UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DÉBORA FRANÇA

**Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem
por atomização (*spray drying*)**

PIRASSUNUNGA

2017

DÉBORA FRANÇA

**Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem
por atomização (*spray drying*)
(Versão corrigida)**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências pelo programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria.

Orientadora: Profª. Dra. Roselena Faez

PIRASSUNUNGA

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

FF814e França, Débora
Estruturas biopoliméricas fertilizantes
obtidas pela técnica de secagem por atomização
(spray drying) / Débora França ; orientadora
Roselena Faez. -- Pirassununga, 2017.
108 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

1. Liberação Controlada. 2. Quitosana. 3.
Fertilizante. 4. Spray Dryer. 5. Agricultura. I.
Faez, Roselena, orient. II. Título.

DÉBORA FRANÇA

Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem por atomização (*spray drying*)

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências pelo programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Pirassununga, ____ de _____ de 2017

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Roselena Faez (Orientadora)
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Jr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dra. Izabela D. Alvim
Instituto de Tecnologia de Alimentos

Universidade de São Paulo

ATA DE DEFESA

Aluno: 74133 - 9225661 - 1 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Débora França no Programa: Engenharia e Ciência de Materiais, do(a) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo.

Aos 08 dias do mês de agosto de 2017, no(a) Sala de Reuniões da Biblioteca realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Débora França, apresentada para a obtenção do título de Mestra intitulada:

"Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem por atomização (*spray drying*)"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Roselena Faez	Presidente	UFSCar(FZEA)	Não Votante
Clovis Augusto Ribeiro	Titular	UNESP - Externo	<u>Aprovado</u>
Izabela Dutra Alvim	Titular	Externo	<u>aprovado</u>
Fernando Gomes de Souza Junior	Titular	UFRJ - Externo	<u>Aprovado</u>

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Erica Cristina Mello Ferraz , lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). Pirassununga, aos 08 dias do mês de agosto de 2017.

Clovis Augusto Ribeiro

Izabela Dutra Alvim

Fernando Gomes de Souza Junior

Roselena Faez
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em 09.08.2017 e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Mestra em Ciências obtido no Programa Engenharia e Ciência de Materiais - Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais voltados à Agroindústria.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação
Carlos Eduardo Ambrosio
Vice-Presidente da Comissão de Pós-Graduação
FZEA/USP

Dedico o presente trabalho, e todos os que virão, aos amores da minha vida: à minha mãe Silvana, meus irmãos Daniel e Leví, e a duas pessoas que se foram muito cedo: meu pai César e minha avó Lelia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por sempre me guiar com seu imenso amor.

À minha mãe Silvana, que em meio a dor da perda não desistiu e lutou para dar um futuro melhor para nós, e fez de forma excelente.

Aos meus irmãos: Daniel, por ser mais que um irmão, ser amigo e “*paizão*” muitas vezes; e Leví, por ser um amigo e companheiro, me fazendo rir todo tempo.

À minha orientadora Profa. Dra. Roselena Faez, pela oportunidade de trabalhar e aprender em seu laboratório desde a graduação e, agora, durante o mestrado. Obrigada pela paciência, carinho e apoio em todos esses anos.

À Coordenação do Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pelo apoio e prontidão conosco, possibilitando nosso desenvolvimento durante o programa.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, possibilitando a concretização desse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes pelo apoio e contribuições.

Aos especialistas de laboratório da USP-FZEA e UFSCar-CCA pela paciência e contribuição para as análises e caracterizações dos materiais.

Aos amigos, parceiros acadêmicos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha caminhada e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

A Profa. Dra. Izabel Cristina Freitas Moraes e a Dra. Izabela Dutra Alvim por aceitarem participar da banca de qualificação e muito contribuíram com sugestões para o aprimoramento e finalização deste trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação,

Muito obrigada!

RESUMO

FRANÇA, D. **Estruturas biopoliméricas fertilizadoras obtidas pela técnica de secagem por atomização (*spray drying*)**. 2017. 108 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

Com o grande aumento da população mundial, maior demanda por alimentos e de áreas cultiváveis é necessário uma maior eficiência da agricultura. Dentro deste cenário, um material que libere nutrientes de forma lenta/controlada em níveis necessários para a nutrição da planta garantiria o desenvolvimento da cultura sem carecer de várias aplicações do fertilizante. O aumento da eficiência do fertilizante, a redução da toxicidade no solo pelo uso de biopolímero e a diminuição dos efeitos negativos associados à sobredosagem são algumas das vantagens de materiais de liberação lenta/controlada. O objetivo principal do presente estudo foi a preparação, caracterização e aplicação de estruturas biopoliméricas na liberação lenta/controlada de fertilizantes (fertilizadores) em solo. A motivação principal esteve no preparo de estruturas de quitosana aditada com nutrientes, utilizando a técnica de secagem por atomização (*spray drying*), e a avaliação da aplicação em solo. O acompanhamento *in situ* da liberação do nutriente foi feito pela técnica de reflectometria no domínio do tempo (TDR), que monitora a movimentação iônica em sistemas particulados, como é o caso do solo. As estruturas foram preparadas por *spray drying*, utilizando bico atomizador de duplo fluido ou *2-fluid nozzle* (2FN) para o preparo de esferas tipo matricial e, triplo fluido ou *3-fluid nozzle* (3FN) para obter cápsulas tipo reservatório (casca-núcleo). As condições e parâmetros de processo em função das características químicas e físicas dos materiais obtidos foram objetos de estudo. As partículas obtidas com sucesso apresentaram diâmetro médio entre 10 e 35 μm , apresentando um retardo na liberação de nutriente em relação ao fertilizante convencional, de 100% para 40 – 60% nas primeiras leituras de teor de potássio durante ensaio de liberação. É importante destacar que o uso da técnica da TDR no monitoramento *in situ* da liberação do nutriente é inovador na área de materiais aplicados à agricultura e forneceu informações de forma rápida e precisa sobre a eficiência do material no solo. Adicionalmente, foi estudada a relação do tipo de estrutura produzida (cápsula ou esfera) com o mecanismo de liberação em solo e em água. A estrutura casca- núcleo mostrou ser de grande interesse para produzir materiais de liberação controlada de fertilizante.

Palavras-chave: Liberação controlada/lenta de fertilizante. Quitosana. Agricultura. *Spray Dryer*.

ABSTRACT

FRANÇA, D. **Biopolymer structures ferti releasers obtained by spray drying technique (spray drying)**. 2017. 108 p. M.Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

The large growth in world population and the greater necessity of food and cultivable areas demand an increase on agricultural efficiency. In this scenario, a material which releases nutrient at slowly/controlled levels for plant nutrition would ensure the development of the crop without the multiple fertilizer applications. Some of the advantages of slow/controlled release material are the increase of fertilizer efficiency use, reduce toxicity in soil by use of biopolymer and decrease the negative effects associated with over dosing. The main purpose was the preparation, characterization and application of biopolymers structures in slow/controlled release fertilizer (ferti releasers) in soil. The main motivation of this work was to obtain structures of chitosan and nutrients using the spray drying method. Also, the application and *in situ* soil monitoring of the nutrient release by time domain reflectometry technique (TDR) was considered. TDR measures the electromagnetic ion movement in particulate systems such as the soil. The structures were prepared by spray drying technique. It was used 2-fluid nozzle (2FN) to prepare sphere or sponge balls structures and 3-fluid nozzle (3FN) to obtain capsule or core-shell structures. Both types of structure were studied. The conditions and process parameters were also studied as a function of chemical and physical characteristics of the materials. The obtained particles had a mean diameter between 10 and 35 μm and it was observed a nutrient release delay in comparison with conventional fertilizer, from 100% to 40 - 60% in the first potassium measurements during the releasing assay. It is noteworthy the use of TDR technique to monitor the *in situ* nutrient release in the soil is innovative in the area of materials applied to agriculture and it provided information quickly and accurately about material efficiency in the soil, from short to long period. Additionally, it was studied the relationship of the produced structure (capsule or sphere) with the release mechanism in soil and water. The shell-core structure has shown to be of great interest for producing controlled release fertilizer materials.

Keywords: Slow/controlled release fertilizer. Chitosan. Agriculture. Spray Dryer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - Exemplos de polímeros utilizados como matriz para materiais fertilizantes	21
Figura 1 - Fonte de origem e estrutura química da Quitosana.....	23
Figura 2 - Argila Montmorilonita	24
Figura 3 - Fotografia e diagrama do equipamento Mini <i>Spray Dryer</i> BUCHI B-290	26
Figura 4 - Bicos Atomizadores 2FN e 3FN	26
Figura 5 - Quitosana e o agente reticulante TPP	27
Figura 6 - Representação do uso de uma sonda de TDR para avaliar umidade e condutividade iônica do solo	28
Figura 7 - Diagrama para compreensão das nomenclaturas e abreviaturas das amostras	34
Figura 8 - Preparo de amostras com quitosana e fertilizante utilizando atomizador 2FN	37
Figura 9 - Preparo de amostras com quitosana, argila e fertilizante utilizando atomizador 2FN	37
Figura 10 - Preparo de amostras com quitosana reticulada sem ou com adição de argila utilizando atomizador 2FN	38
Figura 11 - Preparo de amostras com quitosana e fertilizante utilizando atomizador 3FN	39
Figura 12 - Preparo de amostras com quitosana, argila e fertilizante utilizando atomizador 3FN	39
Figura 13 - Preparo de amostras com quitosana reticulada sem ou com adição de argila utilizando atomizador 3FN	40
Figura 14 - Sistema de liberação de nutriente em água: (A) amostra seca no <i>Spray Dryer</i> , (B) 0,25 g de amostra, (C) sachê de material permeável, (D) fechado cuidadosamente, e (E) 50 ml de H ₂ O _{destilada}	42
Figura 15 - Monitoramento de liberação de nutriente em solo: (A) balde com solo arenoso, (B) mistura do solo com a amostra, (C) aplicação da amostra em orifício central, (D) aplicação das sondas TDR, (E) balde com três sondas TDR, e (F) quadruplicatas.	47

Figura 16 - MEV da Quitosana pulverizada por 2FN: (A) Solução de 4 % (m/v) de quitosana em ác. acético 5 % (v/v) a 180°C; e (B) Solução de 4 % (m/v) de quitosana em ác. acético 2 % (v/v) a 180°C;	49
Figura 17 - MEV do Fertilizante (A)KNO ₃ antes e (B) depois do processo <i>spray drying</i>	50
Figura 18 - MEV da Argila Montmorilonita (como recebida) com aumentos de (a) 500x e (b) 3000x, Argila: Fertilizante 1:3 com aumento de (c) 500x e (d) 3000x, e (e) EDS da Argila:Fertilizante	51
Figura 19 - MEV do agente reticulante tripolifosfato de sódio (TPP) como recebido, com aumento de (a) 1000x e (b) 3000x	52
Figura 20 - MEV das amostras com quitosana reticulada nas proporções: (2QR-3) TPP/Quitosana (m/m) = 0,08 e (2QR-4) TPP/Quitosana (m/m) = 0,4 pulverizadas por atomizador 2FN; e (3QR- 1) TPP/Quitosana (m/m) = 0,1 pulverizada por atomizador 3FN ..	52
Figura 21 - MEV das amostras de quitosana reticulada com diferentes razões TPP/Quitosana 0,08 (2QAFR-1) e 0,4 (2QAFR-3) com adição de argila	53
Figura 22 - Gráfico de intumescimento das amostras de quitosana de diferentes lotes e das amostras de quitosana reticulada (2QR-2, 2QR-3, 2QR-4, e 3QR-1)	54
Figura 23 - Gráfico de intumescimento das amostras de quitosana	55
Figura 24 - Curvas termogravimétricas de quitosana fornecida de diferentes lotes para a presente pesquisa.	55
Figura 25 - Estudo de metodologia para ensaio de liberação de nutriente em água	56
Figura 26 - Curva de Liberação de nutriente em água	57
Figura 27 - Diagrama para compreensão das nomenclaturas e abreviaturas das amostras	58
Figura 28 - Representação esquemática de microesferas e microcápsulas, indicando possíveis distribuições do fertilizante e/ou argila e interações do reticulante	58
Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (A)Ch/KNO ₃ 2FN e (B)Ch/KNO ₃ 3FN	61
Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana (C)Ch-TPP/KNO ₃ 2FN e (D)Ch-TPP/KNO ₃ 3FN	62

Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (E)Ch/MMt-KNO ₃ 2FN e (F)Ch/MMt-KNO ₃ 3FN.....	63
Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (G) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 3FN.....	64
Figura 33 - Imagens de MEV dos materiais fertilizantes obtidos pela técnica de <i>spray drying</i> : (A)Ch/KNO ₃ 2FN, (B)Ch/KNO ₃ 3FN, (C)Ch-TPP/KNO ₃ 2FN, (D)Ch-TPP/KNO ₃ 3FN, (E)Ch/MMt-KNO ₃ 2FN, (F)Ch/MMt-KNO ₃ 3FN, (G) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 3FN.....	67
Figura 34 - MEV das amostras quitosana-fertilizante (Ch/KNO ₃) secas em <i>Spray Dryer</i> por (A) 2FN e (B) 3FN	68
Figura 35 - MEV das amostras quitosana reticulada e fertilizante (Ch-TPP/KNO ₃) secas em <i>Spray Dryer</i> por (C) 2FN e (D)3FN	69
Figura 36 – MEV e EDS das amostras (A)Ch/KNO ₃ 2FN, (B)Ch/KNO ₃ 3FN, (C)Ch-TPP/KNO ₃ 2FN e (D)Ch-TPP/KNO ₃ 3FN.....	70
Figura 37 - MEV das amostras quitosana- argila/fertilizante (Ch/MMt-KNO ₃) secas em <i>Spray Dryer</i> por (E) 2FN e (F) 3FN	71
Figura 38 - MEV das amostras quitosana reticulada com argila:fertilizante (Ch-TPP/MMt-KNO ₃) secas em <i>Spray Dryer</i> por (G) 2FN e (H)3FN	72
Figura 39 - MEV e EDS das amostras (E)Ch/MMt-KNO ₃ 2FN, (F)Ch/MMt-KNO ₃ 3FN, (G) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 3FN.....	73
Figura 40 - Imagem de MEV e mapeamento elementar das amostras de Ch/MMt-KNO ₃ em 2FN	74
Figura 41 - Imagem de MEV e mapeamento elementar das amostras de Ch/MMt-KNO ₃ em 3FN	75
Figura 42 -Imagem de MEV e mapeamento elementar das amostras de Ch-TPP/MMt-KNO ₃ em 2FN	76
Figura 43 - Imagem de MEV e mapeamento elementar das amostras de Ch-TPP/MMt-KNO ₃ em 3FN	77
Figura 44 - Espectros de FTIR de fertilizante, quitosana e quitosana/fertilizante <i>spray drying</i> por 2FN e 3FN.....	80

Figura 45 - Espectros de FTIR das amostras de quitosana/argila/fertilizante	80
Figura 46 - Espectros de FTIR das amostras reticuladas	81
Figura 47 - Gráficos de DRX da quitosana, fertilizante (KNO_3), argila montmorillonita(MMt), mistura de argila: fertilizante ($\text{MMt}:\text{KNO}_3$) e tripolifosfato de sódio (TPP)	82
Figura 48 - Deslocamento da reflexão do espaçamento basal (d_{001}) da argila montmorillonita (MMt) e das amostras contento teor de $\text{MMt}:\text{KNO}_3$	83
Figura 49 - Difratogramas de Raios-X das amostras com quitosana, quitosana reticula com fertilizante ou argila:fertilizante secas pelos atomizadores 2FN e 3FN	83
Figura 50 - Curvas termogravimétricas do fertilizante a base de sal KNO_3 seco e não seco pelo processo <i>spray drying</i>	84
Figura 51 - Curvas termogravimétricas dos componentes: Argila (MMt), Fertilizante (KNO_3) e Argila:Fertilizante; e cálculo do resíduo	85
Figura 52 - Curvas termogravimétricas dos componentes: Quitosana, Reticulante (TPP) e Quitosana Reticulada; e cálculo do resíduo	86
Figura 53 - Uso das curvas termogravimétricas para quantificação do teor de fertilizante presente nas amostras: amostra de quitosana e fertilizante	86
Figura 54 - Uso das curvas termogravimétricas para quantificação do teor de fertilizante presente nas amostras: amostra de quitosana reticulada com argila:fertilizante	87
Figura 55 - Curvas termogravimétricas das amostras $\text{Ch}:\text{KNO}_3$ <i>spray drying</i> por 2FN e 3FN	89
Figura 56 - Curvas termogravimétricas das amostras $\text{ChTPP}:\text{KNO}_3$ <i>spray drying</i> por 2FN e 3FN	89
Figura 57 - Curvas termogravimétricas das amostras $\text{Ch}:\text{MMt}:\text{KNO}_3$ <i>spray drying</i> por 2FN e 3FN	90
Figura 58 - Curvas termogravimétricas das amostras $\text{Ch}:\text{MMt}:\text{KNO}_3$ <i>spray drying</i> por 2FN e 3FN	90
Figura 59 - DSC dos materiais fertilizantes	91
Figura 60 - DSC e primeira derivada (pontilhado) dos materiais fertilizantes	92
Figura 61 - DSC e primeira derivada (pontilhado) dos materiais fertilizantes	93

