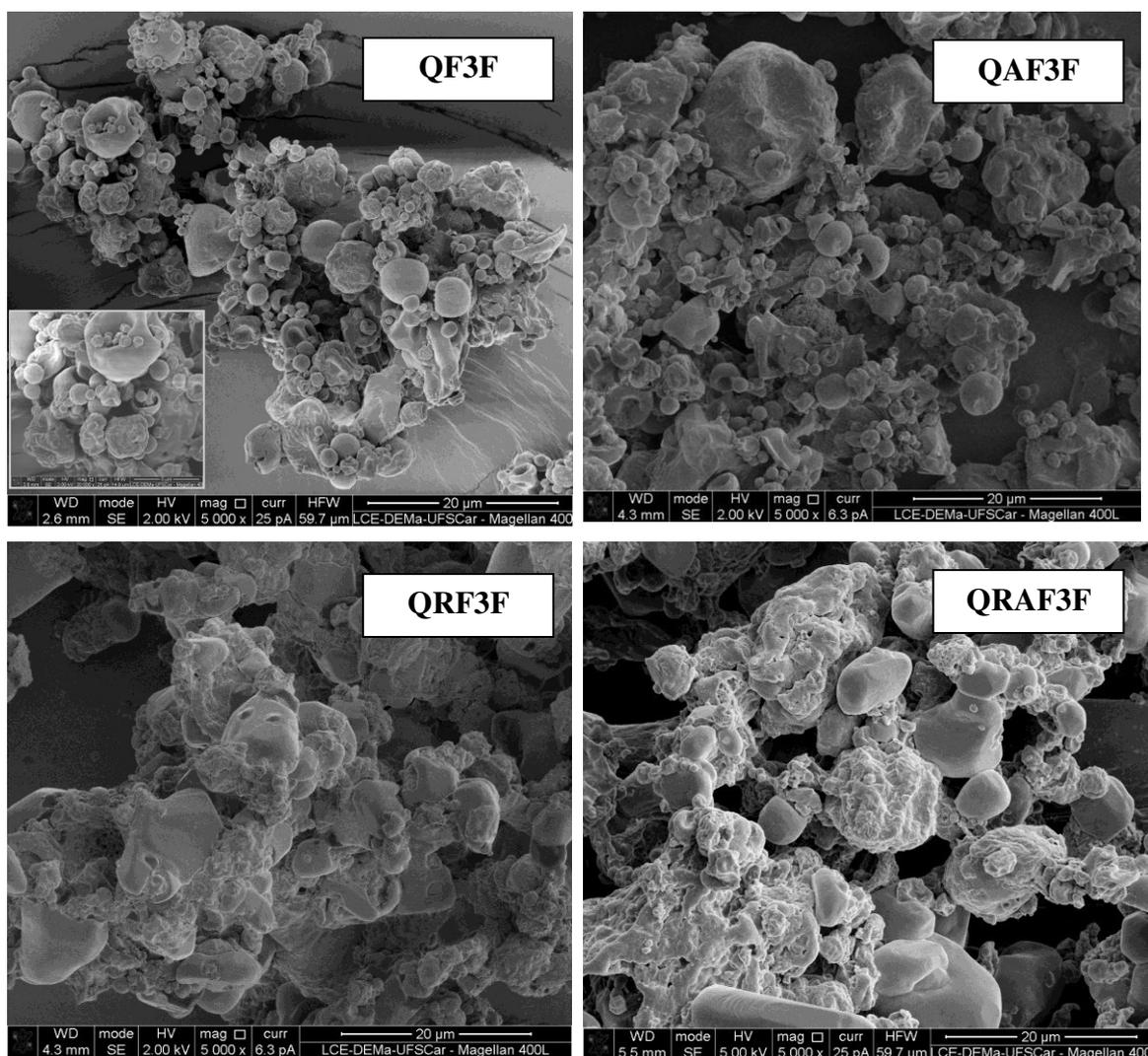
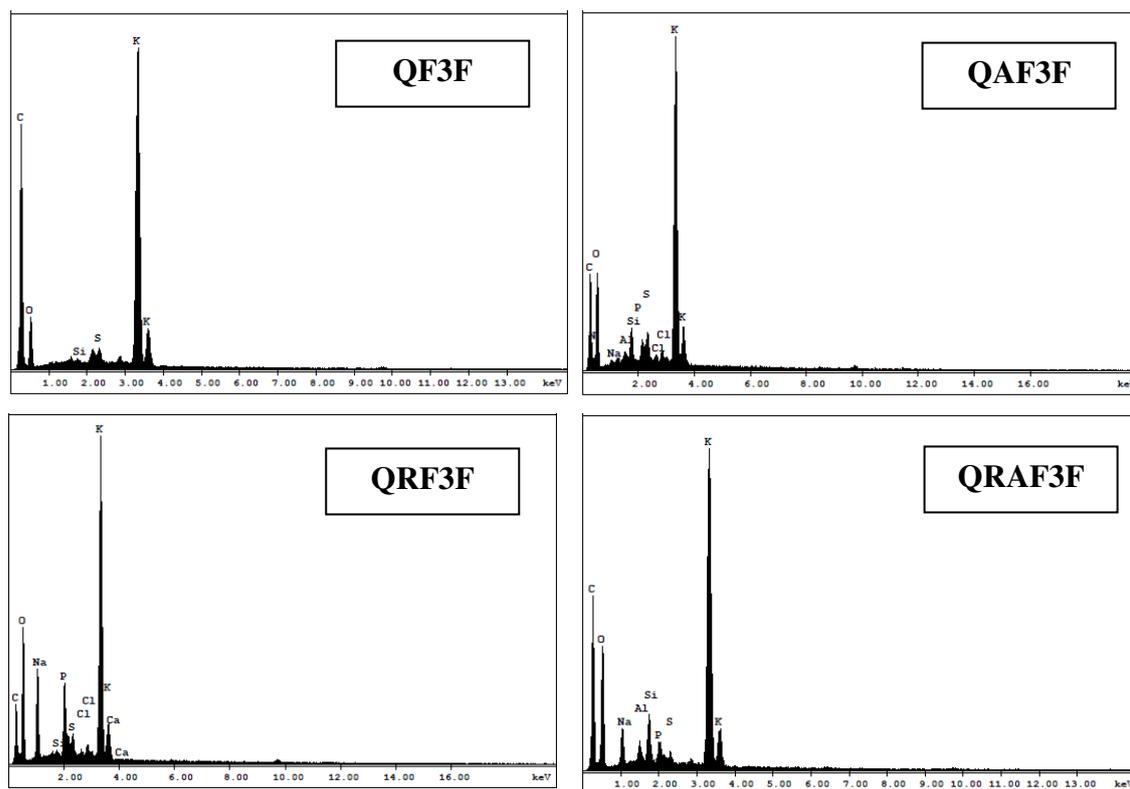


Figura 22. EDS representativo das microcápsulas obtidas em triplo fluido (3F)



7.3.2. Avaliação da liberação no solo

A Figura 23 apresenta os valores de condutividade elétrica e umidade para o solo sem material. Verifica-se que o valor de condutividade elétrica de aproximadamente $0,053 \text{ dS m}^{-1}$ nas sondas centrais e laterais, após reposição hídrica, está relacionado com a fertilidade natural do solo. A Figura 24 apresenta o perfil de liberação do fertilizante puro no solo, levando em consideração que ele foi seco no *spray dryer* nas mesmas condições que os demais materiais e foi acondicionado no solo de forma parecida aos materiais fertilizadores. Sua condutividade elétrica é de aproximadamente $1,4 \text{ dS m}^{-1}$ e apresentou uma dissolução rápida do nutriente no solo quando feita a saturação e/ou reposição hídrica.