Figura 62 - Grau de Intumescimento de (a)Ch/KNO₃2FN, (b)Ch/KNO₃3FN, (c)Ch-TPP/KNO₃2FN, (d)Ch-TPP/KNO₃3FN, (e)Ch/MMt-KNO₃2FN, (f)Ch/MMt-KNO₃3FN, (g)Ch-TPP/MMt-KNO₃2FN, (h)Ch-TPP/MMt-KNO₃3FN, e (i)Quitosana 94

Figura 63 - Perfil de liberação de fertilizante em água para todas as amostras (2FN e 3FN) ..95

Figura 64 - Monitoramento da liberação de fertilizante no solo utilizando TDR (a) sondas centrais 2FN, (b) sondas centrais 3FN, (c) sondas laterais 2FN e (d) sondas laterais 3FN 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados no equipamento <i>Spray Dryer</i> Buchi B-290	33
Tabela 2 - Amostras preparadas com atomizador 2FN para determinação de composição e parâmetros de equipamento	35
Tabela 3 - Amostras preparadas com o atomizador 3FN para determinação de composição e parâmetros de equipamento	36
Tabela 4 - Condições do método de digestão em Micro-ondas para determinação de teor de fertilizante	45
Tabela 5. Resultados de ensaio de intumescimento.	54
Tabela 6 - Amostras preparadas com atomizador 2FN com composição e parâmetros definidos	59
Tabela 7 - Amostras preparadas em atomizador 3FN com composição e parâmetros definidos	59
Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio de partícula das amostras de quitosana preparadas pelos atomizadores 2FN e 3FN	78
Tabela 9 - Teor de fertilizante e eficiência de encapsulação das amostras a partir do cálculo teórico, análise das curvas TG e leitura fotométrica após digestão de amostra em micro-ondas	88
Tabela 10 - Coeficiente de correlação para diferentes modelos de liberação de bioativos em materiais de liberação controlada	97
Tabela 11 - Dados da Análise de Variância (ANOVA) dos materiais fertilizantes em relação ao perfil de liberação em água	98
Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) dos materiais fertilizantes em relação ao perfil de liberação em água	98
Tabela 13 - Teste Tukey dos materiais fertilizantes.....	99

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação Empírica para liberação de composto ativo em água	19
Equação 2 - Equação logarítmica para liberação de composto ativo em água	20
Equação 3 - Relação Condutividade iônica com Concentração iônica.	29
Equação 4 - Cálculo para índice de polidispersidade (span).	44
Equação 5 - Equação para cálculo do grau de intumescimento dos materiais fertilizantes.	45
Equação 6 - Cálculo para determinação da Eficiência de Encapsulação	46
Equação 7- Equação adaptada para materiais de mecanismo de liberação controlado por intumescimento.	96
Equação 8 - Mecanismo de liberação considerando a geometria da amostra.	96

SUMÁRIO

1 Introdução	17
2 Revisão Bibliográfica	19
2.1 Material de liberação lenta/controlada.....	19
2.2 Polímeros na Agricultura: Quitosana.....	22
2.3 Fertilizante: Nitrato de Potássio (KNO_3).....	23
2.4 Adição de Carga: Argila Montmorilonita	23
2.5 <i>Spray Drying</i>	24
2.6 Reticulação	27
2.7 Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR)	28
3 Objetivo	30
3.1 Objetivo Geral	30
3.2 Objetivos específicos	30
4 Parte Experimental.....	31
4.1 Reagentes	31
4.2 Preparo de soluções	31
4.3 Preparação da Argila/Nutriente	32
4.4 Determinação dos parâmetros de processo do equipamento <i>Spray Dryer</i> e composição do material	32
4.5 Preparo de microesferas.....	37
4.5.1 Quitosana-Fertilizante.....	37
4.5.2 Quitosana-Argila-Fertilizante	37
4.5.3 Quitosana reticulada	38
4.6 Preparo de microcápsulas	38
4.6.1 Quitosana-Fertilizante.....	38
4.6.2 Quitosana-Argila-Fertilizante	39
4.6.3 Quitosana Reticulada	39

4.7 Metodologia para ensaio de Liberação	41
5 Caracterização.....	43
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	43
5.2 Microscopia Óptica.....	43
5.3 Diâmetro médio, distribuição de tamanho de partículas e índice de polidispersidade (span)	43
5.4 Espectroscopia na região de infravermelho	44
5.5 Difração de Raios-X (DRX)	44
5.6 Análise Térmica	44
5.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	44
5.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
5.7 Digestão de amostra via Micro-ondas	45
5.7 Ensaio de Intumescimento	45
5.8 Ensaio de Liberação de Potássio em Água (Fotometria de Chamas)	46
5.9 Eficiência de Encapsulação	46
5.10 Ensaio de Liberação de Potássio em Solo	46
6 Resultados e Discussão	48
6.1 Determinação dos parâmetros do equipamento <i>Spray Dryer</i> e composição do material...48	
6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
6.1.2 Teste de intumescimento	53
6.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	55
6.1.4 Teste de Liberação em Água	56
6.2 Caracterização e avaliação dos materiais fertilizantes	58
6.2.1 Morfologia	60
6.2.2 Diâmetro médio, distribuição de tamanho de partículas e índice de polidispersidade (span)	77
6.2.3 Espectroscopia na região de infravermelho	78
6.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	81

6.2.5 Análise Térmica	84
6.2.6 Ensaio de Intumescimento	94
6.2.7 Ensaio de Liberação de Potássio em Água (Fotometria em Chamas)	95
6.2.8 Perfil de liberação no solo	99
7 Considerações Finais	101
8 Sugestão de Trabalhos Futuros	102
Referências	103

1 Introdução

Com um simples olhar sobre o cenário atual da economia mundial é possível ter uma ideia da importância que o aumento na produção de alimentos tem frente à crescente população mundial. Desta forma, pesquisadores agrícolas têm enfrentado um grande desafio que é a produção em quantidade e qualidade esperada em menor área. De acordo com os relatórios e estimativas da Organização das Nações Unidas, a população mundial atual de 7,3 bilhões deve chegar a 8,5 bilhões em 2030, 9,7 bilhões em 2050 e 11,2 bilhões em 2100 (UNITED NATIONS, 2015). Portanto, será necessário que a produção de alimentos aumente, no mínimo, 70% para suprir a futura população mundial. (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2011). Com a escassez de terras cultiváveis, produtores agrícolas são forçados a obter maior produtividade de suas áreas de cultivo.

Entretanto, a produção alimentar intensificada tem tradicionalmente significado aumento da dependência de fertilizantes e um consumo excessivo de água. A adubação nitrogenada, muito utilizada pelos agricultores, é considerada uma das mais críticas devido às suas perdas durante a aplicação. Uma alternativa para diminuição do consumo e melhor aproveitamento do fertilizante tem sido o uso de sistemas de liberação lenta/controlada de fertilizantes (AZEEM et al., 2014; DUBEY; JHELM; PATANJALI, 2011). Uma das principais vantagens desse tipo de liberação é fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas (GHORMADE; DESHPANDE; PAKNIKAR, 2011). Em contrapartida, a desvantagem é o uso de polímeros sintéticos e não biodegradáveis como matriz desses materiais, gerando resíduos no solo e causando impactos ainda desconhecidos no ambiente.

O presente trabalho teve como objetivo obter estruturas fertilizadoras utilizando o biopolímero quitosana e a argila montmorilonita como constituintes da matriz para encapsular o fertilizante. Tais componentes são naturais, biodegradáveis e ecologicamente amigáveis, não gerando impactos indesejáveis no solo, como ocorre com os polímeros sintéticos não-degradáveis utilizados até então. O material foi preparado pelo processo de secagem por atomização (*spray drying*) no mini *Spray Dryer* Buchi B-290, utilizando os bicos atomizadores de duplo (2FN) e triplo fluido (3FN). As propriedades estruturais, térmica, mecânica, morfológica e cinética de liberação foram avaliadas em função do material obtido, esfera ou cápsula. Adicionalmente, foi realizado o monitoramento *in situ* da liberação do fertilizante no solo pela técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR). Na literatura, há muitos estudos do uso da técnica *spray drying* para as áreas farmacêutica e alimentícia, mas pouco relato do uso dessa técnica na agricultura. Estudos neste sentido podem promover um avanço na produção de fertilizantes de liberação lenta/controlada, desde

que a técnica *spray drying* é uma forma rápida e de grande reprodutibilidade de obter materiais. Vale ressaltar que os materiais utilizados para encapsular o fertilizante tem grande potencial biodegradável, não causando problemas após o seu uso no solo.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Material de liberação lenta/controlada

Na agricultura, a fertilização é utilizada para fornecer os nutrientes que as plantas necessitam para seu crescimento e desenvolvimento. Todavia, uma quantidade significativa do fertilizante aplicado é perdida para o ambiente por lixiviação, volatilização, atividade microbiológica e processos químicos (MELAJ; DARAIO, 2013), com potenciais danos ambientais e para a saúde. Sendo assim, com objetivo de diminuir os efeitos indesejáveis e melhorar o emprego de fertilizantes, a tecnologia de liberação lenta/controlada tem sido aplicada na agricultura (AKIYAMA; YAN; YAGI, 2010; AZEEM et al., 2014; DAVIDSON; GU, 2012; DUBEY; JHELM; PATANJALI, 2011).

As principais vantagens desse tipo de liberação são 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 a raízes pela alta concentração de sais, maior praticidade no manuseio dos fertilizantes, contribuição à redução da poluição ambiental pelo NO_3^- , atribuindo valor ecológico à atividade agrícola (menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais) e redução nos custos de produção (GHORMADE; DESHPANDE; PAKNIKAR, 2011).

Materiais de liberação lenta ou fertilizantes de liberação lenta (SRF – *Slow release fertilizer*) são aqueles em que o nutriente é liberado em uma velocidade mais lenta do que um fertilizante comum. Entretanto, a taxa de liberação, o padrão e a duração de liberação não são bem controlados e podem ser influenciados pelas condições de uso e do solo. Por outro lado, nos fertilizantes de liberação controlada (CRF – *Controlled release fertilizer*), os fatores que influenciam a taxa e o padrão de liberação são conhecidos e podem ser controlados durante o uso dos CRFs (SHAVIV, 2001; TRENKEL, 1997, 2010). O padrão de liberação em água dos materiais de liberação lenta/controlada tem sido determinado por vários pesquisadores (AL-ZAHRANI, 1999; BRAZEL; PEPPAS, 2000; DU; ZHOU; SHAVIV, 2006; MELAJ; DARAIO, 2013; NOPPAKUNDILOGRAT; PHEATCHARAT; KIATKAMJORNWONG, 2015; RITGER; PEPPAS, 1987; SHAVIV, 2001) e pode ser descrito pela Equação 1.

Equação 1 - Equação Empírica para liberação de composto ativo em água

$$C_t/C_\infty = k \cdot t^n$$

em que C_t/C_∞ é a fração de fertilizante liberado no instante t , k é a constante de velocidade de liberação (dependente das condições experimentais), t é o tempo de liberação e n , um expoente relacionado com o mecanismo de liberação.

O valor n é utilizado para caracterizar os diferentes mecanismos de liberação. A Equação 1 pode ser vista como uma expressão que envolve dois mecanismos independentes de transporte, difusão Fickiana e mecanismo de transporte de Caso II (em que o processo de relaxamento das macromoléculas após a absorção de água pelo sistema é o mecanismo determinante da velocidade). Para material de geometria esférica, quando o valor de n é 0,43, tem-se que a liberação do nutriente é controlada por difusão Fickiana; para n igual a 0,85 ou maior, envolve mecanismos de transporte de Caso II; e para valores de n entre 0,43 e 0,85 são descritos como difusão não-Fickiana e pode ser considerado como uma sobreposição de dois mecanismos (MELAJ; DARAIO, 2013; RITGER; PEPPAS, 1987; SIEPMANN; PEPPAS, 2001). Os valores de k e n são obtidos a partir do $\log C_t / C_\infty$ versus $\log t$ pela Equação 2:

Equação 2 - Equação logarítmica para liberação de composto ativo em água

$$\log \frac{C_t}{C_\infty} = \log k + \log t^n$$

Entretanto, este modelo apresenta limitações para ser empregado na avaliação de liberação em solo. A liberação de fertilizantes em solo é complexa e difícil de prever devido às muitas variáveis, como tipo de solo, planta e a relação entre eles. A planta passa por cinco etapas durante seu desenvolvimento: inicial, floração, frutificação, maturação e senescência (CASTRO; KLUGE; CASTRO, 1999). Para um crescimento saudável, a liberação de fertilizante deve ser concentrada durante o desenvolvimento inicial da planta passando pela floração e permanecendo até o início da frutificação da planta, não havendo necessidade de nutrientes durante a maturação e senescência. Isto significa que parte do fertilizante (~ 50%) deve ser fornecida no início e o restante durante os outros ciclos.

Não há estudos que descrevam a relação direta entre a liberação na água e no solo de materiais encapsulados por quitosana. Isto pode ser devido ao comportamento diferente no solo e na água da matriz encapsuladora de quitosana. Atualmente, há um estudo paralelo desenvolvido pela mestrandia Ângela Medina Fracon sobre essa relação e já se pode afirmar que, geralmente, na água o processo é muito mais rápido do que no solo e qualquer atraso da liberação em água corresponde a um maior atraso em solo. O fertilizante é liberado no solo quando este estiver saturado com água. Em solo, o teor de água é de aproximadamente 40%. Além disso, o solo tem outros íons que podem interagir com o sal e o material que contém o nutriente, no caso a quitosana.

Quanto aos tipos de materiais de liberação lenta/controlada, estes podem ser divididos em três grupos: (i) o material em que a própria matriz atua como fertilizante, (ii) aquele em

que o fertilizante está disperso na matriz e (iii) no qual o fertilizante é recoberto por uma matriz (LIANG; LIU; WU, 2007). Tal matriz é constituída por material polimérico ou compósitos. Os primeiros materiais de liberação lenta/controlada utilizavam polímeros sintéticos, principalmente a base de acrilamida (ALLAN et al., 1971). Porém, estudos mais recentes tem proposto uso de materiais ambientalmente amigáveis, como polímeros biodegradáveis (IBRAHIM; NAWWAR; SULTAN, 2016; ROY et al., 2014), argilominerais (LVOV et al., 2008) e carbonato de cálcio (QIAN et al., 2011). Assim, polímeros biodegradáveis como a quitosana possuem grande potencial para serem aplicados como matrizes destes materiais devido a suas propriedades de degradação. O Quadro 1 apresenta alguns exemplos de polímeros naturais e sintéticos estudados como matriz para fertilizantes de liberação lenta/controlada).

Quadro 1 - Exemplos de polímeros utilizados como matriz para materiais fertilizadores

Fertilizantes	Polímeros	Referência
KH_2PO_4	quitosana, goma gelana	(SABADINI; MARTINS; PAWLICKA, 2015)
NPK $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{KCl})$	quitosana, poli (álcool vinílico), poli (ácido acrílico), poliacrilamida, poli (hidroxipropil etilcelulose), poliamidas	(NOPPAKUNDILOGRAT; PHEATCHARAT; KIATKAMJORNWONG, 2015)
	acetato de cellulose	(SENNA et al., 2015)
NPK e urea	quitosana, poli (ácido acrílico-co-acrilamida)	(KASHYAP; XIANG; HEIDEN, 2015) (WU; LIU, 2008)
$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$,	chitosan	(AHMAD; FERNANDO; UZIR, 2015)
KNO_3	xantano, quitosana, hidroxipropil metilcelulose (hpmc)	(MELAJ; DARAIO, 2014)
	quitosana e quitosana e argila (montmorillonita)	(SANTOS et al., 2015)
urea e fosfatos	goma natural, rosina, ceras, copolímeros de parafinas, ésteres, compostos de uretano, resinas epóxi, poliolefinas, poli (álcool vinílico), poli (ácido acrílico)	(LUBKOWSKI; GRZMIL, 2007)

Fonte: Própria autoria

2.2 Polímeros na Agricultura: Quitosana

O uso de polímeros como matriz para dispersar o fertilizante ou para encapsular tem sido aplicado desde a década de 60 (AL-ZAHRANI, 1999; SHAVIV, 2001). Primeiramente, eram utilizados polímeros sintéticos e não biodegradáveis para o desenvolvimento de materiais de liberação lenta/controlada. Com o passar do tempo, novos estudos apontaram o uso de polímeros biodegradáveis e compósitos para encapsular os nutrientes com objetivo de evitar poluição ambiental causada pelos resíduos de polímeros que não podem ser degradados por microrganismos do solo (BAJPAI; GIRI, 2002; ROY et al., 2014).

Dentre os polímeros biodegradáveis, a quitosana se sobressai por ser um biopolímero natural, geralmente obtido a partir da desacetilação da quitina, o 2º polímero mais abundante na natureza, e principal componente do exoesqueleto de crustáceos, tais como camarões, lagostas e caranguejos (KURITA, 2006). A quitosana possui a habilidade de formar filmes, fibras, géis e microesferas, responsável por suas mais diversas aplicações (RAVI KUMAR, 2000). Este polímero tem despertado interesse em diversas áreas, como células combustíveis e em adesão celular, por ser um polieletrólito catiônico, e mesmo na área de alimentos, por ser considerada uma fibra dietética com várias propriedades benéficas para a saúde (BUTLER; NG; PUDNEY, 2003).

Em relação à sua estrutura química (Figura 1) β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, a quitosana é um polímero multifuncional contendo grupos amina (NH_2) e hidroxila (OH) capazes de interagir com distintas moléculas e/ou íons.

Existem diferentes técnicas para o preparo das estruturas de quitosana, dentre estas, podemos citar a emulsão/evaporação do solvente, coacervação e secagem por pulverização (*spray drying*) (WAN et al., 2014). Pesquisadores tem estudado o preparo de microesferas de quitosana pelo método *spray drying* para a liberação de fármacos, enzimas e proteínas (HE; DAVIS; ILLUM, 1999; KAŠPAR; JAKUBEC; ŠTĚPÁNEK, 2013; TOKÁROVÁ et al., 2013), modificando as concentrações da solução de quitosana e utilizando diferentes agentes reticulantes para a análise dos perfis de liberação.

Figura 1 - Fonte de origem e estrutura química da Quitosana

Fonte: Imagens de domínio público

2.3 Fertilizante: Nitrato de Potássio (KNO_3)

Um ponto muito importante deste trabalho é otimizar o uso de fertilizantes na agricultura. Para o crescimento saudável da planta, é preciso suprir suas necessidades nutricionais, que variam de macronutrientes, tais como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), até micronutrientes, como boro (B), cloro (Cl), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) (TRENKEL, 1997). No entanto, esses nutrientes muitas vezes não estão disponíveis no ambiente em níveis suficientes para o bom crescimento da planta. Assim, o uso de fertilizantes é essencial na agricultura, bem como outros defensivos agrícolas.

Como já citado, a adubação nitrogenada é considerada uma das mais críticas devido às suas perdas durante a aplicação. Segundo Wu & Liu (2008), uma margem de 60-70% de nitrogênio e 50-60% de potássio em forma de nutrientes são perdidos por lixiviação, visto que somente uma pequena quantidade desses fertilizantes, de aproximadamente 0,1%, é absorvida pelas plantas e culturas. O potássio é um macronutriente importante, pois tem função no equilíbrio hídrico nas plantas e no aumento da resistência imunológica (ANTONIETTI, 2015). No presente trabalho, o nitrato de potássio (KNO_3) foi escolhido para desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta/controlada por ser fonte de potássio e nitrogênio e considerado um fertilizante padrão para avaliar a liberação em água e solo (FAQUIN, 2005).

2.4 Adição de Carga: Argila Montmorilonita

Outro ponto interessante é a introdução de materiais inorgânicos na matriz dos fertilizadores como a adição de silicatos lamelares como as argilas montmorilonita (YADAV; RHEE, 2012; ZHANG; WANG, 2007) com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e a capacidade de intumescimento do material final (WANG; ZHANG; WANG, 2009; ZHANG; CHEN; WANG, 2005). As argilas montmorilonita são

materiais naturais com tamanho de partícula $<2\ \mu\text{m}$, possuem uma unidade de rede cristalina formada por uma camada de alumina octaédrica entre duas camadas de sílica tetraédricas (Figura 2). A intercamada entre as unidades contém cátions trocáveis e moléculas de água. Estes cátions podem ser trocados por outros cátions metálicos, pois a capacidade de troca catiônica dessas argilas é alta, entre 70-120 meq/100g (SEMPEHO et al., 2014). Os silicatos lamelares tem sido objeto de extensivos estudos devido à facilidade de obtenção, baixo custo e serem considerados materiais ambientalmente “amigáveis”, o que os tornam interessantes para aplicação na agricultura, como material de liberação lenta/controlada de fertilizante, e em várias outras aplicações tecnológicas. Teixeira-Neto (2009) demonstrou a versatilidade dos argilominerais em serem utilizados como matrizes hospedeiras para várias moléculas, e também relatou o uso para liberação controlada de defensivos agrícolas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Fonte: Adaptado de SEMPEHO, S. I. et al. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. *Advances in Chemistry*, New York, v. 2014, p. 1-16, 2014.

2.5 Spray Drying

Spray drying é uma tecnologia frequentemente utilizada em diversos ramos industriais, os mais conhecidos são o alimentício e farmacêutico, tendo poucos estudos sobre seu uso com fertilizantes de liberação lenta/controlada. O primeiro equipamento *Spray Dryer* foi construído em 1878 (HAYASHI, 1989), porém o primeiro relato do seu uso para encapsular um material (no caso, um aroma) foi em 1930 (CHÁVARRI; MARAÑÓN; VILLARÁN, 2012). Algumas das vantagens de utilizar a técnica de *spray drying* são: versatilidade da aplicação da técnica para diversas matérias-primas e materiais sensíveis ou resistentes a temperatura; produção reprodutível de partículas; e flexibilidade do processo

(OLIVEIRA, 2005). Segundo Wendel e Çelik (1997) as propriedades das partículas produzidas, ou seja, o produto final irá depender dos parâmetros de processo que, de forma resumida, envolve quatro principais etapas. Primeiramente, a alimentação através de um bico atomizador, seguido pela atomização da solução e contato das gotículas produzidas com o ar pressurizado, a secagem e, a coleta das partículas obtidas (Figura 3). Estudando este processo, alguns pesquisadores (BRAGA, 2005; HE; DAVIS; ILLUM, 1999; OLIVEIRA, 2005) avaliaram a influência dos parâmetros do processo de atomização, tais como o tipo de bico atomizador, a temperatura de entrada e saída, vazão da bomba peristáltica e vazão do ar de secagem, sobre as propriedades das partículas (tamanho, morfologia, potencial zeta, entre outros).

Um fator considerado importante por esses pesquisadores foi a entrada do líquido (solução) em finas gotas, que depende do tipo de bico atomizador utilizado. Existe uma variedade de bicos atomizadores, como exemplo, o bico centrífugo, bico de pressão ou bico de duplo fluido (2FN). Recentemente, tem-se usado o bico de triplo fluido (3FN) (Figura 4), especialmente, para o encapsulamento de líquidos imiscíveis tais como óleos ou aromas (KAŠPAR; JAKUBEC; ŠTĚPÁNEK, 2013; LEGAKO; DUNFORD, 2010). Outras vantagens da técnica de *spray drying* para aplicação de microencapsulação são sua produtividade, rapidez, reprodutibilidade e facilidade para dimensionar em grande escala (TOKÁROVÁ et al., 2013).

Figura 3 - Fotografia e diagrama do equipamento Mini *Spray Dryer* BUCHI B-290

Fonte: Própria autoria

Figura 4 - Bicos Atomizadores 2FN e 3FN

Fonte: KAŠPAR, O.; JAKUBEC, M.; ŠTĚPÁNEK, F. Characterization of spray dried chitosan-TPP microparticles formed by two- and three-fluid nozzles. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 240, p. 3140, 2013.

2.6 Reticulação

Há relatos do preparo de microesferas à base de quitosana já pela técnica *spray drying* para aplicação em liberação lenta/controlada de fármacos (HE; DAVIS; ILLUM, 1999). Porém, foram encontradas algumas desvantagens, quando as microesferas de quitosana são secas por *spray drying*, elas incham rapidamente em água e liberam o fármaco encapsulado imediatamente (GENTA et al., 1998). Segundo He, Davis e Illum (1999), a cinética de liberação do fármaco a partir dessas microestruturas é afetada pela concentração e massa molar da quitosana, a solubilidade do material encapsulado, e se a matriz polimérica está reticulada ou não. De acordo com os autores, uma matriz não reticulada não é adequada para a aplicação em material de liberação lenta/controlada, no caso de liberação de fármacos. Há poucos trabalhos que relatam sobre o uso de microesferas de quitosana secas por *spray drying* com aplicação na agricultura, portanto, buscou-se conhecer alternativas para estabilizar o material em estudo. Uma das alternativas é a reticulação do material fertiliberador. Os reticulantes mais utilizados são glutaldeído e formaldeído (DESAI; PARK, 2005; GONSALVES et al., 2011). Recentemente, diferentes agentes reticulantes têm sido empregados nos materiais de liberação controlada. Dentre estes, o tripolifosfato de sódio (TPP) tem chamado atenção por ser não tóxico. Os grupos PO_4^{-3} presentes na estrutura TPP são facilmente atraídos pelos grupos NH_3^+ (quitosana protonada) através de reticulação iônica (Figura 5) (PARIZE et al., 2012). No entanto, os efeitos de diferentes agentes de reticulação sobre as propriedades das microestruturas de quitosana ainda estão sendo estudados (DESAI; PARK, 2005; PARIZE et al., 2012).

Fonte: YANG, C. H. et al. Microfluidic emulsification and sorting assisted preparation of monodisperse chitosan microparticles. **Lab on a Chip**, Cambridge, v. 9, n. 1, p. 145–150, 2009.

2.7 Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR)

O monitoramento *in situ* da liberação do fertilizante no solo foi realizado pela técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) a partir da determinação da diferença de umidade e condutividade elétrica do solo ao longo do tempo. Existem vários métodos, diretos e indiretos, para determinar ou estimar a umidade e condutividade elétrica do solo. O método gravimétrico é o mais conhecido para a estimativa da umidade do solo, é um método direto, que se baseia na pesagem de amostras de solo úmido e secagem em estufa para determinação da massa seca (SOUZA; MATSURA, 2002). Porém, é um método demorado e que não permite repetitividade das amostras. Dentre os métodos indiretos, têm sido utilizados os métodos elétricos (resistências ou capacitância do solo), térmicos (condutividade térmica), radioativos (atenuação de nêutrons ou raios gama), a tensiometria (potencial matricial) e a técnica da TDR (Reflectometria no Domínio do Tempo) para determinar umidade e condutividade elétrica do solo (NOBORIO, 2001; SOUZA et al., 2006).

A técnica TDR determina a constante dielétrica do solo utilizando sondas inseridas no próprio solo. O funcionamento das sondas de TDR baseia-se na resistência com que a velocidade de propagação de ondas eletromagnéticas possui ao percorrer uma determinada distância, em cabos condutores inseridos no solo (Figura 6) Esta avaliação é possibilitada devido às diferenças entre as constantes dielétricas (K) da água, do ar e da matriz do solo. Na matriz do solo as constantes variam entre 1 e 81: o ar possui o valor de aproximadamente 1, as partículas sólidas variando entre 3 e 5, e na água o valor máximo de 81 (NOBORIO, 2001).

Figura 6 - Representação do uso de uma sonda de TDR para avaliar umidade e condutividade iônica do solo

Fonte: Própria autoria

Algumas das vantagens da TDR são devido a suas características não destrutíveis do solo, por fornecer leituras rápidas e precisas, abranger diferentes profundidades (50 a 300 mm) por meio de sondas instaladas na vertical e na horizontal e, também, apresentar baixa influência na densidade e salinidade do solo. A constante K medida no sistema ar-solo-água é denominada de constante dielétrica aparente (K_a). Assim, conhecendo-se essa variável pode-se estimar a umidade volumétrica do solo por meio de curvas de calibração obtidas a partir de dados de campo ou de laboratório (CONCIANI et al., 1996). Tradicionalmente, a condutividade elétrica da solução no solo (CE_s , $dS.m^{-1}$) é medida por um condutivímetro com uma amostra de solo deformada misturado com uma certa quantidade padrão de água, extraíndo-se a solução desta amostra por filtragem ou centrifugação (EMBRAPA, 1997). A TDR mede a condutividade elétrica aparente (CE_{TDR} , $dS.m^{-1}$), que varia com a umidade do solo. No entanto, existem formas de se correlacionar indiretamente a CE_s com a CE_{TDR} , como os modelos de correlação pelo fator geométrico de tortuosidade da transmissão das ondas eletromagnéticas na sonda da TDR, propostos por Rhoades et al. (1976; 1989) e Heimovaara et al. (1993). Sendo assim, pode-se correlacionar a condutividade iônica com a concentração iônica utilizando a Equação 3 (SOUZA et al., 2006).

Equação 3 - Relação Condutividade iônica com Concentração iônica.

$$C = \left(\frac{CE_s}{0,173} \right)^{\frac{1}{0,916}}$$

onde, C-concentração de nitrato de potássio ($mmol L^{-1}$); CE_s - condutividade elétrica da solução ($dS m^{-1}$).

Dessa forma, foi possível relacionar a variação na condutividade iônica do solo com concentração iônica e a liberação do material desenvolvido.

3 Objetivo

3.1 Objetivo Geral

Estudo da preparação por *spray drying*, caracterização e aplicação de biopolímeros na liberação lenta/controlada de fertilizantes (fertilizadores) em solo.

3.2 Objetivos específicos

- ❖ Avaliar as condições e parâmetros de processo de *spray drying* utilizando os bicos atomizadores de duplo (2FN) e de triplo fluido (2FN);
- ❖ Obter microesferas e microcápsulas fertilizadoras a base do biopolímero quitosana aditada com fertilizante KNO_3 e argila montmorilonita por atomização em Mini *Spray Dryer* B-290 utilizando diferentes bicos atomizadores (2FN e 3FN);
- ❖ Relacionar características morfológicas, estruturais e térmicas dos materiais obtidos com suas propriedades de liberação;
- ❖ Avaliar propriedades dos materiais e cinética de liberação em água e solo por monitoramento da movimentação de íons no solo utilizando-se a técnica eletromagnética (TDR - Time Domain Reflectometry).

4 Parte Experimental

4.1 Reagentes

Acetato de sódio (Synth, P.A.), ácido acético glacial (Synth, P.A.), argila Montmorilonita Bragel Aço A (concedida pela Bentonit União, CTC 85 mmol/100 g de argila), fertilizante a base de nitrato de potássio (Saltpetre Krista K (KNO_3) Yara Brasil Fertilizantes S.A), quitosana em pó ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4$)_n (Polymar S/A, grau de desacetilação 85% e massa molar média $1,8 \cdot 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$), tripolifosfato de sódio (TPP- Sigma-Aldrich, P.A.). Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

4.2 Preparo de soluções

Solução de ácido para solubilizar quitosana: Inicialmente utilizou-se uma solução de ácido acético 5% (v/v), porém notou-se que o material estava degradando rapidamente e apresentava odor característico de ácido acético, mesmo após a secagem no *Spray Dryer*. Portanto, determinou-se um teor menor de ácido acético, 2% (v/v). Para o preparo, adicionou-se 20 ml de ácido acético concentrado em um balão volumétrico de 1000 ml contendo 500 ml de água destilada. Em seguida, completou-se o volume com água destilada até a marca de aferição do balão. A solução foi agitada para a completa homogeneização.