Figura 23. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo sem material

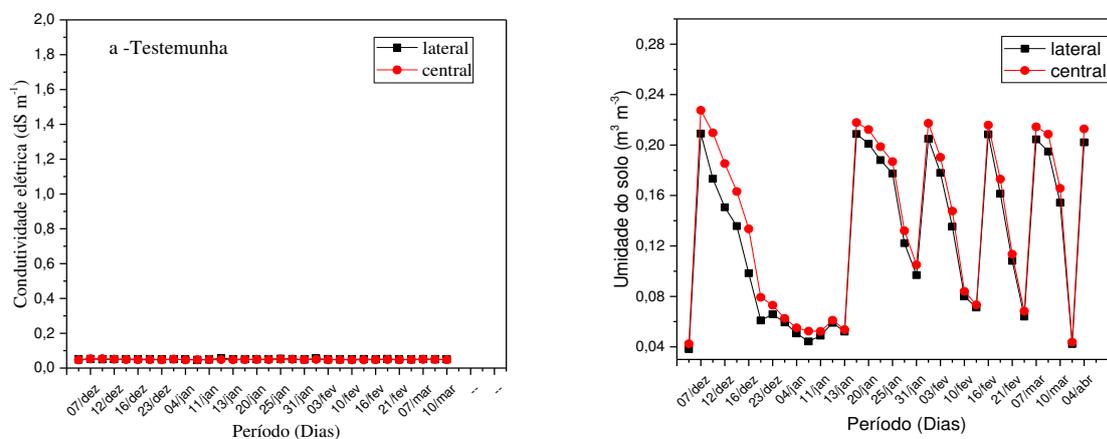
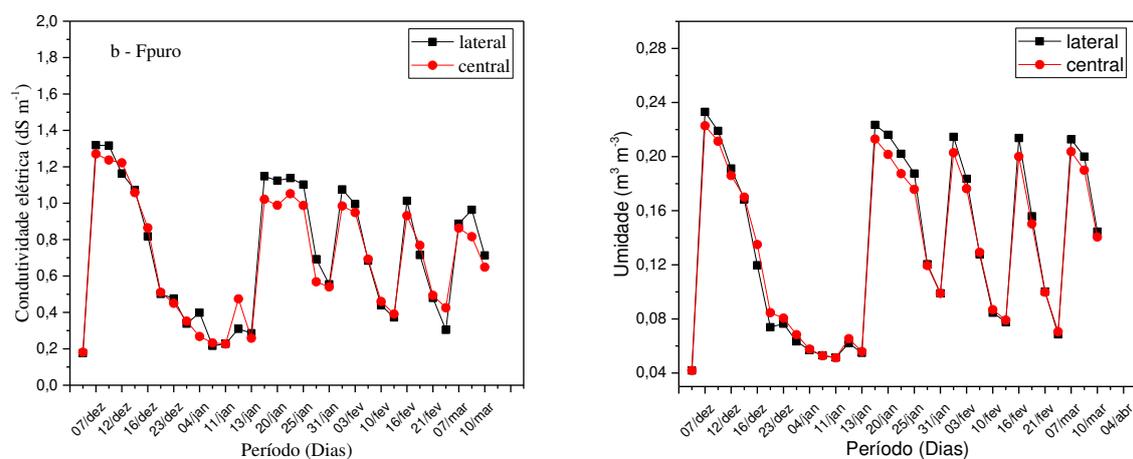


Figura 24. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo fertilizante puro (KNO₃)



A Figura 25 apresenta as médias de condutividade para as amostras preparadas em 2-fluido (2F). Independentemente do tipo de material, verifica-se que a sonda central apresenta valor inicial de condutividade elétrica de aproximadamente 1,5 dS m⁻¹, conforme Santos (2015) confirma em seu trabalho. No entanto, o material QAF2F (Figura 25b) apresenta um valor inicial das sondas laterais igual à sonda central. Este resultado corrobora com o MEV e pode indicar que o material não foi totalmente encapsulado fazendo com que os íons do fertilizante se desloquem rapidamente para as sondas laterais logo após a aplicação da água. Lembrando que este material possui a porcentagem de fertilizante adicionada de 66 %. Este comportamento não é observado

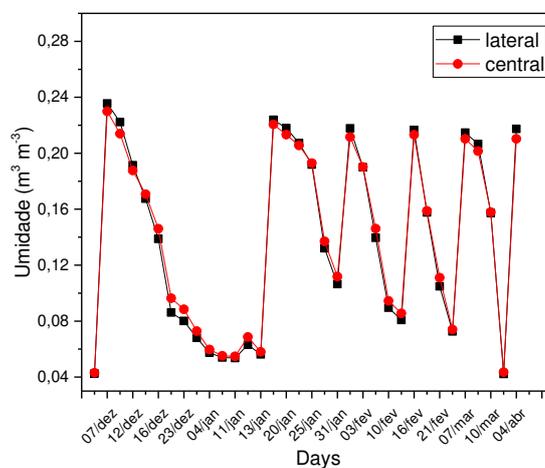
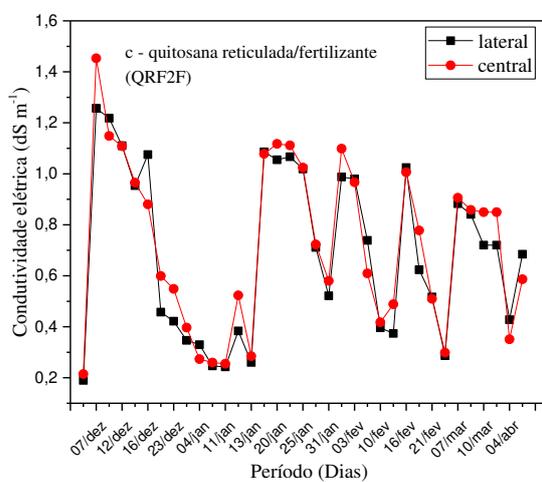
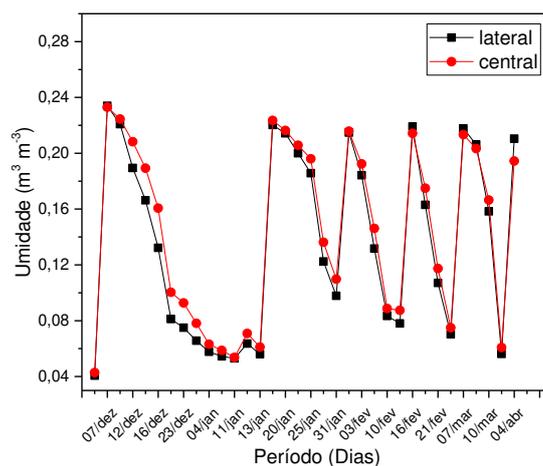
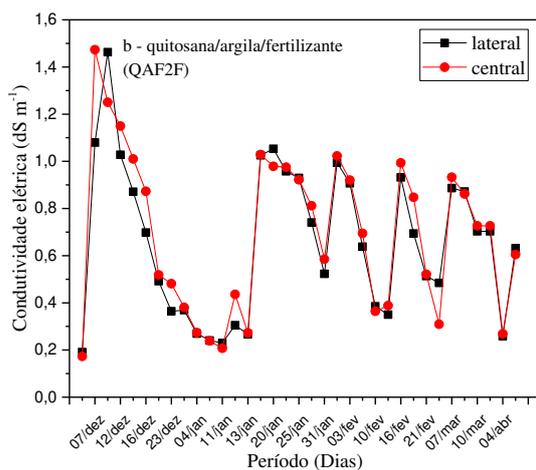
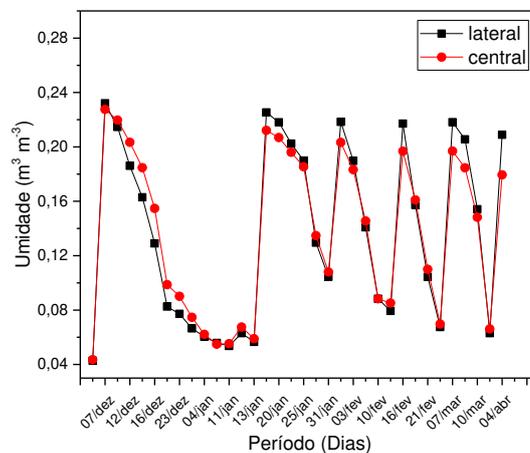
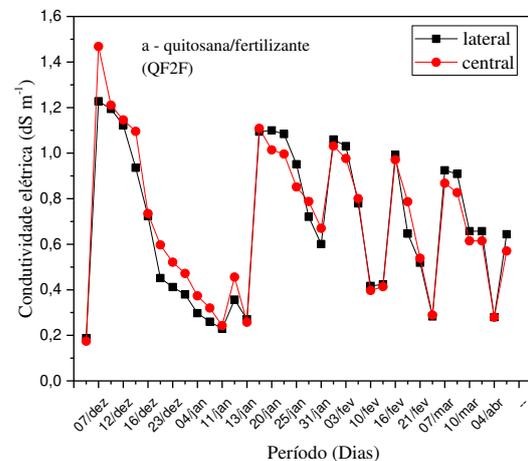
para outros materiais (Figuras 25 a, c, d) que apresentam um valor de sonda lateral inferior a $1,3 \text{ dS m}^{-1}$. Isso pode indicar que a liberação inicial destes materiais não foi instantânea comparada ao material QAF2F e que os íons não se deslocaram rapidamente para as sondas laterais. Bley (2016) afirma que os materiais com o mesmo preparo, mas com porcentagens de constituintes diferentes, podem apresentar liberação distinta do fertilizante. Esta afirmação confirma a diferença da condutividade elétrica dos materiais produzidos pelo bico atomizador de 2-fluido (2F).