Solução de quitosana (matriz polimérica das microesferas e microcápsulas): Foram preparadas cinco soluções de quitosana de concentrações de 0,5, 1, 2, 3 e 4% (m/v) para os testes de composição da matriz. Para tal, adicionou-se uma quantidade determinada de quitosana em 100 ml de solução de ácido acético 2% (v/v). As soluções foram mantidas sob agitação mecânica por 24 horas em temperatura ambiente.

Solução de TPP (agente reticulante): Foram preparadas soluções de TPP nas concentrações de 1, 5 e 8% (m/v). Em 100 ml de água destilada, adicionou-se 1, 5 ou 8 g de tripolifosfato de sódio, a mistura foi agitada até completa dissolução e armazenada.

Soluções de fertilizante para formação do núcleo das microcápsulas, utilizando atomizador 3FN: Foram preparadas soluções de fertilizante (KNO_3) na concentração de 12% (m/v). Em 100 ml de água destilada, adicionou-se 12 g de fertilizante a base de nitrato de potássio. A mistura foi agitada até completa dissolução e armazenada. Em 100 ml de solução de quitosana 1% (m/v), foram adicionadas 12 g de fertilizante (KNO_3) e agitada até completa dissolução do sal. A solução foi utilizada logo após.

Solução Tampão de Ácido Acético, pH 5,5 para teste dos ensaios de liberação em água: Foram preparadas as soluções de ácido acético e acetato de sódio de concentrações $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Para a solução de acetato, adicionou-se 16,74 g de acetato de sódio em um balão

volumétrico de 1000 ml, contendo 500 ml de água deionizada. Em seguida, completou-se o volume da solução com água deionizada até a marca de aferição do balão. A solução foi agitada para a completa homogeneização. Para a solução de ácido acético, em balão volumétrico de 1000 ml contendo 500 ml de água deionizada, foram adicionados 11,5 ml de ácido acético glacial. Completou-se o volume da solução com água deionizada e homogeneizou-se. Em seguida, 100 ml da solução de ácido acético foram transferidos para um balão volumétrico de 1000 ml, e 900 ml da solução de acetato de sódio foram adicionados ao ácido acético para formar o tampão. Para o ajuste de pH, um pequeno volume de hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado ao tampão e o pH do mesmo foi medido com a utilização de um pHmetro de bancada Denver Instrument, modelo UB-10. Solução de hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ para solução tampão: Solubilizou-se 8,24g de hidróxido de sódio em 1000 ml de água deionizada. A solução foi homogeneizada e armazenada.

4.3 Preparação da Argila/Nutriente

A argila montmorilonita sódica (Brasgel Aço A) foi utilizada neste trabalho sem modificação prévia e atuou como meio dispersante do fertilizante. O fertilizante comercial nitrato de potássio (KNO_3) foi utilizado por apresentar grande mobilidade no solo. A preparação de argila-nutriente deu-se por processo mecanoquímico. A argila foi macerada com uma pequena quantidade de água até obter uma forma “pastosa”. Em seguida, adicionou-se o nitrato de potássio (KNO_3) à dispersão, na proporção de argila: KNO_3 1:3 (m/m). A mistura foi macerada durante 10 minutos. Após este período, o material foi levado à estufa para secar em temperatura controlada de 100°C . O material seco foi macerado e armazenado.

4.4 Determinação dos parâmetros de processo do equipamento *Spray Dryer* e composição do material

Para determinar os parâmetros de processo (Tabela 1), foram realizados testes no equipamento pulverizador mini *Spray Dryer* Buchi B-290 com os atomizadores 2FN e 3FN. Os valores dos parâmetros de operação foram testados, pois segundo estudos (BRAGA, 2005; HE; DAVIS; ILLUM, 1999; OLIVEIRA, 2005) há influência dos parâmetros do processo de atomização (tipo de bico atomizador, a temperatura de entrada e saída, vazão da bomba peristáltica e vazão do ar de secagem) sobre as propriedades das partículas (tamanho, morfologia, potencial zeta, etc.).

Inicialmente, foram testados os diferentes fluxos de alimentação para cada concentração de solução de quitosana (Tabela 2), os fluxos variaram na faixa de 5 a 15

ml.min⁻¹. (*pump* = 20-60%) para o atomizador 2FN (*2-fluid nozzle*). Determinou-se o fluxo de 10 ml.min⁻¹, correspondente a *pump* = 30%, como o mais efetivo. Para o uso do atomizador 3FN (*3-fluid nozzle*), foi utilizada uma bomba peristáltica adicional (Watson-Marlow 120S/DV) para alimentação do fluxo interno e a bomba peristáltica anexa ao próprio equipamento Mini *Spray Dryer* Buchi B-290 para alimentação do fluxo externo. Foram testados diferentes fluxos para as soluções internas e externas (Tabela 3). Notou-se que é necessário que os fluxos internos e externos sejam bem estabelecidos e coincidam para a formação do núcleo (solução interna) e da casca (solução externa) no bico do atomizador formando uma gota previamente à secagem. Sendo assim, determinou-se que o fluxo interno deve ser 10 vezes menor do que o fluxo externo para as soluções testadas.

As temperaturas de secagem (*T inlet*) testadas foram entre 160 e 180°C, estabelecendo-se em 180°C como mais eficiente para este estudo. A vazão de ar de secagem foi estabelecida aproximadamente em 670 L/h, depois de testados valores entre 470 e 740 L/h. A porcentagem de aspiração de ar foi verificada nos valores de 90 e 100 %, estabelecendo-se 100 % como a mais eficiente.

Tabela 1 - Paramêtros utilizados no equipamento *Spray Dryer* Buchi B-290

Parâmetros		
Bico atomizador	Duplo fluido 2FN (<i>2-fluid nozzle</i>) Ø = 1,5 mm	Triplo fluido 3FN (<i>3-fluid nozzle</i>) Ø = 2,80 mm (externo Ø = 2,0 mm interno Ø = 0,7 mm)
T inlet	180° C	
T outlet (observado)	95 – 100°C	
Aspiração de ar	100 %	
Vazão de ar	~670 L/h	
Fluxo de alimentação (<i>pump</i> 1 / externo)	~10 ml (30%)	
Fluxo de alimentação (<i>pump</i> 2 / interno)	---	~1 ml (5 rpm)

Fonte: Própria autoria

O uso dos atomizadores 2FN e 3FN foi testado para preparo de microesferas e microcápsulas e os procedimentos estão descritos nos subitens 4.5 e 4.6, respectivamente.

A composição dos materiais foi determinada a partir de estudos prévios. A quitosana utilizada neste trabalho é um polímero de origem natural e pode apresentar variações a cada

lote do produto bruto fornecido. Ocorreu que durante o período de pesquisa, foram utilizados diferentes lotes de quitosana com diferentes teores de pureza (ver resultados de TGA, Figura 24). Consequentemente, o teor massa/volume da solução de quitosana foi alterado. Primeiramente, utilizou-se 4% (m/v) para o primeiro lote da matéria-prima e, posteriormente, com o uso do segundo lote, 2% (m/v). O teor dos demais componentes (KNO_3 , argila e TPP) foram estudados e testados, como apresentado nas Tabela 2 e Tabela 3, até serem definidos. A Figura 7 descreve como foi determinada a nomenclatura das amostras (para melhor compreensão do leitor).

Figura 7 - Diagrama para compreensão das nomenclaturas e abreviaturas das amostras

Fonte: Própria autoria

Tabela 2 - Amostras preparadas com atomizador 2FN para determinação de composição e parâmetros de equipamento

Amostra	Composição					Parâmetros Spray Dryer		
	[%] Ác.Acético	[%] Quitosana	[%] Fertilizante	[%] Argila	$\frac{TPP (m)}{Quitosana (m)}$	Temperatura (°C)	Fluxo de Alimentação (%)	Aspiração
2QT-1	5	0,5				160	40	100
2QT-2	5	1				160	40	100
2QT-3	5	2				160	40	100
2QT-4	5	3				160	40	100
2QT-5	5	1				180	60	100
2QT-6	5	2				180	60	100
2QT-7	5	3				180	60	100
2QT-8	5	4				180	60	100
2QT-9	2	4				180	60	100
2QT-10	2	4				160	35	90
2QT-11	2	1				180	20	90
2QF-1	2	1	5			180	20	90
2QF-2	5	4	10			180	60	100
2QF-3	2	4	10			160	35	90
2QAF-0	2	4		4		180	30	100
2QAF-1	5	1	7,5	2,5		160	40	100
2QAF-2	5	4	15	5		160	40	100
2QAF-3	5	1	1,5	0,5		180	10-60	100
2QAF-4	5	4	6	2		180	10-60	100
2QAF-5	5	4	12	4		180	10-50	100
2QAF-6*	2	4	12	4		180	20	100
2QAF-7**	2	4	12	4		180	20-30	100
2QR-1	2	0,5			0,08	180	25	100
2QR-2	2	1			0,08	180	25	100
2QR-3	2	4			0,08	180	25	100
2QR-4	2	0,5			0,4	180	25	100
2QFR-1	1	1	1		0,04	160	25	90
2QAFR-1	2	4	12	4	0,08	180	40	100
2QAFR-2	2	4	12	4	0,2	180	40	100
2QAFR-3	2	4	12	4	0,4	180	40	100

*agitação mecânica por 1hora.**homogeneização no Turrax por 5 min.

Fonte: Própria autoria

Tabela 3 - Amostras preparadas com o atomizador 3FN para determinação de composição e parâmetros de equipamento

Amostra	Composição Externa			Composição Interna					Parâmetros Spray Dryer				
	[%] Ác. Acético	[%] Quitosana	$\frac{TPP}{Quitosana}$	[%] Ác. Acético	[%] Quitosana	$\frac{TPP}{Quitosana}$	[%] Fertilizante	[%] Argila	Temp. (°C)	Fluxo de ar (mm)	Fluxo Externo (%)	Fluxo Interno (rpm)	Aspiração
3QF-1	2	1					5		180	40-50	20	30	90
3QF-2	2	4					5		180	40-50	20	30	90
3QF-3	2	4		2	1		12		180	50-60	25	5	100
3QAF-1	5	4		5	4		2	6	200	40-50	10,5ml/m	7ml/m	100
3QAF-2	2	4		2	4		12	4	180	50-60	20	5	100
3QR-1	2	1				0,1			160	40-50	25	5	90
3QFR-1	2	4				0,2	12		180	50-60	20	5	100
3QFR-2	1	1	0,04				1		160	40-50	25	5	90
3QFR-3	2	4	0,05				12		180	50-60	20	5	100
3QFR-4	2	4	0,1				12		180	50-60	20	5	100
3QFR-5	2	4	0,2				12		180	50-60	20	5	100
3QFR-6	2	4	0,3				12		180	50-60	20	5	100
3QFR-7	2	4	0,4				12		180	40-50	25	5	100
3QAFR-1	2	4	0,4	2	4		12	4	180	40-50	25	5	100
3QAFR-2	2	4	0,2	2	4		12	4	180	50-60	25	5	100
3QAFR-3	2	4	0,4	2	4	0,4	12	4	180	40-50	25	5	100

Fonte: Própria autoria

4.5 Preparo de microesferas

Para a formação de microesferas usou-se o bico atomizador de duplo fluido (2FN).

4.5.1 Quitosana-Fertilizante

Em determinado volume de solução de quitosana, KNO_3 foi adicionado (para os valores de concentração de quitosana e fertilizante ver Tabela 2) e mantido em agitação magnética por 30 min. As amostras foram secas no mini *Spray Dryer* em diferentes temperaturas (Figura 8).

Figura 8 - Preparo de amostras com quitosana e fertilizante utilizando atomizador 2FN

Fonte: Própria autoria

4.5.2 Quitosana-Argila-Fertilizante

Material preparado em parceria com o estudante de iniciação científica Lucas Luiz Messa, bolsista FAPESP (processo 2014/09045-0).

A Argila-Nutriente foi peneirada e, posteriormente, 10g foram adicionados em 500 ml de solução de quitosana. Foram testadas as proporções de 2:1:3 e 4:4:12 de quitosana:argila:fertilizante (Tabela 2). A suspensão foi misturada com o auxílio de um agitador-homogeneizador Turrax por 5 minutos a 10.000 rpm. Em seguida, foi processada no mini *Spray Dryer* BUCHI (modelo B-290), sob os parâmetros determinados (Figura 9).

Figura 9 - Preparo de amostras com quitosana, argila e fertilizante utilizando atomizador 2FN

Fonte: Própria autoria

4.5.3 Quitosana reticulada

Para o preparo dos materiais reticulados, os procedimentos 4.5.1 e 4.5.2 foram repetidos, porém o reticulante foi adicionado antes do material passar pela secagem (Figura 10). Sendo assim, adicionou-se à solução de quitosana e fertilizante ou quitosana/argila/fertilizante determinada quantidade de solução de TPP (de tal forma que as razões de massa TPP/quitosana foram 0,08; 0,2 e 0,4 – Tabela 2) sob gotejamento e agitação magnética constante durante 40 minutos e 5 minutos no agitador-homogeneizador Turrax.

Figura 10 - Preparo de amostras com quitosana reticulada sem ou com adição de argila utilizando atomizador 2FN

Fonte: Própria autoria

4.6 Preparo de microcápsulas

Para a formação de estruturas casca-núcleo foi utilizado o bico atomizador de triplo fluido (3FN).

4.6.1 Quitosana-Fertilizante

Utilizou-se 100 ml de solução de quitosana de determinada concentração (Tabela 3) para a entrada externa do atomizador 3FN e 10 ml de solução de fertilizante KNO_3 para a entrada interna (Figura 11). As condições do mini *Spray Dryer* foram estabelecidas em 180°C e fluxo de aproximadamente $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para entrada externa e $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para interna.

Figura 11 - Preparo de amostras com quitosana e fertilizante utilizando atomizador 3FN

Fonte: Própria autoria

4.6.2 Quitosana-Argila-Fertilizante

A proporção de 4:4:12 quitosana(g):argila(g):fertilizante(g) foi escolhida para os ensaios de microencapsulação por *spray drying* por apresentar maior teor de sólidos (Tabela 3). Este sistema foi encapsulado por solução de quitosana 2% (m/v) no mini *Spray Dryer* na condição operacional: 180 °C de temperatura de entrada; fluxo de 10 mL.min⁻¹. para entrada externa e 1,0 mL.min⁻¹. para a interna (Figura 12).

Figura 12 - Preparo de amostras com quitosana, argila e fertilizante utilizando atomizador 3FN

Fonte: Própria autoria

4.6.3 Quitosana Reticulada

Para preparo da quitosana reticulada utilizando o atomizador 3FN, a entrada externa foi alimentada com solução de quitosana em diferentes concentrações e a entrada interna com a solução de TPP em diferentes concentrações, de forma que a reticulação ocorreu durante o processo (Tabela 3).

Para o preparo dos demais materiais reticulados, os procedimentos 4.6.1 e 4.6.2 foram repetidos, porém o reticulante foi adicionado à solução externa de quitosana antes do material ser seco. Foi adicionado à solução de quitosana determinada quantidade de solução de TPP (de tal forma que as razões de massa TPP/quitosana foram 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4) sob gotejamento e agitação magnética constante durante 30 minutos e 5 minutos no agitador-

homogeneizador Turrax, depois o material foi seco mini *Spray Dryer* BUCHI B-290, ver Figura 13.

Figura 13 - Preparo de amostras com quitosana reticulada sem ou com adição de argila utilizando atomizador 3FN

Fonte: Própria autoria

4.7 Metodologia para ensaio de Liberação

Metodologias para ensaio de liberação de nutrientes são vagamente relatadas e há divergências entre os métodos utilizados na literatura. Há métodos que avaliam a liberação de nutrientes em meio aquoso utilizando água destilada, enquanto outros se utilizam de soluções tampão de diferentes pH. Há métodos que retiram alíquotas da amostra para análise sem reposição de solvente e outros que mantêm sempre o mesmo volume de solvente (SHAVIV, 2001; TRENKEL, 1997, 2010). Buscando-se determinar uma metodologia que atendesse à necessidade do nosso grupo de pesquisa, foi proposto comparar algumas metodologias, comparando os valores de nutriente liberados entre elas e, a partir de então, determinar uma metodologia a ser seguida.