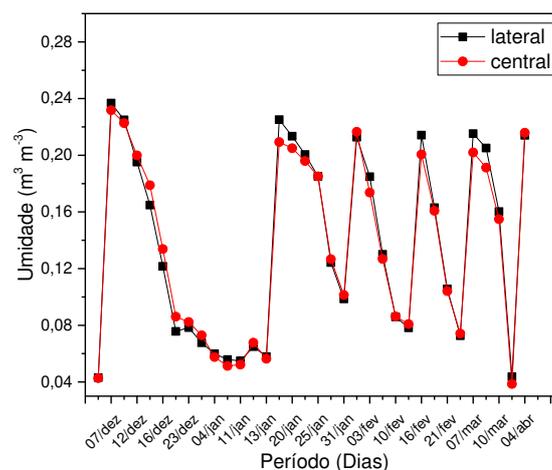
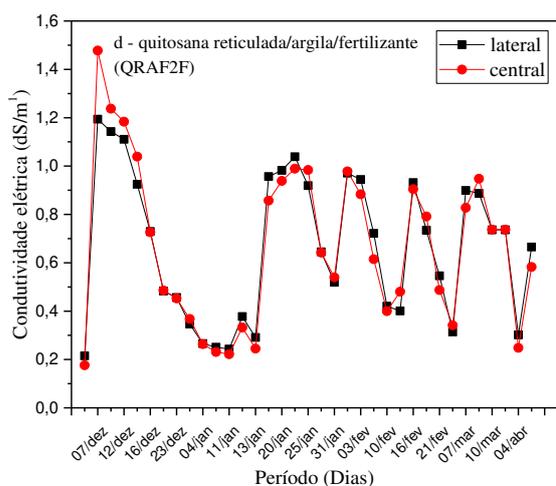
Quando relacionamos a liberação dos materiais com o MEV, podemos corroborar a afirmação acima, pois nos materiais QF2F, QR2F e QRAF2F a irregularidade das esferas pode contribuir para a modulação da liberação do fertilizante no solo.

Comparando a liberação desses materiais (QF2F, QAF2F, QR2F e QRAF2F, Figura 25) com a do fertilizante puro, pode-se dizer que a liberação dos materiais é mais lenta e possuem condutividade elétrica mais elevada (CE dos materiais $\sim 1,5 \text{ dS m}^{-1}$ e CE do fertilizante puro $\sim 1,4 \text{ dS m}^{-1}$). Esse comportamento indica que a presença da quitosana e argila como matriz é eficiente para diminuir a liberação dos íons do fertilizante para o solo, mesmo considerando o alto teor de fertilizante (64 a 86%)

Quando observamos a umidade dos vasos testemunha com fertilizante puro e com os materiais (Figura 24 e 25), pode-se afirmar que a saturação e reposição hídrica dos mesmos foram feitas adequadamente, pois a umidade indicada é de $\sim 40 \text{ m}^3/\text{m}^3$ toda vez que retornou à capacidade de campo (CC) dos vasos.

Figura 25. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo as microesferas (a) QF2F, (b) QAF2F, (c) QRF2F e (d) QRAF2F



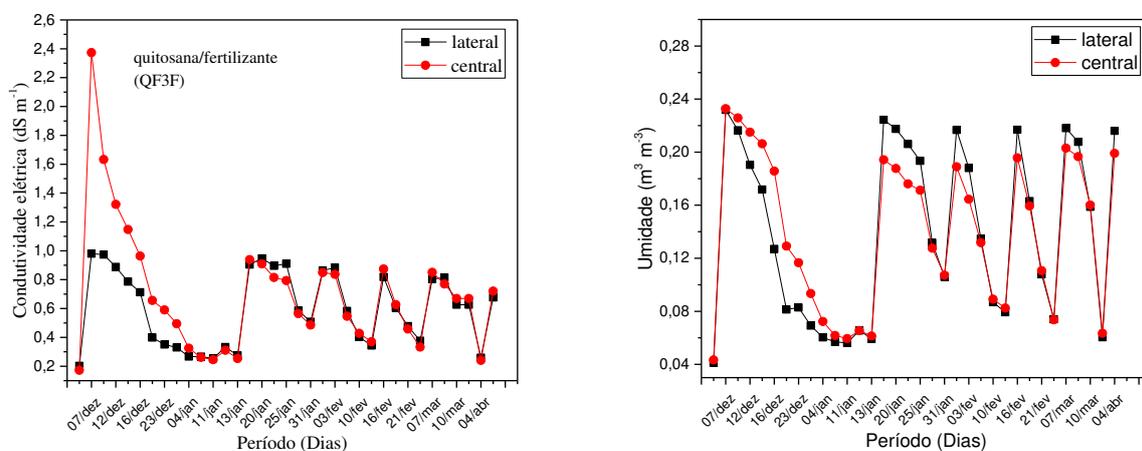


As Figuras 26 a 29 indicam as médias de condutividade observadas dos materiais preparados em 3-fluido. Esses materiais possuem casca extra, ou seja, são materiais com uma estrutura denominada “*core-shell*” (casca-carço).

A princípio observa-se para todos os materiais pico inicial nas sondas centrais quando o solo é saturado, porém, cada material apresentou comportamento diferente no solo. Acredita-se que a composição libera materiais QF3F e QRA3F, ou seja, a presença de argila e/ou reticulante e o formato não esférico influenciaram na liberação do fertilizante.

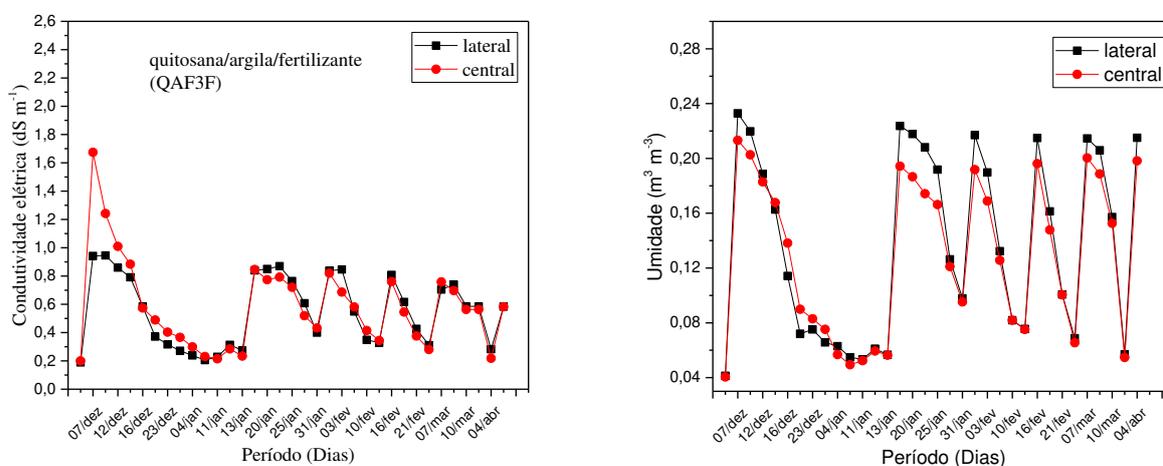
Na Figura 26 (amostra QF3F) observa-se valores de condutividade elétrica nas sondas central e lateral de aproximadamente $2,4 \text{ dS m}^{-1}$ e $1,0 \text{ dS m}^{-1}$, respectivamente. Esta variação pode indicar que os íons do KNO_3 foram liberados por completo, confirmando que não houve a formação da estrutura “*core-shell*” e, portanto, o não encapsulamento do fertilizante. Observando a figura de umidade do material QF3F, é possível verificar que existe diferença entre as sondas laterais e central após a saturação dos vasos, a qual pode ser causada pela mobilidade dos íons do material levando em consideração o teor de nutriente que o material tem (36 %) e o teor de quitosana que pode reter água e obter características de hidrogel.

Figura 26. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana/fertilizante (QF3F)



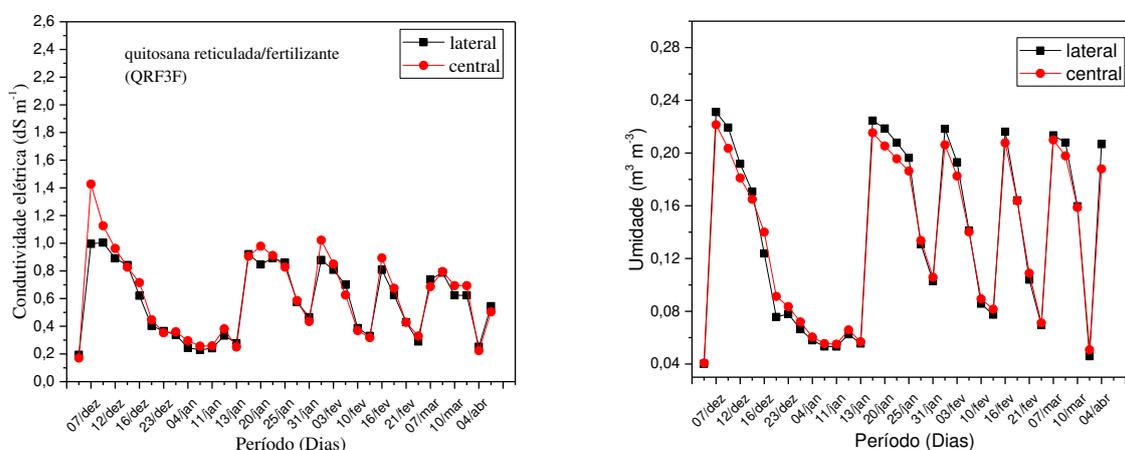
Amostra QAF3F com 32 % de fertilizante, Figura 28, apresenta condutividade elétrica de aproximadamente 1,4 dS m⁻¹ para a sonda central e aproximadamente 1,0 dS m⁻¹ para as sondas laterais. Após 2 meses, aproximadamente, verifica-se maiores valores de condutividade para as sondas laterais, indicando mobilidade iônica neste material. Porém, no decorrer das leituras as sondas não apresentam diminuição gradual como é o esperado. Este comportamento pode ser atribuído à incompleta liberação do fertilizante durante o tempo de avaliação, como observado após lavagem do solo (Tabela 3). Observando a figura de umidade, esse material (QAF3F) também apresenta diferença das sondas laterais e central após a saturação dos vasos, indicando assim que o material tem característica de hidrogel.

Figura 27. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana/argila/fertilizante (QAF3F)



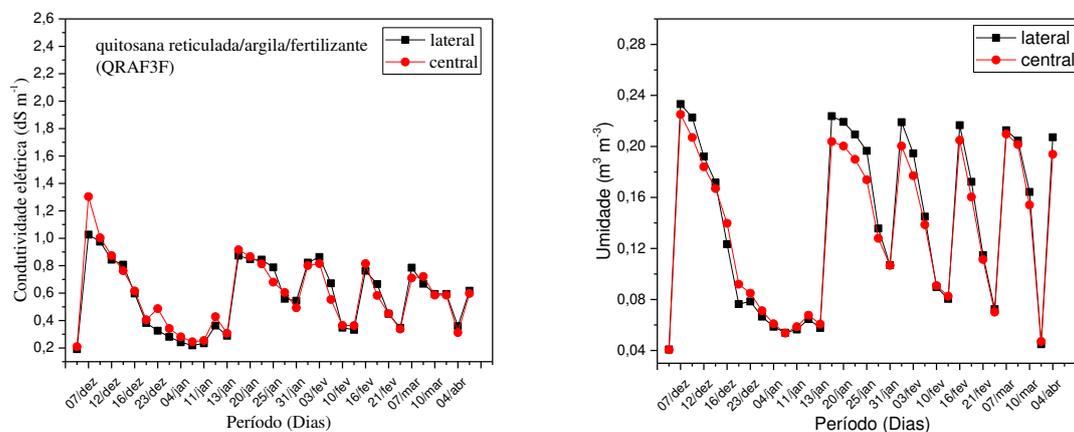
Considerando a adição de reticulante na amostra e a porcentagem de fertilizante neste material (29 %), QRF3F, (Figura 27) verificou-se que houve diminuição dos valores de condutividade elétrica da sonda central ($\sim 1,5 \text{ dS m}^{-1}$) comparado à amostra QF3F (36 %) e não houve alteração das sondas laterais ($\sim 1,0 \text{ dS m}^{-1}$). Após o pico de saturação, a sonda central permanece com valores superiores das sondas laterais indicando que a reticulação deste material inibiu a liberação rápida e, conseqüentemente, a mobilidade dos íons em direção as sondas laterais. Esta observação é interessante visto que um dos objetivos do trabalho é obter materiais fertilizadores. A presença de reticulante interfere na capacidade de absorção de água, como pode ser observado na figura da umidade, inexistindo as características de hidrogel que já foram observadas nos materiais QF3F e QAF3F

Figura 28. Média da condutividade e umidade (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana reticulada/fertilizante (QRF3F)



A presença da argila (9 %), do reticulante (18 %) e um teor de 27 % de fertilizante na amostra QRAF3F, (Figura 29) exibe valor de condutividade elétrica da sonda central de aproximadamente 1,3 dS m⁻¹ e das sondas laterais de aproximadamente 1,0 dS m⁻¹. Inicialmente, observou-se que a sonda central possui valor acima das sondas laterais, porém, após 2 meses foi observado que as sondas laterais apresentam um valor acima da sonda central, indicando assim que existe a mobilidade dos íons em direção as sondas laterais. Esse material possui, também, características de hidrogel, pois a figura da umidade apresenta as mesmas características discutidas anteriormente.