Sendo assim, foram preparados 6 recipientes, para cada um colocou-se aproximadamente 0,1 g de amostra em sachê, feito de material permeável (Figura 14). A amostra foi submersa em 50 ml de determinada solução de H₂O destilada ou solução tampão pH = 5,5 (próximo ao pH do solo, ver composição no item 4.2) e mantida nas seguintes condições:

- 1 – Agitação constante e reposição de volume após retirar alíquota para análise;
- 2 - Agitação constante e sem reposição de volume após retirar alíquota;
- 3 - Estático e reposição de volume após retirar alíquota;
- 4 - Estático e sem reposição de volume após retirar alíquota;
- 5 – Agitação constante e trocando todo volume de solvente a cada medida;
- 6 – Estático e trocando todo volume de solvente a cada medida.

As medidas foram feitas em determinados intervalos de tempo. Inicialmente de 20 em 20 minutos durante o primeiro dia e uma vez ao dia, nos dias consecutivos.

Figura 14 - Sistema de liberação de nutriente em água: (A) amostra seca no Spray Dryer, (B) 0,25 g de amostra, (C) sachê de material permeável, (D) fechado cuidadosamente, e (E) 50 ml de $H_2O_{\text{destilada}}$

Fonte: Própria autoria

5 Caracterização

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura de Bancada – HITACHI TM3000, na Universidade de São Paulo – FZEA, em Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV) JEOL – Modelo JSM- 6701F e em Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Magellan 400 L com acessório EDS, no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa – UFSCar. Utilizando ampliações de 100 até 50000 vezes. Amostras foram dispersas em uma fita de carbono de dupla face fixada em stubs de alumínio. As imagens foram captadas com acelerações de voltagem entre 2 e 5 kV, e corrente de 25pA.

5.2 Microscopia Óptica

As amostras, dispersas em óleo mineral, foram observadas num microscópio polarizador BX41 (Olympus, Tóquio, Japão) com um aumento de 1000 vezes. As imagens, com luz regular e polarizada, foram capturadas com uma câmera digital Q-Color3 (Olympus, Tóquio, Japão) adaptada ao microscópio e geradas pelo o software Q-capture (Olympus, Tóquio, Japão). O recurso de luz polarizada foi utilizado para visualizar possíveis regiões cristalinas orientadas nas amostras. O mesmo campo observado foi captado em luz transmitida direta (luz branca) e sob luz polarizada (filtro adaptado à luz branca).

5.3 Diâmetro médio, distribuição de tamanho de partículas e índice de polidispersidade (span)

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partícula foram mensurados em um determinante de tamanho de partícula LV-950 (Horiba, Kyoto, Japão) utilizando o método de difração a laser e o módulo de dispersão úmida (ALVIM et al, 2016). As amostras foram dispersas em etanol absoluto e mantidas sob agitação durante 5 minutos em agitador magnético. Em seguida, as amostras foram submetidas a ultrassom por 30 segundos antes de serem adicionados na câmara de leitura do equipamento. Foram realizadas cinco repetições. O diâmetro médio de partícula foi expresso como o diâmetro de esfera equivalente, correspondendo a 50% da distribuição acumulada (D_{50}) e a polidispersidade foi dada pelo índice span, calculado de acordo com a Equação 4.

Equação 4 - Cálculo para índice de polidispersidade (span).

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

onde: D_{10} , D_{50} e D_{90} correspondem aos diâmetros a 10, 50 e 90% da distribuição cumulativa. Os valores de diâmetro indicam a porcentagem de partículas que possuem um diâmetro igual ou inferior ao valor dado (TEERANACHAIDEKUL et al., 2007).

5.4 Espectroscopia na região de infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas 32 varreduras a região do espectro eletromagnético entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One equipado com detector DGTS, utilizando a técnica de pastilha em KBr, na Universidade de São Paulo – FZEA.

5.5 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difratometria de raios-X foram realizadas para identificar e caracterizar os componentes mono ou policristalinos contidos na amostra. Foi utilizado um difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de 2 a 90° 2 θ , radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) em configuração padrão OP1: passo 0,02, t = 6s, 10 rpm, twin primária 0,6 mm = 0,3°, soller axial primária, twin secundária aberta fixa 5 mm = 2,5°, soller axial secundária, filtro de níquel, detector modo ID aberto 2,94°, com feixe de cobre e configuração 40 kV, 30 mA. As análises foram realizadas na Universidade de São Paulo – FZEA.

5.6 Análise Térmica

5.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em analisador térmico NETZSCH STA 449F3 JUPITER® sob ar sintético com fluxo de 50 $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ de temperatura ambiente até 1200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. As massas das amostras foram de aproximadamente 15 mg.

5.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em DSC 2910 (TA Instruments), com aquecimento a 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente (~20°C) até 350°C, em atmosfera de ar sintético.

5.7 Digestão de amostra via Micro-ondas

A digestão de amostra por Micro-ondas foi utilizada para determinar o teor de fertilizante presente nos materiais. Para isso foi pesada em balança analítica 0,2500g de amostra do material fertilizante. Foi acrescentado 4 mL de água ultrapura lavando as paredes do tubo e em seguida, foi adicionado 1mL de HNO₃ (P.A.) e 3 mL de HCl (P.A.). Os tubos de digestão foram distribuídos no Micro-ondas (Anton Paar Multiware 3000) e utilizado os parâmetros descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições do método de digestão em Micro-ondas para determinação de teor de fertilizante

Método de Digestão				
pH	Potência	Rampa	Tempo	Ventilação
1	700	3:00		1
2	150	3:00	20:00	1
3			15:00	3

T = 160°C

Fonte: Própria autoria

Após o tempo de digestão e resfriamento, a solução de amostra digerida foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água ultrapura. A leitura de teor de potássio foram realizadas em Fotômetro Digimed (modelo DM-62)

5.7 Ensaio de Intumescimento

A determinação do grau de intumescimento foi realizada para avaliar a capacidade de inchamento do material, ou seja, o quanto ele é capaz de inchar, absorvendo água. Para tal, as amostras foram previamente pesadas e imersas em 10 mL de solução tampão pH 5,5 ou água destilada. Os tubos foram transferidos para uma mesa agitadora (modelo TECNALISE X) e mantidos sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. Depois, as soluções contendo as microestruturas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi retirado e as microestruturas intumescidas foram novamente pesadas (PARIZE et al., 2012). O grau de intumescimento (%) da amostra foi calculado a partir da Equação 5:

Equação 5 - Equação para cálculo do grau de intumescimento dos materiais fertilizantes.

$$\text{Grau de intumescimento}(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) * 100$$

sendo m_u a massa úmida após a imersão e m_s a massa inicial seca do material. Os dados de intumescimento para as microestruturas foram calculados pela média de quatro repetições.

5.8 Ensaio de Liberação de Potássio em Água (Fotometria de Chamas)

A taxa de liberação de nitrato de potássio (KNO_3) em água em função do tempo foi estudada colocando-se aproximadamente 0,25 g de amostra em pequeno sachê, feito de material permeável, e submerso em 0,50 L de água destilada. A liberação de KNO_3 na fase aquosa foi monitorizada a cada 10 minutos durante as primeiras 6 horas e uma vez ao dia nos 5 dias consecutivos, e feita a leitura de potássio em fotômetro (modelo Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes – UFSCar – CCA). O volume de solvente foi trocado em cada medida e as concentrações cumulativas foram determinadas como uma função do tempo utilizando-se uma curva de calibração. Obtiveram-se três repetições para cada amostra. O processo de liberação de fertilizantes foi avaliado por modelos utilizados para controlar a liberação de fármacos a partir de dispositivos poliméricos (descritos no levantamento bibliográfico).

5.9 Eficiência de Encapsulação

A eficiência total de encapsulação das microestruturas foi determinada indiretamente por medições fotométricas (fotômetro Digimed - modelo DM-62) de potássio livre na solução da amostra. A quantidade de fertilizante encapsulado foi calculada considerando o valor de fertilizante quantificado após o processo de secagem (determinado pela análise de digestão de amostra via Micro-ondas) e a quantidade teórica de fertilizante utilizado em cada amostra Equação 6 (ALVIM et al, 2016).

Equação 6 - Cálculo para determinação Eficiência Total de Encapsulação

$$E.E (\%) = \left(\frac{F_{\text{quantificado}}}{F_{\text{teórico}}} \right) * 100$$

5.10 Ensaio de Liberação de Potássio em Solo

Para determinar o perfil de liberação do fertilizante em solo, 4 g de amostra foram adicionadas em baldes (0,24 m de diâmetro e 0,18 m de altura) com aproximadamente 10 Kg de solo Quartzarênico Neosol (textura arenosa). O material foi colocado num orifício de 10 cm de profundidade no centro. Três sondas TDR foram colocadas a 5 cm de espaçamento e denominadas central (local de adição do material) e laterais (sonda esquerda e direita) (Figura 15). O controle foi realizado em baldes com presença apenas de solo e denominados “testemunha”. Os recipientes foram irrigados com 2,5 L de água destilada, para atingir a capacidade de campo. As medidas de condutividade elétrica e umidade foram realizadas

diariamente. A fim de manter a capacidade de campo constante, quando a umidade diminuía para 20% ou menor, irrigações com água destilada eram feitas. O equipamento usado para leitura da umidade foi um reflectômetro TDR100 (Campbell Scientific), através de placas de canal multiplexando SDMX-50, que analisa o sinal eletromagnético automaticamente por um registrador de dados (registrador de dados CR1000, Campbell Scientific). A comunicação com o equipamento foi feita através de um laptop usando o programa LoggerNet 3.4 (Campbell Scientific). Para realizar as leituras no campo, foi necessário fazer uma programação de datalogger. Este programa foi baseado em Santoro (2011).

Figura 15 - Monitoramento de liberação de nutriente em solo: (A) balde com solo arenoso, (B) mistura do solo com a amostra, (C) aplicação da amostra em orifício central, (D) aplicação das sondas TDR, (E) balde com três sondas TDR, e (F) quadruplicatas.

Fonte: Própria autoria

6 Resultados e Discussão

6.1 Determinação dos parâmetros do equipamento *Spray Dryer* e composição do material

A partir das análises morfológicas, perfil de intumescimento e de liberação de nutriente (apresentados a seguir), foram determinadas as composições dos materiais fertilizantes.

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir das imagens das amostras de quitosana pura preparada em solução de ácido acético, (Figura 16) observa-se que as morfologias são similares, apresentando forma esférica e/ou esferas enrugadas (*brain-like structure*). Comparando-se a amostra 2QT-8 (quitosana dissolvida em ácido acético 4% v/v) com a amostra 2QT-9 (quitosana dissolvida em ácido acético 2% v/v), verifica-se que não há diferença na morfologia e esferas lisas e rugosas foram obtidas (Figura 16). Pela análise de EDS verifica-se a presença de carbono (C) presente na estrutura da quitosana em ambas as amostras. Em questão às condições de temperatura e fluxo de alimentação, as amostras também não apresentaram diferenças morfológicas. Sendo assim, foi estabelecido utilizar a temperatura de 180°C para uma secagem mais rápida e fluxo de alimentação em *pump* = 30% (~10 mL/min) , para evitar a oclusão do bico atomizador quando em fluxos altos (≥ 15 mL/min) ou muito baixos (≤ 5 mL/min).

A Figura 17 apresenta as morfologias do fertilizante KNO_3 antes e após secagem no *Spray Dryer*. O KNO_3 seco apresentou morfologia semelhante às microesferas de quitosana. Isto ocorre devido à técnica utilizada, que consiste na pulverização da solução e secagem rápida com aquecimento, formando esferas. Morfologias características da argila montmorilonita, tanto para argila pura quanto na presença de fertilizante foram observadas, porém na presença de fertilizante, o material é menos compacto (Figura 18). Pela análise de EDS verifica-se a presença de silício (Si) para as análises com argila, e potássio (K) para as com fertilizante.

Figura 16 - MEV da Quitosana pulverizada por 2FN: (A) Solução de 4 % (m/v) de quitosana em ác. acético 5 % (v/v) a 180°C; e (B) Solução de 4 % (m/v) de quitosana em ác. acético 2 % (v/v) a 180°C;

Fonte: Própria autoria

Figura 17 - MEV do Fertilizante (A) KNO_3 antes e (B) depois do processo *spray drying*

Fonte: Própria autoria

Figura 18 - MEV da Argila Montmorilonita (como recebida) com aumentos de (a) 500x e (b) 3000x, Argila: Fertilizante 1:3 com aumento de (c) 500x e (d) 3000x, e (e) EDS da Argila:Fertilizante

Fonte: Própria autoria

A Figura 19 apresenta a morfologia do agente reticulante TPP, característica pela presença de pequenos cristais aglomerados formando esferas. Na Figura 20 verifica-se que a reticulação influencia a morfologia da quitosana. As amostras 2QR-3 e 2QR-4 apresentaram morfologia enrugada (*brain structure*), mais compacta e esferas de menor tamanho comparada com a quitosana não reticulada (Figura 16). Já a amostra 3QR-1, reticulada

durante o processo de secagem em atomizador 3FN, apresentou morfologia esférica e homogênea, corroborando com o artigo de referência que afirma uma morfologia mais esférica para reticulação pelo 3FN (KAŠPAR; JAKUBEC; ŠTĚPÁNEK, 2013). A morfologia das amostras 2QAFR-1 e 2QAFR-3 (Figura 21) que contém razão massa TPP/Quitosana 0,08 e 0,4 (respectivamente) com argila é dependente do teor de reticulante. Amostra com menor teor de reticulação apresenta maior desuniformidade e a amostra com maior teor de reticulante (2QAFR-3) apresentou morfologia mais homogênea, sugerindo que houve melhor interação dos componentes. A razão 0,4 foi escolhida por apresentar melhor interação entre os componentes e menor grau de intumescimento, como discutido a seguir no item 6.1.2 (Figura 21). Esta razão foi utilizada para todos os materiais reticulados, tanto para os secos pelo atomizador 2FN quanto para o 3FN.

Figura 19 - MEV do agente reticulante tripolifosfato de sódio (TPP) como recebido, com aumento de (a) 1000x e (b) 3000x

Fonte: Própria autoria

Figura 20 - MEV das amostras com quitosana reticulada nas proporções: (2QR-3) TPP/Quitosana (m/m) = 0,08 e (2QR-4) TPP/Quitosana (m/m) = 0,4 pulverizadas por atomizador 2FN; e (3QR- 1) TPP/Quitosana (m/m) = 0,1 pulverizada por atomizador 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 21 - MEV das amostras de quitosana reticulada com diferentes razões TPP/Quitosana 0,08 (2QAFR-1) e 0,4 (2QAFR-3) com adição de argila

Fonte: Própria autoria

6.1.2 Teste de intumescimento

A partir dos resultados apresentados pelo ensaio de intumescimento (Tabela 5) foi possível relacionar o comportamento das amostras com sua composição (Figura 22 e Figura 23). As amostras de quitosana pura (sem adição de fertilizante ou argila ou reticulante) apresentaram grau de intumescimento acima de 1000%, ou seja, iniciaram o processo de solubilização durante o ensaio. Da mesma forma, todas as amostras com grau de intumescimento maior que 800% sofreram início de solubilização durante o ensaio. Entretanto, pôde-se notar que as quitosanas de diferentes lotes apresentaram grau de intumescimento próximo e, comparando as amostras 2QR-2, 2QR-4 e 3QR-1 (Figura 22), observou-se que a amostra 2QR-4, de razão TPP/Quitosana maior (0,4), não solubilizou. Dentre as amostras testes de QFR (Figura 23), notou-se que a razão TPP/Quitosana influenciou no grau de intumescimento, ou seja, para as amostras com TPP/Quitosana igual a 0,04 (2QFR-1 e 3QFR-2) o grau de intumescimento ficou em torno de 630%, para as com razão 0,2 (3QFR-1 e 3QFR-5) em torno de 220%, e para a com razão 0,05 (3QFR-3) o grau de intumescimento foi maior (979%). Foi determinado utilizar a razão massa de TPP por massa de quitosana de 0,4 para as amostras finais que foram testadas em solo para evitar a solubilização do material na presença de água.