Figura 29. Valores médios da condutividade elétrica e umidade do solo (sondas laterais e central) do solo contendo a microcápsula quitosana reticulada/argila/fertilizante (QRAF3F)



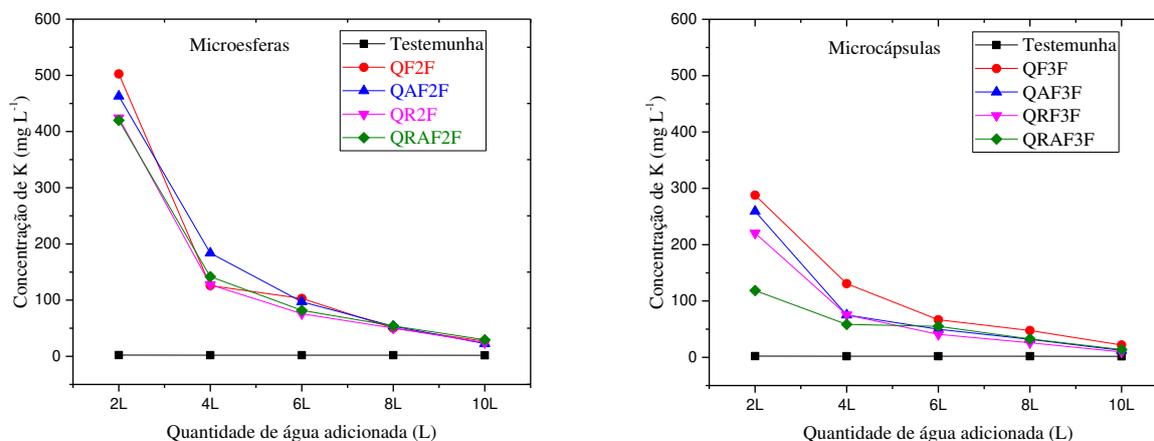
Fazendo uma observação geral dos gráficos de umidade dos materiais preparados com o bico atomizador de triplo fluido (Figuras 26 a 29), pode-se dizer que todas as reposições hídricas feitas no decorrer do experimento foram eficientes e adequadas apresentando um valor de aproximadamente $40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ em todas as leituras feitas. Observou-se também que existe uma diferença de umidade entre as sondas centrais e laterais ($\sim 0,35 \text{ dS m}^{-1}$ e $\sim 0,40 \text{ dS m}^{-1}$), diferença atribuída aos íons que se deslocam para as laterais e, também, devido à camada extra de quitosana que os materiais QAF3F e QRF3F possuem e podem estar armazenando água, como um hidrogel.

Segundo Santos et al (2015), o potássio dos materiais diminui ao longo do tempo até atingir valores constantes das sondas laterais e centrais, comprovando a mobilidade dos íons para as sondas laterais. Com esta afirmação, pode-se corroborar que todos os materiais avaliados possuem perfil de liberação.

7.3.3 Determinação de potássio após lavagem do solo

A Figura 30 mostra o teor de potássio em função da quantidade de água adicionada aos vasos. Observa-se a eliminação do excesso de potássio depositado nos vasos. Inicialmente, os vasos com amostra apresentaram faixa de 100 a 500 mg L^{-1} de potássio e no decorrer das aplicações de água verifica-se diminuição até total eliminação, igualando-se a testemunha.

Figura 30. Concentração de K^+ após lavagem do solo (média dos valores obtidos dos quatro baldes de 2-Fluido (2F) e 3-Fluido (3F))



A Tabela 4 apresenta os teores de potássio de cada material durante a lavagem do solo e a condutividade elétrica inicial dos materiais. A partir da porcentagem do teor de K^+ , pode-se dizer que a lavagem do solo foi eficiente na eliminação do excesso de potássio acumulado ao redor do balde. Sendo assim, observando-se a condutividade elétrica dos materiais e o teor de K^+ do material, pode-se dizer que após a aplicação de 2 L de água nos baldes confirma-se que a diferença entre o teor de K^+ do material e o teor de K^+ após 2 L está relacionado à liberação do material no solo.

Tabela 4. Teor de K^+ no material no início do experimento e após lavagem com 2 L e 10 L de água e a condutividade elétrica inicial de cada material

Amostra	CE sonda	Teor de K^+	Teor de K^+	Teor de K^+
	central	no material	após 2 L	após 10 L
	(dS m ⁻¹)		(%)	
QF2F	1,5	31,9	12,5	0,6
QAF2F	1,5	24,4	11,5	0,6
QRF2F	1,5	30,0	10,6	0,5
QRAF2F	1,5	23,7	10,5	0,6
QF3F	2,4	13,3	7,1	0,4
QAF3F	1,7	11,9	6,4	0,2
QRF3F	1,5	10,8	5,5	0,2
QRAF3F	1,3	10,0	2,9	0,3

CE – condutividade elétrica

7.3.4 Análise estatística dos resultados de liberação no solo

Considerando que os materiais fertilizadores processados nos bicos atomizadores 2- e 3-fluido apresentaram características de liberação do nutriente no solo diferentes é importante avaliar estatisticamente esta diferença.

A Tabela 5 mostra a análise de variância de todos os materiais. Verifica-se que todos os materiais apresentaram diferença significativa em relação à testemunha, ou seja, $P < 0,05$. No entanto, não houve diferença significativa entre os materiais, onde o teste de normalidade apresentou valor de $P = 1,82e^{-0,7}$ e $CV = -63,89 \%$. Desta forma, estatisticamente não houve diferença de liberação no solo dos materiais.

Tabela 5 Análise de variância da comparação dos materiais na liberação no solo e comparação das médias através do Teste Tukey a 5 % de significância

Tratamentos	Médias
QF2F	-0.56 a
QRF2F	-0.56 a
QAF2F	-0.57 a
QRAF2F	-0.56 a
QF3F	-0.60 a
QRF3F	-0.67 a
QRAF3F	-0.69 a
QAF3F	-0.72 a
Testemunha	-2.99 b

*Médias seguidas de mesma letra (na horizontal) não diferem significativamente pelo Teste Tukey a 5 % de significância.

7.4 Comparação entre liberação do potássio em água e em solo

Na avaliação de liberação do material fertilizante em água, Figuras 19 e 31, houve liberação instantânea de 20 a 40 min, independentemente do tipo de material, corroborando a alta solubilidade do nitrato de potássio. Entretanto, a análise de liberação do material em solo, demonstrou que o nitrato de potássio foi mantido no material por ~100 dias, mesmo havendo adição de água para que o sistema se mantivesse sempre na capacidade de campo.

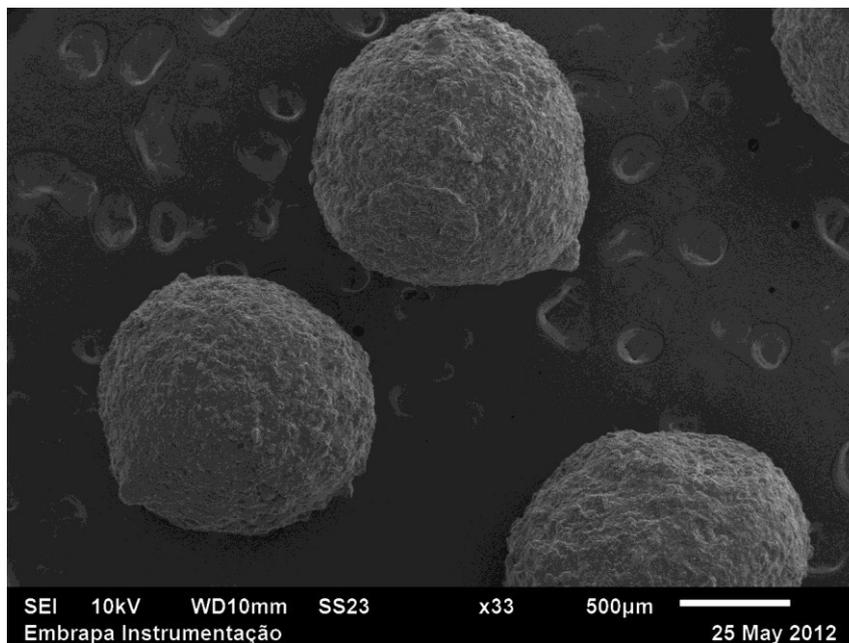
Conforme Essawy (2016) avaliou, a liberação do material fertilizante é mais eficiente no solo que em água, pois no solo o material pode ter uma taxa de absorção, ao adicionar água, menor que diretamente em água. Isto está relacionado com a capacidade de troca iônica que o material pode ter com o solo.

7.5 Avaliação da diferença do tamanho de partícula e comparação com um material comercial de liberação lenta/controlada

A partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores, foi determinado qual material seria comparado com o fertilizante de liberação controlada comercial (KNO_3) e o material com tamanho de partícula diferente (BQAF, 1,2 mm, Figura 31). Sendo assim, foi escolhido o material que obteve melhor resultado de liberação no solo,

QAF3F (quitosana/argila/fertilizante no 3F) e optou-se por acrescentar a quitosana pura processada no *Spray Dryer*, para comparar o perfil no solo com os demais resultados.

Figura 31. Microscopia Eletrônica de Varredura quitosana/argila/ KNO_3 produzida por gotejamento.



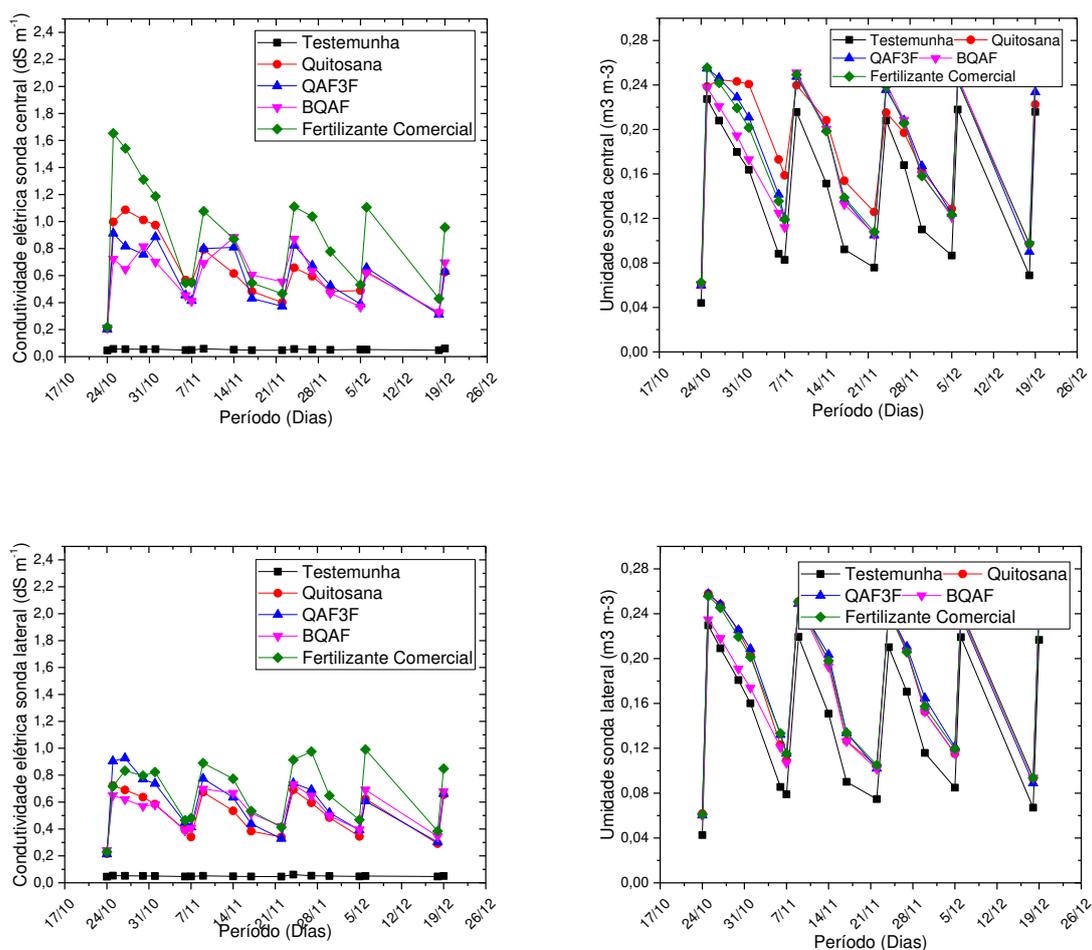
Na Figura 32, é possível observar o mesmo pico inicial nas sondas centrais, igual aos demais materiais, quando há a saturação do solo com água. No entanto, os materiais QAF3F, BQAF e quitosana pura, apresentaram o mesmo valor de condutividade elétrica das sondas centrais e laterais. Vale ressaltar que de acordo com os resultados do material QAF3F realizado anteriormente, Figura 29, verificou-se valor de aproximadamente $1,5 \text{ dS m}^{-1}$ do material e no gráfico atual tem-se o valor de aproximadamente $0,900 \text{ dS m}^{-1}$. Esta variação pode estar relacionada com a degradação do material após 1 ano de armazenamento. Visualmente verifica-se que o material apresenta coloração amarelada, típica de quitosana degradada. Esta informação é confirmada segundo Hatah et al., 2018, onde afirma que a quitosana perde sua eficiência ao longo do tempo.

O material BQAF apresentou uma baixa condutividade elétrica, igualando os valores de sonda central e lateral, valores inferiores aos apresentados por Santos (2015),

onde o mesmo material é avaliado com a mesma técnica. Podemos afirmar que o material pode ter degradado, pois ficou um tempo armazenado (~1 ano) após o preparo.

A quitosana pura e o fertilizante comercial apresentaram valores de condutividade elétrica altos. Como a quitosana foi preparada alguns dias antes da aplicação no solo, não sofreu degradação como os materiais QAF3F e BQAF, que ficaram armazenados. Desta forma, pode-se concluir que o valor da condutividade elétrica da quitosana pura é de aproximadamente $1,1 \text{ dS m}^{-1}$ na sonda central quando o solo é saturado, e diminui gradualmente por causa da mobilidade iônica até as sondas se igualarem.

Figura 32 Valores médios da condutividade elétrica e da umidade do solo (sondas centrais e laterais) dos materiais quitosana, quitosana/argila/fertilizante/triplo fluido (QAF3F), quitosana/argila/fertilizante por gotejamento (BQAF) e fertilizante comercial

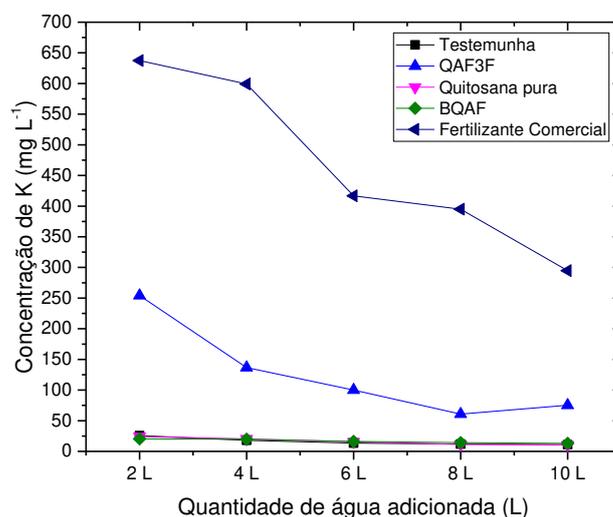


O fertilizante de liberação controlada comercial, de acordo com a empresa, pode liberar por até 4 meses e contém, aproximadamente, 80 % de KNO_3 em sua composição. Verifica-se alta mobilidade dos íons na saturação do solo e até o término das leituras (30 dias). Vale ressaltar, também, que a empresa afirma que este tipo de fertilizante libera lentamente em uma temperatura inferior a 21°C , ou seja, temperatura inferior à que observamos no decorrer do experimento.