Com a adição de argila na composição do material, observou-se comportamentos distintos para as amostras processadas em atomizador 2FN e 3FN. Sendo que as amostras preparadas em 2FN (2QAF-7 e 2QAFR-2) apresentaram menor grau de intumescimento (entre 200 e 300%) do que as preparadas em 3FN (acima de 500%).

Tabela 5. Resultados de ensaio de intumescimento.

Amostra	Massa (g)		Grau de intumescimento (%)
	Amostra seca	Amostra intumescida	
Quitosana 2º lote	0,25	3,18	1172
Quitosana 1º lote	0,25	3,14	1157
2QR-2	0.25	6.34	2436
2QR-3	0.25	2.73	1003
2QR-4	0.25	0.78	211
3QR-1	0.25	5.44	2076
2QF-1	0.25	0.73	188
3QF-1	0.26	0.67	162
3QF-3	0.26	5.35	1990
2QFR-1	0.25	1.82	615
3QFR-1	0.26	0.82	212
3QFR-2	0.25	1.88	645
3QFR-3	0.26	2.8	979
3QFR-5	0.25	0.84	233
2QAF-6	0.25	1.02	307
2QAF-7	0.25	0.76	205
3QAF-1	0.25	1.58	533
3QAF-2	0.25	6.62	2525
2QAFR-1	0.25	0.87	246
2QAFR-2	0.25	0.79	217
2QAFR-3	0.25	0.65	159
3QAFR-2	0.25	1.87	646
3QAFR-3	0.25	0.6	141

Fonte: Própria autoria

Figura 22 - Gráfico de intumescimento das amostras de quitosana de diferentes lotes e das amostras de quitosana reticulada (2QR-2, 2QR-3, 2QR-4, e 3QR-1)

Fonte: Própria autoria

Figura 23 - Gráfico de intumescimento das amostras de quitosana

Fonte: Própria autoria

6.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para comparar os diferentes lotes de quitosana recebido, observando o teor de resíduo. A curva termogravimétrica de quitosana (Figura 24) mostra uma primeira perda de massa (~13%) entre 50 e 200 °C correspondente à evaporação de água ligada internamente à estrutura do polímero. A partir de 200 até 600 °C (como observado pela DTG), a perda de massa de ~80% é atribuída à degradação do material por desacetilação e despolimerização (PARIZE et al., 2012). A massa restante em temperaturas acima de 600°C é referente às impurezas do material. A matéria-prima do segundo lote de quitosana apresentou menor valor de resíduo do que a do primeiro lote, indicando maior grau de pureza. Assim, houve a redução do teor da solução de quitosana de 4% para 2% (m/v) quando foi utilizado o segundo lote.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas de quitosana fornecida de diferentes lotes para a presente pesquisa.

Fonte: Própria autoria

6.1.4 Teste de Liberação em Água

6.1.4.1 Determinação da metodologia

Devido as dificuldades na leitura do teste de liberação em água pelas informações limitadas na literatura, foi proposto a avaliação de diferentes métodos para recolher as amostras com potássio liberado, como descrito no item 4.7. Analisando as curvas de nutriente liberado pelo tempo, observou-se que o perfil de liberação em água destilada e tampão de pH 5,5 são similares, exceto o método 4 (em água destilada) que apresentou comportamento diferenciado dos demais (Figura 25). Avaliando os dados, ficou determinado utilizar o método 6, em que a alíquota é recolhida e todo o volume do solvente trocado a cada medida, os valores de potássio são calculados de forma cumulativa. As curvas de liberação de nutriente obtida por este método são idênticas, tanto em água destilada como em pH 5,5; que é o pH próximo ao do solo. De tal forma, utilizar esta metodologia, permitirá o estudo de uma correlação entre a liberação em água e no solo. A partir de então, foi realizado os primeiros testes de liberação de fertilizante em água.

Figura 25 - Estudo de metodologia para ensaio de liberação de nutriente em água

Fonte: Própria autoria

6.1.4.2 Testes iniciais

A curva de liberação de fertilizante foi traçada a partir do perfil de liberação de potássio mensurado por Fotometria de Chamas. Observou-se que as curvas (Figura 26)

referentes à 2QF-1 E 3QF-1 apresentaram perfis semelhantes, independente do tipo de bico atomizador utilizado no processo. A liberação de nutriente, neste caso, ocorreu nos primeiros minutos. Observou-se que as amostras 2QAF-7, 3QAF-2, 2QAFR-2 e 3QAFR-2 tiveram a liberação desacelerada. Porém, a adição de argila apresentou maior influência para retardar a liberação de potássio do que o processo de reticulação, como observado nas amostras 3QAF-2 e 2QAFR-2. O que sugere que o fertilizante foi aprisionado entre as lamelas da argila. A partir desses dados, foi proposto solubilizar o fertilizante KNO_3 em solução de quitosana para formar uma estrutura interna mais viscosa nas amostras pulverizadas pelo atomizador 3FN com objetivo de retardar a liberação do fertilizante para o meio (Tabela 6 e Tabela 7)

Figura 26 - Curva de Liberação de nutriente em água

Fonte: Própria autoria

A análise preliminar da morfologia juntamente com os testes de liberação em água foi o caminho escolhido para delinear a composição do material fertilizante, considerando o material em função da relação morfologia-liberação do ativo. Posteriormente, foram realizadas as caracterizações estruturais para melhor entendimento do sistema.

6.2 Caracterização e avaliação dos materiais fertilizantes

Após otimização dos parâmetros do *Spray Dryer* e composição do material fertilizante oito (8) amostras foram preparadas e caracterizadas em função da presença da argila, do agente de reticulação e do tipo do bico atomizador (Tabela 6 e Tabela 7). A Figura 27 descreve como foi determinada a nomenclatura das amostras (para melhor compreensão do leitor). A Figura 28 apresenta as possíveis estruturas que foram obtidas neste trabalho, a distribuições do fertilizante e/ou argila e interações do reticulante nas microesferas e microcápsulas.

Figura 27 - Diagrama para compreensão das nomenclaturas e abreviaturas das amostras

Fonte: Própria autoria

Figura 28 - Representação esquemática de microesferas e microcápsulas, indicando possíveis distribuições do fertilizante e/ou argila e interações do reticulante

Fonte: Própria autoria

Tabela 6 - Amostras preparadas com atomizador 2FN com composição e parâmetros definidos

Amostra	Composição					Parâmetros Spray Dryer		
	[%] Ác. Acético	[%] Quitosana	[%] Fertilizante	[%] Argila	$\frac{TPP (m)}{Quitosana (m)}$	Tempe- ratura (°C)	Fluxo de Alimentação (%)	Aspiração
Ch/KNO ₃ 2FN	2	2	12			180	30	100
ChTPP/KNO ₃ 2FN	2	2	12		0,4	180	30	100
Ch/MMt-KNO ₃ 2FN	2	2	12	4		180	30	100
ChTPP/MMt- KNO ₃ 2FN	2	2	12	4	0,4	180	30	100

Fonte: Própria autoria

Tabela 7 - Amostras preparadas em atomizador 3FN com composição e parâmetros definidos

Amostra	Composição Externa			Composição Interna				Parâmetros Spray Dryer				
	[%] Ác. Acético	[%] Quitosana	$\frac{TPP}{Quitosana}$	[%] Ác. Acético	[%] Quitosana	[%] Fertilizante	[%] Argila	Temp. (°C)	Fluxo de ar (mm)	Fluxo Externo (%)	Fluxo Interno (rpm)	Aspiração
Ch/KNO ₃ 3FN	2	2		2	1	12		180	50	30	5	100
ChTPP/KNO ₃ 3FN	2	2	0,4	2	1	12		180	50	30	5	100
Ch/MMt-KNO ₃ 3FN	2	2		2	1	12	4	180	50	30	5	100
ChTPP/MMt-KNO ₃ 3FN	2	2	0,4	2	1	12	4	180	50	30	5	100

Fonte: Própria autoria

6.2.1 Morfologia

As Figura 29 à Figura 42 apresentam as morfologias das microestruturas preparadas pelos atomizadores 2FN e 3FN. As análises foram realizadas em microscópio óptico e eletrônico de varredura.

6.2.1.1 Microscopia óptica

Pela miscoscopia optica (Figura 29 - 32), os materiais apresentaram caracertística esférica (foi considerado como uma partícula o desenho de um círculo completo) e diferentes tamanhos (10 e 35 μm) como constatado pela microscopia eletrônica de varredura. As amostras Ch/KNO₃ 2FN (Figura 29) e Ch/MMt-KNO₃ 2FN (Figura 30) apresentam tamanhos de esferas maiores do que as amostras reticuladas, Ch-TPP/KNO₃ 2FN (Figura 31) e Ch-TPP/MMt-KNO₃ 2FN (Figura 32), respectivamente. Já as amostras com presença de argila são menores do que suas respectivas sem argila. Esse fenômeno foi apurado pelos resultados da análise de tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanho de partícula apresentados na Tabela 8.

Outro ponto observado foi o comportamento dos materias em luz polarizada. Quando um material é isotrópico, o índice de refração é independente da direção de propagação da radiação (comportamento dos sólidos amorfos). Materiais isotrópicos não alteram a cor da radiação que neles incidem, mas há um decréscimo de intensidade da radiação que torna visíveis contornos na amostra Por outro lado, quando o material é opticamente anisotrópico, por exemplo, os sólidos cristalinos, o índice de refração depende da direção de propagação da luz, assim materiais anisotrópicos apresentam cor diferente da luz incidente (FEITEIRA, 2010). Nas amostras analisadas, apenas a Ch/KNO₃ 2FN (Figura 29 - A2) apresentou maior diferença de contraste quando analisada com a luz polarizada, o que sugere estruturas mais organizadas.

Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (A)Ch/KNO₃2FN e (B)Ch/KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana (C)Ch-TPP/KNO₃2FN e (D)Ch-TPP/KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (E)Ch/MMt-KNO₃2FN e (F)Ch/MMt-KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia óptica por luz transmitida e polarizada das amostras de quitosana: (G) Ch-TPP/MMt-KNO₃2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

6.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De modo geral, as superfícies das microestruturas preparadas por 2FN apresentaram aspecto mais liso e mais esférico do que amostras pulverizadas por 3FN (Figura 33). Adicionalmente, à medida que componentes foram acrescentados na composição do material (argila e reticulante TPP), a esfericidade das microestruturas secas por *spray drying* foi perdida e puderam ser observadas estruturas sem forma ou semi-esféricas. A seguir, para melhor comparação, as imagens foram separadas em conjuntos. O primeiro conjunto é de amostras contendo apenas quitosana e fertilizante (Ch/KNO₃), em seguida das amostras com quitosana reticulada e fertilizante (ChTPP/KNO₃). E por fim as amostras com argila, não reticuladas (Ch/MMt-KNO₃) e reticuladas (ChTPP/MMt-KNO₃).

Amostras de quitosana-fertilizante (Ch/KNO₃) secas em 2FN ou 3FN, Figura 34, apresentam esferas lisas e enrugadas (*brain structure*). Mi e colaboradores (1999) relataram que algumas cavidades ou orifícios na superfície das microestruturas seriam, possivelmente, causados por resíduos de ácido acético utilizados para solubilizar a quitosana. Enquanto, Tonon e colaboradores (2009) associaram as rugas (*brain structure*) na superfície com a contração das partículas durante o processo de secagem/resfriamento e as microestruturas de menor tamanho com partículas que não encapsularam o fertilizante (MI et al., 1999; TONON; BRABET; HUBINGER, 2009).

Comparando as amostras quanto ao tipo de bico atomizador, observa-se estruturas semelhantes a cascas quebradas para a amostra atomizada em 3FN (Figura 34 - B.1 e B.3), sugerindo a formação de cápsulas e cápsulas incompletas. Entretanto, tais estruturas também foram observadas para as amostras secas em 2FN (Figura 34 - A.4), sendo atribuídas a esferas quebradas. O aparecimento de esferas quebradas pode ser justificado pelo atrito das esferas na parede da câmara de secagem do equipamento no momento em que foram aspiradas para o coletor.

As microestruturas de Ch-TPP/KNO₃ 2FN e Ch-TPP/MMt-KNO₃ 2FN (Figura 35 e 38) mostram um aspecto esponjoso com pequenos poros presentes na sua superfície. Entretanto, para o material de quitosana reticulada e fertilizante (Ch-TPP/KNO₃) seco por *spray drying* em 3FN (Figura 35-D), não foi observado esse aspecto esponjoso, apenas algumas estruturas esféricas e material disforme.

Pela análise de EDS (Figura 36), foi possível confirmar a presença do elemento potássio (K), devido ao fertilizante, e carbono (C), presente na estrutura da quitosana.

A presença de MMt modificou morfologicamente o material (Figura 37), estruturas mais heterogêneas, material com aspecto compactado foi atribuído a argila, e algumas

estruturas esféricas foram observados. A amostra Ch/MMt-KNO₃ preparada em 2FN (Figura 37-E.3), apresentou formas esféricas de vários tamanhos e uma matriz heterogênea com a presença de quitosana, argila e fertilizante. Quando esta mesma composição foi processada em 3FN (Figura 37-F.3), com camada externa de quitosana, observou-se estruturas mais homogêneas, esféricas e lisas, sugerindo que o material tenha sido encapsulado.

As amostras da Figura 38 referem-se ao material composto por quitosana reticulada com adição de argila/fertilizante (Ch-TPP/MMt-KNO₃) seco por *spray drying* pelos atomizadores 2FN e 3FN. Também foram observadas morfologias heterogêneas com presença de esferas esféricas e esponjosas. Entretanto, diferentemente de Ch/MMt-KNO₃, as amostras Ch-TPP/MMt-KNO₃ quando atomizadas em 3FN (Figura 38-H), perderam a esfericidade observada em Ch-TPP/MMt-KNO₃ 2FN (Figura 38-G), indicando que o processo de encapsulação não foi eficiente quando utilizado o atomizador 3FN para esta composição de material.

Pela análise de EDS (Figura 39) verifica-se a presença de silício (Si) referente à argila, potássio (K) devido ao fertilizante e carbono (C) presente na estrutura da quitosana.

Figura 33 - Imagens de MEV dos materiais fertilizantes obtidos pela técnica de *spray drying*: (A)Ch/KNO₃2FN, (B)Ch/KNO₃3FN, (C)Ch-TPP/KNO₃2FN, (D)Ch-TPP/KNO₃3FN, (E)Ch/MMt-KNO₃2FN, (F)Ch/MMt-KNO₃3FN, (G) Ch-TPP/MMt-KNO₃2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 34 - MEV das amostras quitosana-fertilizante (Ch/KNO_3) secas em *Spray Dryer* por (A) 2FN e (B) 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 35 - MEV das amostras quitosana reticulada e fertilizante (Ch-TPP/KNO₃) secas em *Spray Dryer* por (C) 2FN e (D) 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 36 – MEV e EDS das amostras (A)Ch/KNO₃2FN, (B)Ch/KNO₃3FN, (C)Ch-TPP/KNO₃2FN e (D)Ch-TPP/KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 37 - MEV das amostras quitosana- argila/fertilizante (Ch/MMt-KNO₃) secas em *Spray Dryer* por (E) 2FN e (F) 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 38 - MEV das amostras quitosana reticulada com argila:fertilizante (Ch-TPP/MMt-KNO₃) secas em *Spray Dryer* por (G) 2FN e (H)3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 39 - MEV e EDS das amostras (E)Ch/MMt-KNO₃2FN, (F)Ch/MMt-KNO₃3FN, (G) Ch-TPP/MMt-KNO₃2FN, e (H) Ch-TPP/MMt-KNO₃3FN

Fonte: Própria autoria

Adicionalmente, foi realizado o mapeamento elemental pela técnica de EDS para carbono, potássio, oxigênio, sódio, nitrogênio, fósforo e silício. As microestruturas Ch/MMt-KNO₃ (Figura 40 e Figura 41) apresentaram, uniformemente distribuídos, os elementos carbono e oxigênio, devido a quitosana; potássio e nitrogênio, atribuídos ao fertilizante; e silício, constituinte da argila. Sódio e fósforo foram observados em alguns pontos apesar da amostra não conter TPP. Já nas amostras que contêm o agente reticulante, Ch-TPP/MMt-KNO₃, estes elementos apareceram em maior intensidade (Figura 42 e Figura 43).