7.5.1 Determinação do potássio após lavagem do solo

Na Figura 33, observa-se a concentração do excesso de potássio depositada nos vasos. Inicialmente, os vasos com Fertilizante comercial e QAF3F apresentaram uma faixa de valor entre 250 a 650 mg L^{-1} de potássio e no decorrer das aplicações de água é notável que o potássio é eliminado. O Fertilizante comercial, não se iguala a testemunha, por conta teor de potássio que possui em sua formulação. Os demais materiais apresentam um valor semelhante à testemunha mostrando a eliminação por completo do potássio.

Figura 33 Concentração de K^+ pós lavagem do solo (média dos valores obtidos)



Observando a porcentagem inicial de potássio de cada amostra adicionada no solo, pode-se calcular a porcentagem do teor de K^+ após 2 L e 10 L. A Tabela 6 apresenta os teores de potássio de cada material durante três etapas. A partir da

porcentagem após 2 L pode-se dizer que a lavagem do solo foi eficiente na eliminação do excesso de potássio que poderia estar acumulado ao redor do balde.

Tabela 6 Teor de K⁺ do material no início do experimento e após a lavagem com 2 L e 10 L de água

Amostras	Teor de K	Teor de K	Teor de K
	material	após 2 L	após 10 L
		(%)	
QAF3F _(ANTES)	11,9	6,4	0,2
QAF3F _(DEPOIS)	11,8	0,6	0,1
BQAF	22,5	0,5	0,2
Fertilizante Comercial	80,0	16,0	7,4

8. Conclusão

Verificou-se que para melhor avaliar a liberação de íons de fertilizante nos sistemas quitosana/KNO₃ e quitosana/argila/KNO₃ é necessário sempre manter a capacidade de campo do solo devido à liberação estar relacionada com a disponibilidade de água no solo.

Observou-se que microesferas e microcápsulas apresentaram comportamentos distintos de liberação do fertilizante ao longo dos 100 dias. Apesar da análise estatística mostrar que não houve variação significativa de valor entre os materiais analisados, apenas diferença significativa com a testemunha, o comportamento distinto foi evidenciado pela diferença no perfil das curvas de condutividade elétrica das sondas centrais e laterais. Na saturação do solo e ao longo do período as microesferas apresentaram um perfil de liberação mais rápido comparado às microcápsulas devido à camada extra que envolve o fertilizante. Adicionalmente, as microcápsulas não reticuladas mostraram comportamento de retenção de água.

A liberação do fertilizante nos meios aquoso e solo apresentaram perfis distintos. Em água após ~2 h todo o nitrato de potássio foi dissolvido enquanto que em solo foi

possível monitorar a liberação do KNO_3 por um período de ~100 dias, mesmo em ambiente saturado de água.

Verificou-se que dependendo do tempo de armazenamento dos materiais fertilizantes pode ocorrer a degradação da quitosana. Este comportamento foi observado após o monitoramento da QAF3F e BQAF, que ficaram armazenados por ~1 ano. Desta forma, não se pôde inferir sobre a influência do tamanho de partícula no perfil de liberação no solo de forma consistente.

O uso da técnica TDR foi eficiente para o monitoramento da liberação do nutriente no solo, e além disso, avaliar a necessidade da reposição hídrica durante o experimento e as implicações na degradação do material por tempo de armazenamento.

Os materiais fertilizantes baseados em quitosana e quitosana/argila demonstram potencial prático no desenvolvimento da agricultura na utilização racional de recursos naturais. Adicionalmente, em sistemas agrícolas geralmente são necessárias doses maiores de fertilizante durante o estágio inicial da cultura (plantio e emergência), sendo assim, a eficiência dos materiais analisados, podem auxiliar na diminuição da aplicação dos fertilizantes nas plantações.

9. Trabalhos futuros

Diante dos resultados observados no trabalho e avaliando a devida importância dos materiais fertilizantes para o cenário agrícola, seria interessante:

- Avaliar a degradação dos materiais, visando tempo de prateleira;
- Avaliar, novamente, os materiais com tamanhos de partículas diferentes, para apresentar qual processamento é mais eficiente na liberação em água e solo.

10. Referências bibliográficas

AKIYAMA H.; YAN XY.; YAGI K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. **Global Change Biol.** v. 16, p. 1837–1846, 2010.

ALVA, A.K.; PARANASIVAM, S. Nitrogen management for high yield and quality of citrus in sandy soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 2, p. 1335-1342, 1998.

AL-ZAHRANI, S. M. Controlled-release of fertilizers: Modelling and simulation. **International Journal of Engineering Science**, v. 37, p. 1299–1307, 1999.

ARAUJO, B. R.; ROMÃO, L. P. C.; DOUMER, M. E.; MANGRICH, A. S. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**. V. 190, p. 122-131, 1 April. 2017,.

ARAÚJO, B. R.; ROMÃO, L. P. C.; DOUMER, M. E.; MANGRICH, A. S. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**. v 190, p 122-131, 2017.

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

BACALHAU, F. B. Avaliação do potencial de polímeros de quitosana na liberação controlada de fertilizantes no solo. 2013. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Agrônômica, Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2013.

BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals. **Reactive and Functional Polymers**, v. 53, n. 2-3, p. 125–141, 2002.

BIZARI, D. R.; GRECCO, K. L.; OLIVEIRA, P. L.; QUERIDO, D. C. M.; SIUZA, C. F. Soil solution distribution under subsurface drip fertigation determined using TDR technique. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**. v.8, nº. 2, p. 139 - 146, 2014.

BLEY, H.; GIANELLO, C.; SANTOS, L. S.; SELAU, L. P. R. Nutrient Release, Plant Nutrition, and Potassium Leaching from Polymer-Coated Fertilizer. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. Viçosa, v.41, 2017.

BLEY, H.; GIANELLO, C.; SANTOS, L. S.; SELAU, R. Nutrient Release, Plant Nutrition, and Potassium Leaching from Polymer-Coated Fertilizer. **Rev Bras Cienc Solo**. October, 2016.

CAMARGO, M. S. A Importância do uso de fertilizantes para o meio ambiente. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 9, n. 2, Jul-Dez. 2012.

CHEN, L.; XIE, Z.; ZHUANG, X.; CHEN, X.; JING, X. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). **Carbohydr. Polym.** v. 72, p. 342–348, 2008.

Consea (Conselho Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional). FAO divulga relatório sobre estado mundial da agricultura e alimentação. 2016. Disponível em <<http://www4.planalto.gov.br/consea/comunicacao/noticias/2016/fao-divulga-relatorio-sobre-estado-mundial-da-agricultura-e-alimentacao>>. Acessado em 06/07/2017.

DAVIDSON, D.; GU, F. X. Materials for Sustained and Controlled Release of Nutrients and Molecules To Support Plant Growth, **J. Agric.Food Chem.** v. 60, p. 870–876, 2012.

DUBEY, S.; JHELM, V.; PATANJALI, P.K; Controlled release agrochemicals formulations: **A review. J. Scientific & Industrial Research**, v. 70, p. 105-112, 2011.

ESSAWAY, H. A; GHAZY, M. B. M; EL-HAI, F. A; MOHAMED, M. F. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. **International Journal of Biological Macromolecules**. v 89, p 144-151, 2016.

FAO. FAO discute demanda mundial por alimentos. 2009. Disponível em <<https://www.fao.org.br/FAOddma.asp>>. Acessado em 10/04/2018.