Figura 40 - Imagem de MEV e mapeamento elemental das amostras de Ch/MMt-KNO₃ em 2FN

Fonte: Própria autoria

Figura 41 - Imagem de MEV e mapeamento elemental das amostras de Ch/MMt-KNO₃ em 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 42 -Imagem de MEV e mapeamento elementar das amostras de Ch-TPP/MMt-KNO₃ em 2FN

Fonte: Própria autoria

Figura 43 - Imagem de MEV e mapeamento elemental das amostras de Ch-TPP/MMt-KNO₃ em 3FN

6.2.2 Diâmetro médio, distribuição de tamanho de partículas e índice de polidispersidade (span)

A Tabela 8 apresenta os tamanhos médios de partícula e a distribuição de tamanho de partícula. De acordo com Chatterjee et al (2009), uma ligeira redução no diâmetro das microestruturas de quitosana após a reticulação, atribuída ao aumento da hidrofobicidade das cadeias interligadas de quitosana, é esperado para as amostras Ch-TPP (CHATTERJEE et al., 2009). Este fenômeno pôde ser observado em amostras pulverizadas por 2FN sendo que amostra reticulada apresenta menor tamanho do que as não-reticuladas. A amostra de quitosana com fertilizante (Ch/KNO₃ 2FN) apresentou diâmetro médio em torno de 34,69 µm

e de quitosana reticulada com fertilizante (Ch-TPP/KNO₃ 2FN) reduziu para 11,81 μm . Com a presença de argila o tamanho do material ficou entre 21,94 μm (Ch/MMt-KNO₃ 2FN) e 27,10 μm (Ch-TPP/MMt-KNO₃ 2FN).

Comparando as amostras apenas em relação a presença de argila, foi observado que há uma redução do diâmetro médio das partículas quando há argila, para amostras do 2FN, sendo que de 34,69 μm (Ch/KNO₃ 2FN) diminui para 21,94 μm (Ch/MMt-KNO₃ 2FN). Para as amostras de 3FN, o diâmetro médio está entre 15,16 μm (Ch/KNO₃ 3FN) e 16,43 μm (Ch/MMt-KNO₃ 3FN). Essa variação pequena no diâmetro médio das amostras do 3FN pode ser devido a camada extra de quitosana.

Os valores de polidispersidade (span) são indicativos da amplitude de distribuição granulométrica e valores superiores a 1 são atribuídos a uma ampla distribuição granulométrica. Para todas as amostras analisadas, foi atribuído uma ampla distribuição de tamanho, desde que os valores de span apresentados estão acima de 1.

Tabela 8 - Distribuição de tamanho de partícula e tamanho médio de partícula das amostras de quitosana preparadas pelos atomizadores 2FN e 3FN

Amostra	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	Diâmetro médio d _{4,3} (μm)	Polidispersidade (span)
Ch/KNO ₃ 2FN	9,69	20,55	59,72	34,69 $\pm$ 5,41	2,44 $\pm$ 0,31
Ch-TPP/KNO ₃ 2FN	5,26	9,84	18,74	11,81 $\pm$ 0,36	1,37 $\pm$ 0,04
Ch/MMt-KNO ₃ 2FN	7,19	14,43	32,20	21,94 $\pm$ 1,93	1,73 $\pm$ 0,09
Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 2FN	5,99	12,88	67,96	27,10 $\pm$ 0,77	4,81 $\pm$ 0,21
Ch/KNO ₃ 3FN	4,61	9,61	21,00	15,16 $\pm$ 0,70	1,71 $\pm$ 0,08
Ch-TPP/KNO ₃ 3FN	5,34	10,90	22,18	14,94 $\pm$ 0,70	1,55 $\pm$ 0,05
Ch/MMt-KNO ₃ 3FN	3,99	8,29	19,13	16,43 $\pm$ 1,40	1,83 $\pm$ 0,11
Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 3FN	6,36	14,17	28,76	16,34 $\pm$ 0,20	1,58 $\pm$ 0,02

Fonte: Própria autoria

6.2.3 Espectroscopia na região de infravermelho

As Figura 44 à Figura 46 apresentam os espectros de infravermelho dos componentes puros e das microestruturas fertilizadoras. As amostras Ch/KNO₃ (Figura 44) apresentam as principais bandas de quitosana e do fertilizante. No espectro de KNO₃, há o estiramento simétrico da ligação N-O em 1381 cm⁻¹ e N-O alifático em 823 cm⁻¹. O espectro de quitosana

pura apresentou as bandas em 3443 cm^{-1} devido ao estiramento axial de O-H sobreposta à banda de estiramento N-H, em 1634 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação C=O dos grupos acetil, em 1550 cm^{-1} às vibrações de deformação N-H de amina secundária e 1387 cm^{-1} à deformação angular CH_3 . Foram observadas a deformação axial de $-\text{CN}$, de amida, por volta de 1425 cm^{-1} , uma combinação da deformação e a vibração do alongamento de C-N e N-H entre 1308 a 1380 cm^{-1} e bandas de estruturas polissacarídicas na região de 890 a 1156 cm^{-1} . Nos espectros de Ch/ KNO_3 em 2FN e 3FN, observa-se a presença das principais bandas da quitosana, mas sobrepostas pela banda do fertilizante, por exemplo, a banda em 1387 cm^{-1} foi sobreposta pela banda 1372 cm^{-1} atribuída a vibração do NO_3^- .

A Figura 45 apresenta os espectros de infravermelho dos constituintes das amostras (fertilizante, argila, quitosana) e os materiais fertilizantes. No espectro de FTIR das microestruturas verificou-se que as bandas associadas à quitosana permanecem inalteradas. As bandas relacionadas ao Si-O e Si-O-Si em 796 e 523 cm^{-1} foram associadas com a argila no material. A presença de KNO_3 no material foi confirmada pela presença da banda em 1380 cm^{-1} .

As amostras reticuladas, Figura 46, apresentaram uma combinação de absorções típicas de TPP e quitosana, resultado da interação entre o grupo amino carregado positivamente da quitosana e o grupo fosfato carregado negativamente do TPP. A banda de absorção em 3450 cm^{-1} , atribuídos ao grupo $-\text{NH}$ na quitosana, foi ampliada pelas interações físicas com TPP, enquanto um “ombro” apareceu em 1654 cm^{-1} que indicando interações da amina da quitosana com políons do agente reticulante. As bandas de absorção observadas em 1216 e 1100 cm^{-1} foram atribuídas a grupos $-\text{P}=\text{O}$ do polifosfato. Os espectros das amostras preparadas em 3FN apresentaram maior similaridade com a quitosana devido à camada extra de quitosana presente neste material.

As amostras feitas com a quitosana do 1º lote (Tabela 2 e Tabela 3) apresentaram espectros (não apresentados neste documento) similares aos das amostras preparadas com a quitosana do 2º lote (Tabela 6 e Tabela 7) sob as mesmas composições e condições de equipamento.

Figura 44 - Espectros de FTIR de fertilizante, quitosana e quitosana/fertilizante *spray drying* por 2FN e 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 45 - Espectros de FTIR das amostras de quitosana/argila/fertilizante

Fonte: Própria autoria

Figura 46 - Espectros de FTIR das amostras reticuladas

Fonte: Própria autoria

6.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

As Figura 47 à Figura 49 apresentam os gráficos de difração de raios-X para quitosana pura, TPP, MMt, KNO_3 e das microestruturas. O DRX de quitosana mostrou os picos característicos em torno de $2\theta = 15^\circ$ e 22° (Figura 47). De acordo com (SANTOS et al., 2015), os picos em torno de 10° e 20° são relacionados ao cristal 1 (020) e cristal 2 (110) da quitosana, respectivamente. Observou-se um par de picos intensos em torno de $2\theta = 23^\circ$ a 28° para KNO_3 e dois picos intensos em $2\theta = 19^\circ$ e 33° para TPP. O DRX de MMt (argila) mostrou um pico em $2\theta = 6,2^\circ$, d_{001} (espaçamento basal) igual a 1,4 nm, este valor foi calculado com base na equação de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$). Comparando os difratogramas de DRX de MMt e MMt- KNO_3 foi observado dois aspectos principais: primeiro, referente ao deslocamento de d_{001} para valores de 2θ mais elevados, causando um espaçamento interlamelar reduzido (1,21 nm) (Figura 48). Isto pode ser um indicativo da troca de íons potássio/sódio, uma vez que a esfera de hidratação de potássio é menor em comparação com o cátion de sódio. O segundo aspecto observado foi a presença de novos picos e ausência do pico de KNO_3 . O aparecimento dos picos em $2\theta = 29,46^\circ$ e $41,01^\circ$ foram atribuídos à formação de NaNO_3 . Estes picos puderam ser observados em amostras com presença do íon

sódio, ou seja, amostras com teor de MMt/KNO_3 e nas amostras reticuladas com tripolifosfato de sódio (TPP).

As amostras Ch/KNO_3 3FN e $\text{Ch}/\text{MMt}-\text{KNO}_3$ 3FN (em que uma camada extra de quitosana foi adicionada pelo fluxo externo ao material interno composto de quitosana/argila/fertilizante) não foi observado os picos do fertilizante ($2\theta = 23,6^\circ$ e $25,3^\circ$), o que pode ser um indicativo de que o fertilizante foi recoberto por uma camada extra de quitosana (Figura 49).

O pico em $2\theta = 27^\circ$ sugere a formação de sais de quitosana, onde os grupos amins podem interagir com os nitratos (NO_3^-) livres provenientes do fertilizante KNO_3 . Esse pico não é observado nas amostras reticuladas, sugerindo que os grupos amins estão ligados ao reticulante e, assim, não há interação com os íons NO_3^- , pois este compete com os PO_4^{3-} .

Figura 47 - Gráficos de DRX da quitosana, fertilizante (KNO_3), argila montmorillonita(MMt), mistura de argila: fertilizante ($\text{MMt}:\text{KNO}_3$) e tripolifosfato de sódio (TPP)

Fonte: Própria autoria

Figura 48 - Deslocamento da reflexão do espaçamento basal (d_{001}) da argila montmorilonita (MMt) e das amostras contendo teor de MMt: KNO_3

Fonte: Própria autoria

Figura 49 - Difratomogramas de Raios-X das amostras com quitosana, quitosana reticula com fertilizante ou argila:fertilizante secas pelos atomizadores 2FN e 3FN

Fonte: Própria autoria

6.2.5 Análise Térmica

6.2.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Três etapas de perda de massa foram observadas para todos os materiais. As duas primeiras são atribuídas à perda de água e à decomposição do polímero, tal como descrito para a quitosana (idem item 6.1.3). A terceira etapa, para temperaturas acima de 600 °C, é atribuída à degradação do fertilizante (KNO_3). O fertilizante a base de sal, KNO_3 , tem um único estágio de decomposição em torno de 550-880 °C de acordo com as curvas termogravimétricas do fertilizante seco, ou não, por *spray drying* (Figura 50). A diferença entre estas curvas deve ser considerada para investigar o comportamento térmico do KNO_3 quando encapsulado ou não. Quando não seco pela técnica *spray drying*, ele apresenta resíduo de K_2O de 48,5%, próximo ao valor teórico de 45% encontrado a partir da equação de decomposição do KNO_3 [$2\text{KNO}_3(202 \text{ g.mol}^{-1}) \rightarrow \text{K}_2\text{O} (94 \text{ g.mol}^{-1}) + 2\text{NO}_2 (92 \text{ g.mol}^{-1}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (16 \text{ g.mol}^{-1})$]. Entretanto, quando seco pelo *Spray Dryer*, ele apresenta resíduo de 23%, sugerindo que o fertilizante KNO_3 tem seu comportamento térmico modificado após seco pela técnica de *spray drying*.

Figura 50 - Curvas termogravimétricas do fertilizante a base de sal KNO_3 seco e não seco pelo processo *spray drying*

Fonte: Própria autoria

Para obter os valores do teor de fertilizante presente nas amostras após a secagem no *Spray Dryer* foram utilizadas duas técnicas: (1) análise e interpretação das curvas

termogravimétricas e, (2) digestão da amostra por micro-ondas e leitura/quantificação do íon potássio por Fotometria de Chamas. As curvas das amostras foram estudadas a partir da curva de decomposição da quitosana e dos demais componentes separadamente. Assim, considerou-se a faixa de temperatura de decomposição da quitosana (entre 200 e 600 °C, como observado pelas DTGs) para definir a porcentagem de quitosana presente nas demais amostras, do valor restante calcularam-se os teores dos demais componentes (Figura 51 e Figura 52) até se obter o valor de fertilizante. As Figura 53 e Figura 54 mostram exemplos do uso da técnica para determinação da formulação. A amostra Ch/KNO₃ 2FN contém apenas quitosana e fertilizante, portanto, se 15% é atribuído à quitosana, os demais 85% são atribuídos ao fertilizante. Comparando com a curva TG do KNO₃ seco em Spray Dryer, os valores de resíduos são condizentes (Figura 50). Porém, para a amostra Ch-TPP/MMt-KNO₃ 2FN, é necessário comparar os valores de resíduos com as curvas TG da quitosana reticulada e argila-KNO₃ (Figura 51 e 52). Assim, têm-se 11% de quitosana e 4,4% de TPP, restando um resíduo de MMt-KNO₃ de 84,6% dos quais 63,45% é atribuído ao teor de KNO₃ presente. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 9 (Análise 1).

Figura 51 - Curvas termogravimétricas dos componentes: Argila (MMt), Fertilizante (KNO_3) e Argila:Fertilizante; e cálculo do resíduo

Fonte: Própria autoria

Figura 52 - Curvas termogravimétricas dos componentes: Quitosana, Reticulante (TPP) e Quitosana Reticulada; e cálculo do resíduo

Fonte: Própria autoria

Figura 53 - Uso das curvas termogravimétricas para quantificação do teor de fertilizante presente nas amostras: amostra de quitosana e fertilizante

Fonte: Própria autoria

Figura 54 - Uso das curvas termogravimétricas para quantificação do teor de fertilizante presente nas amostras: amostra de quitosana reticulada com argila:fertilizante

O teor de fertilizante nas amostras foi obtido analisando as curvas de TG e comparado com os valores obtidos pela digestão de amostra por micro-ondas e leitura em fotômetro (Tabela 9 – Análise 2). Verificou-se que os teores de KNO_3 presente nas amostras foram próximos aos dos teóricos para os materiais obtidos por 2FN. Entretanto, estes foram maiores do que os teóricos das amostras atomizadas por 3FN. Este fato pode ser explicado pelas perdas de massa dos componentes nas paredes da câmara de secagem, o que altera as proporções dos componentes presentes. Do mesmo modo, os valores de eficiência total de encapsulamento que apresentaram valores acima de 100% podem ser justificados por este fenômeno.

Porém, comparando-se os teores de KNO_3 entre as amostras, foi notado que materiais que, teoricamente, apresentariam maior teor de fertilizante, continuaram apresentando valores altos de KNO_3 e os que apresentariam menores valores, apresentaram teores mais baixos em relação aos demais.

Além disso, as análises TG ajudaram a corroborar a afirmação de que as amostras pulverizadas por 3FN tem maior teor de quitosana do que aquelas preparadas por 2FN devido à camada extra de quitosana (casca) (Figura 55) e, consequentemente, menor teor de KNO_3 . As amostras reticuladas com TPP são menos estáveis termicamente do que as amostras não reticuladas, pois uma matriz reticulada retém menos água e volatiliza mais facilmente

(Figura 56). A presença de argila (MMt) afetou a quantidade de resíduos devido ao seu comportamento de degradação, sua estrutura pouco degradada na faixa de temperatura do ensaio. As amostras com MMt obtiveram maiores valores de resíduo do que aquelas sem argila (Figura 57 e 58).