FERREIRA, C. A. L.; CARVALHO, P. F. S.; OLIVEIRA, R. A.; ROSA, M. L.; SILVA, J. D. M. Dos Impactos Ambientais por Atividades Agrícolas. **Pesquisa e Ação**. v. 2, n. 3. Outubro. 2016. ISSN 2317-3793.

FRANÇA, D. Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem por atomização (*spray drying*). 2017. 96 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

GHAZY, M. B. M.; EL-HAI, F. A.; MOHAMED, M. F.; ESSAWY, H. A. Multifunctional Semi-interpenetrating Superabsorbents from Graft Polymerization of Acrylic Acid on Cellulose in Presence of Fulvic Acid as Potential Slow Release Devices of Soil Nutrients. **Journal of Advances in Chemistry**. v. 12, n. 2. January. 2016.

GHORMADE, V.; DESHPANDE, M.V.; PAKNIKAR, K.M. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. **Biotechnol. Adv.** 29 (6), p. 792-803, 2011.

HATAF, N; GHADIR, P; RANJBAR, N. Investigation of soil stabilization using chitosan biopolymer. **Journal of Cleaner Production**. v 170, p 1493-1500, 2018.

JANEGITZ, B. C; LOURENÇÃO, B. C; LUPETTI, K. O; FILHO, O. F. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Quím. Nova**. São Paulo , v. 30, n. 4 July/Aug. 2007.

KANG, Z.; ZUAN-TAO, L.; XI-LIANG, Z.; GANG-BIAO, J.; YU-SHENG, F.; XIAO-YUN, M. & ZONG YEN, L. Starch derivate-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1367-1376, 2013.

KUMAR, M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. **React. Funct. Polym.** v. 46, p. 1-27, 2000.

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

Li, X.; LI, Q.; SU, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; SU, Y. A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 55, p. 170-179, October. 2015..

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

LOPES, L.; DO N.; SOUZA, C. F.; SANTORO, B. DE L. Utilização da TDR para monitoramento da Solução de nitrato de potássio em latossolo vermelho-amarelo. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.30, n.5, p.932-947, set./out. 2010.

MANIERI, J. M.; VAZ, C. M. P. V.; MARIA, I. C. M. Sonda espiral de TDR para a medida da umidade no perfil do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, n.2, p.191-198, 2007.

MESSA, L. L.; FROES, J. D.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2016.

MULDER, W.J.; GOSSELINK, R.J.A.; VINGERHOEDS, M.H.; HARMSSEN, P.F.H.; EASTHAM, D. Lignin based controlled release coatings. **Industrial Crops and Products**. v. 34, p. 915– 920, 2011.

PARK, D. H.; HWANG, S. J.; OH, J. M.; YANG, J. H.; CHOY, J. H. Polymer-Inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green and blue applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1442-1486, 2013.

PAULY, D. G.; NYBORG, M.; MALHI, S. S. Controlled-release P fertilizer concept evaluation using growth and P uptake of barley from three soils in a greenhouse. **CANADIAN JOURNAL OF SOIL SCIENCE**. p. 201-210. Canadá November. 2001.

PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate Polymers**. v. 148, p. 134–142, September 2016..

RHOADES, J. D. ET AL. Soil electrical conductivity and salinity: new formulations and calibrations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 433–439, 1989.

RHOADES, J. D.; RAATS, P. A. C.; PRATHER, R. J. Effects of Liquid-phase Electrical Conductivity, Water Content, and Surface Conductivity on Bulk Soil

Electrical Conductivity. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, n. 5, p. 651–655, 1976.

ROY, A.; SINGH, S. K.; BAJAPAI, J.; BAJPAI, A. K. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014.

SANTOS, B. R., BACALHAU, F. B., PEREIRA, T. S., SOUZA, C. F., FAEZ, R. Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v.27, p.40-346, 2015.

SANTOS, M. R.; MARTINEZ, M. A.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, R. A.; ZONTA, J. H. Uso da Reflectometria no Domínio do Tempo para avaliar a distribuição de nitrato em colunas de solos fertirrigados. **IDESIA (Chile)**.v. 30, n. 1, Enero-Abril, 2012.

SANTOS, M. R.; MARTINEZ, M. AP.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, R. A.; ZONTA, J. H. Uso da Reflectometria no Domínio do Tempo para avaliar a distribuição de nitrato em colunas de solos fertirrigados. **Revista Ambiente & Agua – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 4, n. 3, 2009.

SEMPEHO, S. I. et al. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. **Advances in Chemistry**, v. 2014, p. 1–16, 2014.

SEMPEHO, S. I.; KIM, H. T.; MUBOFU, E.; HILONGA, A. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. **Advances in Chemistry**, New York, v. 2014, p. 1-16, 2014.

SOUZA, A. L.; MATSURA, E. E.; MIRANDA, J. H.; ROQUE, M. W.; BIZARI, D. R.; ROQUE, W. Reflectometria no domínio do tempo em estudos de lixiviação de potássio em colunas de solo não-saturado. **Ciência Rural**, v. 39, n. 4, jul, 2009.

SOUZA, C. F.; FOLEGATTI, M. V.; MATSURA, E. E.; OR, D. Calibração da Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) para a Estimativa da Concentração da Solução no Solo. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 26, n.1, p. 282-291, jan./abr. 2006(a).

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

SOUZA, C. F.; MATSURA, E. E.; FOLEGATTI, M. V.; COELHO, E. F. Sondas de TDR Para a Estimativa da Umidade e da Condutividade Elétrica do Solo. **Irriga**, v. 11, n. 1, janeiro-março, 2006(b).

TRENKEL, M. E. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. Paris: **International Fertilizer Industry Association**, 1997. Disponível em: <<http://www.wnkgroup.com/Controlled-Release%20fertilizer%20in%20Agriculture.pdf>>. Acessado em: 23 de maio de 2017.

TRINH, T. H.; KUSHAARI, K. Dynamic of Water Absorption in Controlled Release Fertilizer and its Relationship with the Release of Nutrient. **Procedia Engineering**. v. 148, p. 319-326 2016.

VAZ, C. M. P.; MATSURA, E. E.; TORRADO, P. V.; BACCHI, O. O. S. Validação de 3 Equipamentos de TDR (Reflectometria no Domínio do Tempo) para a Medida da Umidade de Solo. **Embrapa**. ISSN 1517-4786 Outubro, 2004.

WANG, W.; ZHANG, J.; WANG, A. Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 1, p. 21–26, 2009.

WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; WEI, Y.; BAI, X.; FENG, C.; GAO, N.; LIU, M.; WU, L. Biomass-based multifunctional fertilizer system featuring controlled-release nutrient, water-retention and amelioration of soil. **RSC. Adv**, , v. 4, p. 18382-18390, 2014.

WELTER, M. K; MELO, V. F; BRUCKNER, C. H; GÓES, H.P; CHAGAS, E. A; UCHÔA, S. C. P. Efeito da aplicação de pó de basalto no desenvolvimento inicial de mudas de camu-camu (*Myrciaria dubia*). **Rev. Bras. Frutic.**, v. 33, p. 922, 2011.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydr. Polym.**, v. 72, p. 240-247, 2008.

YADAV, M.; RHEE, K. Y. Superabsorbent nanocomposite (alginate-g-PAMPS/MMT): Synthesis, characterization and swelling behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 165–173, 2012.

YASEMIN, B.; GULTEN, A.; DUYUGU, E. I; ERSIN, S. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability. **Journal Hazard Mater**, v. 171, p. 717-723, 2009.

KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

SOUZA, J. L.; CHIAREGATO, C. G.; FAEZ, R. Green Composite Based on PHB and Montmorillonite for KNO₃ and NPK Delivery System. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 1, p. 1, 2017.

Zhang, J., Wang, A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. **React. Funct. Polym.** v. 67, p. 737-745, 2007.