Tabela 9 - Teor de fertilizante e eficiência de encapsulação das amostras a partir do cálculo teórico, análise das curvas TG e leitura fotométrica após digestão de amostra em micro-ondas

Amostra	Teor de Fertilizante em %KNO ₃			Eficiência total de Encapsulação
	Teórico*	Análise 1 (TGA)	Análise 2	
Ch/KNO ₃ 2FN	85,70	85,00	79,18	92%
Ch/MMT-KNO ₃ 2FN	66,00	63,75	63,55	96%
Ch-TPP/KNO ₃ 2FN	81,00	85,30	76,10	94%
Ch-TPP/MMT-KNO ₃ 2FN	63,83	63,45	69,92	110%**
Ch/KNO ₃ 3FN	36,36	48,50	47,92	132%**
Ch/MMT-KNO ₃ 3FN	32,43	36,75	43,35	134%**
Ch-TPP/KNO ₃ 3FN	29,27	51,00	39,79	136%**
Ch-TPP/MMT-KNO ₃ 3FN	26,70	37,20	34,35	129%**

* Cálculo a partir da quantidade de KNO₃ na composição da amostra.

** Valores maiores que 100% devido as perdas de quitosana na câmara de secagem e mudança da proporção dos componentes adicionadas Fonte: Própria autoria

Análise realizada:

1) Tendo em vista a decomposição da fase orgânica observada nas curvas de TG são relacionadas ao teor de quitosana, sendo assim é possível calcular o teor de fertilizante a partir da subtração da quantidade de quitosana;

2) Digerindo amostras em micro-ondas e usando um fotômetro para determinar o conteúdo de potássio.

Figura 55 - Curvas termogravimétricas das amostras Ch/KNO₃ *spray drying* por 2FN e 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 56 - Curvas termogravimétricas das amostras ChTPP/KNO₃ *spray drying* por 2FN e 3FN

Fonte: Própria autoria

Figura 57 - Curvas termogravimétricas das amostras Ch/MMt-KNO₃ spray drying por 2FN e 3FN

Figura 58 - Curvas termogravimétricas das amostras Ch/MMt-KNO₃ spray drying por 2FN e 3FN

6.2.5.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Pelas curvas DSC, foi observado três eventos térmicos principais e distintos (Figura 59). O primeiro pico, antes de 100°C, é endotérmico e está relacionado com a desidratação do material pela evaporação de água. Entre 130 e 160°C, há picos endotérmicos em torno de 138°C atribuídos a mudança de fase (de estrutura ortorrômbica para trigonal) do nitrato de potássio (KNO_3). E nessa mesma faixa de temperatura há a transição vítrea da quitosana, por volta de 155°C, de difícil percepção devido ao pico do KNO_3 mas observado pela DTG (Figura 60),. Na última faixa de temperatura entre 200 e 400°C, foi observado dois eventos distintos: (1) um pico exotérmico, relacionado a nitratação da quitosana e a decomposição da cadeia orgânica do material e, (2) um pico endotérmico referente à fusão do fertilizante (Figura 61). O pico exotérmico não foi observado nas amostras secas por 2FN, mas há presença dopico endotérmico atribuído ao ponto de fusão do KNO_3 (amostras com teor de KNO_3 maior que 63%). Em contrapartida, nas amostras do 3FN, não verifica-se o pico endotérmico, mas sim o exotérmico, desde que o teor de KNO_3 é menor que 50%, ou seja, há grande teor de quitosana. As amostras Ch/ KNO_3 3FN e Ch/MMt- KNO_3 3FN apresentaram picos exotérmicos intensos, indicativo da nitratação da cadeia polimérica. A intensidade é maior para a amostra com quitosana e KNO_3 , quando na presença de argila, há os íons sódio para interagir com o NO_3^- . Da mesma forma, as amostras reticuladas Ch-TPP/ KNO_3 3FN e Ch-TPP/MMt- KNO_3 3FN apresentaram o pico exotérmico menos intenso, pois há maior disponibilidade de íons Na^+ para interagir com NO_3^- , impedindo a nitratação da quitosana. Essas observações confirmam os resultados encontrados nas análises termogravimétricas, relacionando a reticulação da cadeia polimérica (TORRES et al., 2005)

Figura 59 - DSC dos materiais fertilizantes

Figura 60 - DSC e primeira derivada (pontilhado) dos materiais fertilizantes

Fonte: Própria autoria

Figura 61 - DSC e primeira derivada (pontilhado) dos materiais fertilizantes

Fonte: Própria autoria

6.2.6 Ensaio de Intumescimento

A Figura 62 mostra o grau de intumescimento das amostras fertilizadoras. Quitosana seca por *spray drying* intumesciu mais de mil por cento, sendo quase completamente solubilizada durante o teste, como visto anteriormente (idem 6.1.2). Amostras reticuladas mostram menores porcentagens de intumescimento devido suas matrizes poliméricas estarem mais interconectadas. A reticulação da cadeia polimérica é causada por interações iônicas entre os grupos de cargas positivas da quitosana e os grupos de carga negativa do TPP (MELAJ; DARAIO, 2013), que não permite que a água "entre" e intumeça o material, como observado pela formação de uma banda em 1654 cm^{-1} por espectroscopia de infravermelho (Figura 46). Ch-KNO₃ e Ch/MMt-KNO₃ *spray dried* por 3FN apresentaram maiores valores de intumescimento, o que pode ser devido à presença da segunda camada de quitosana (camada externa). No entanto, era esperado que a presença da argila aumentasse o grau de intumescimento, mas o contrário foi observado. Esse comportamento pode ser devido ao espaçamento lamelar estar menor, como observado na análise de DRX (Figura 48) e impedir a entrada de água no material. Outra explicação poderia ser a presença de anions provindos da argila estarem interagindo com as cargas positivas da quitosana, contribuindo para o entrecruzamento da cadeia polimérica e assim uma menor retenção de água pelo material.

Figura 62 - Grau de Intumescimento de (a)Ch/KNO₃2FN, (b)Ch/KNO₃3FN, (c)Ch-TPP/KNO₃2FN, (d)Ch-TPP/KNO₃3FN, (e)Ch/MMt-KNO₃2FN, (f)Ch/MMt-KNO₃3FN, (g)Ch-TPP/MMt-KNO₃2FN, (h)Ch-TPP/MMt-KNO₃3FN, e (i)Quitosana

Fonte: Própria autoria

6.2.7 Ensaio de Liberação de Potássio em Água (Fotometria em Chamas)

A curva foi traçada a partir do potássio (K) liberado em água e medido por Fotômetro de Chamas (Digimed DM-62). Foi considerado 100% do nutriente liberado quando a curva atingiu um patamar (para cada amostra). Foi verificada similaridade entre as curvas (Figura 63), sendo que a liberação de nutrientes ocorreu nas primeiras horas devido à elevada solubilidade do sal KNO_3 em água. Entretanto, as amostras Ch/KNO_3 3FN e Ch/MMt-KNO_3 3FN, pulverizadas pelo atomizador 3FN, mostraram uma liberação mais lenta. Estas amostras também apresentaram a maior porcentagem de eficiência de encapsulação (65,84 e 69,68%, respectivamente). Este comportamento pode ser atribuído a camada externa de quitosana presente nessas amostras que intumescce primeiro antes de liberar o nutriente. Era esperado que as amostras pulverizadas pelo 3FN, tivessem estruturas tipo casca-núcleo desde que o fluxo interno contendo o nutriente fosse recoberto pelo fluxo externo contendo solução de quitosana. Assim, o fertilizante seria encapsulado pela camada externa de quitosana e sua liberação seria mais lenta. Os resultados, observado neste ensaio e nas demais análises, deram indícios de que estruturas casca-núcleo foram obtidas e o nutriente encapsulado.

Figura 63 - Perfil de liberação de fertilizante em água para todas as amostras (2FN e 3FN)

Fonte: Própria autoria

Ao ser avaliada a curva de KNO_3 liberado em água com o modelo de mecanismo de liberação da Equação 1, foi averiguado que o modelo não é coerente para o material obtido. O coeficiente de correlação calculado é muito baixo. Ao buscar na literatura, os modelos matemáticos para avaliar o mecanismo de liberação controlada dos materiais são categorizados em três grupos: (1) controlado por difusão; (2) controlado por intumescimento; e (3) controlado quimicamente. O modelo mais utilizado é o controlado por difusão (Equação 1), entretanto os autores Ritger e Peppas (1987) afirmam que este modelo é limitado para materiais que intumescem até 25% do seu volume inicial. O modelo de liberação controlado por intumescimento ocorre quando o princípio ativo difunde mais rápido do que a matriz polimérica intumescer. Os parâmetros fundamentais neste modelo são o tempo de difusão de nutriente e o tempo de relaxação da cadeia polimérica. Nos modelos de liberação controlados por difusão, a escala de tempo da difusão do ativo, t (onde $t = \delta(t)^2/D$ e $\delta(t)$, a espessura dependente do tempo da fase intumescida) é o fator limitante. Enquanto que em modelos de liberação controlados por intumescimento, a escala de tempo para o relaxamento do polímero (λ) é o fator limitante. O número Deborah (De) é usado para comparar essas duas escalas de tempo (LIN; METTERS, 2006).

Nos materiais de liberação controlada por difusão, $De \ll 1$ significa que a liberação das moléculas é governada pela difusão Fickiana e o modelo matemático apresentado anteriormente pode ser utilizado. Entretanto, nos sistemas de liberação controlada pelo intumescimento, $De \gg 1$ e a liberação do nutriente irá depender da taxa de intumescimento da rede polimérica (LIN; METTERS, 2006). Uma modificação na Equação 1 é necessária para avaliar tal comportamento (Equação 7).

Equação 7- Equação adaptada para materiais de mecanismo de liberação controlado por intumescimento.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m}$$

onde k_1 , k_2 e m são constantes. Os dois termos no lado direito representam a contribuição da difusão e contribuição da relaxação da cadeia polimérica para o perfil de liberação, respectivamente. Adicionalmente, foi desenvolvido um modelo que levava em consideração a geometria do material (Equação 8) (RITGER; PEPPAS, 1987; LIN; METTERS, 2006).

Equação 8 - Mecanismo de liberação considerando a geometria da amostra.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \left[1 - \frac{k_0 t}{C_0 a}\right]^N$$

onde a é o comprimento difusional da amostra (valor do raio para amostras cilíndricas e esféricas ou metade da espessura do filme para amostras planas), C_o é a concentração do nutriente encapsulado. O expoente N é determinado pela geometria da amostra, sendo 1 para filmes, 2 para cilindros e 3 para esferas.

Desta forma, ao relacionar este modelo (equação de expoente 3) com as curvas de fertilizante liberado, encontram-se coeficientes de correlação mais altos, indicando que o modelo é adequado (Tabela 10). Sendo o modelo adequado, pode-se dizer que a liberação do fertilizante nos materiais é dependente do intumescimento da matriz polimérica.

Tabela 10 - Coeficiente de correlação para diferentes modelos de liberação de bioativos em materiais de liberação controlada

Amostras	Coeficiente de correlação (R^2)	
	Controlado por difusão	Controlado por intumescimento
Ch/ KNO_3 2FN	0,32801	0,95402
Ch/MMt- KNO_3 2FN	0,31236	0,94233
Ch-TPP/ KNO_3 2FN	0,24854	0,90643
Ch-TPP/MMt- KNO_3 2FN	0,30296	0,92447
Ch/ KNO_3 3FN	0,49951	0,99524
Ch/MMt- KNO_3 3FN	0,49112	0,99452
Ch-TPP/ KNO_3 3FN	0,34376	0,96686
Ch-TPP/MMt- KNO_3 3FN	0,37938	0,96666

Fonte: Própria autoria

O tratamento estatístico foi conduzido pela ANOVA (Análise de Variância) e o teste Tukey realizado para averiguar diferença significativa (5%) entre as amostras fertilizadoras obtidas. A hipótese nula é que os materiais fertilizadores não possuem diferença. Esta hipótese é rejeitada quando o valor da estatística F for maior que o F crítico. Os dados da ANOVA estão apresentados nas Tabela 11 e Tabela 12. O valor de F obtido foi de 2,539 e o F-crítico, 2,013. Observando o valor-P de 0,013, pode-se afirmar que há diferença significativa entre as amostras estudadas. Portanto, a hipótese nula foi rejeitada.

Tabela 11 - Dados da Análise de Variância (ANOVA) dos materiais fertilizantes em relação ao perfil de liberação em água

Anova: fator único

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Ch/KNO ₃ 2FN	15	1459.437	97.296	33.144
Ch/KNO ₃ 3FN	15	1325.788	88.386	322.642
Ch/MMt-KNO ₃ 2FN	15	1464.224	97.615	25.964
Ch/MMt-KNO ₃ 3FN	15	1319.240	87.949	344.704
Ch-TPP/KNO ₃ 2FN	15	1470.478	98.032	24.190
Ch-TPP/KNO ₃ 3FN	15	1433.136	95.542	85.476
Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 2FN	15	1452.847	96.856	44.843
Ch-TPP/MMt-KNO ₃ 3FN	15	1433.139	95.543	68.364
Controle - KNO ₃	15	1499.308	99.954	0.004

Fonte: Própria autoria

Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) dos materiais fertilizantes em relação ao perfil de liberação em água

ANOVA

<i>Fonte de Variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2142.161	8.000	267.770	2.539	0.013	2.013
Dentro dos grupos	13290.627	126.000	105.481			
Total	15432.787	134.000				

SQ - soma dos quadrados dos desvios; gl - graus de liberdade para a distribuição F ; MQ - média dos quadrados dos desvios; F - valor -p da estatística F .

Fonte: Própria autoria

O teste Tukey foi realizado para constar quais das amostras apresenta diferença significativa comparada com seus pares (Tabela 13). As amostras Ch/KNO₃ 3FN e Ch/MMt-KNO₃ 3FN apresentaram valor-P de 0,05 e 0,03, respectivamente, quando comparadas com o fertilizante convencional (controle). Isto indica que são materiais com perfil de liberação significativamente diferente do fertilizante convencional, corroborando com os resultados já discutidos neste trabalho.

Tabela 13 - Teste Tukey dos materiais fertilizantes

Q de Tukey abaixo da diagonal, valor de p acima da diagonal. Comparações significativas em destaque

	Ch/KNO ₃ 2FN	Ch/KNO ₃ 3FN	Ch/MMt- KNO ₃ 2FN	Ch/MMt- KNO ₃ 3FN	Ch- TPP/KNO ₃ 2FN	Ch- TPP/KNO ₃ 3FN	Ch- TPP/MMt- KNO ₃ 2FN	Ch- TPP/MMt- KNO ₃ 3FN	Controle - KNO ₃
Ch/KNO ₃ 2FN	X	0.29	1	0.23	1	0.99	1	0.99	0.99
Ch/KNO ₃ 3FN	3.36	X	0.25	1	0.19	0.60	0.36	0.60	0.05
Ch/MMt- KNO ₃ 2FN	0.1204	3.48	X	0.19	1	0.99	1	0.99	0.99
Ch/MMt- KNO ₃ 3FN	3.524	0.1644	3.645	X	0.15	0.52	0.29	0.52	0.03
Ch- TPP/KNO ₃ 2FN	0.2778	3.638	0.1574	3.802	X	0.99	1	0.99	0.99
Ch- TPP/KNO ₃ 3FN	0.6612	2.699	0.7816	2.863	0.939	X	1	1	0.96
Ch- TPP/MMt- KNO ₃ 2FN	0.1652	3.195	0.2856	3.359	0.443	0.496	X	1	0.99
Ch- TPP/MMt- KNO ₃ 3FN	0.6607	2.699	0.7811	2.864	0.9385	0.0005	0.4955	X	0.96
Controle - KNO ₃	1.003	4.363	0.8822	4.527	0.7248	1.664	1.168	1.663	X

Fonte: Própria autoria

6.2.8 Perfil de liberação no solo

O perfil de liberação de fertilizante no solo foi avaliado colocando as amostras no solo e utilizando TDR para avaliar as alterações na condutividade e umidade do solo durante 90 dias. A liberação de fertilizante foi estimada com base na condutividade elétrica das sondas central e lateral, e os dados foram relacionados à concentração de íons de potássio no solo. A condutividade iônica foi correlacionada com a concentração de íons utilizando a Equação 3 (SOUZA et al., 2006).

A maior ocorrência de liberação de fertilizante ocorreu nos primeiros dias (Figura 64), esta liberação inicial pode ser atribuída ao fertilizante não encapsulado e, portanto, mais disponível no solo. Houve diferenças entre o mecanismo de liberação das amostras de 2FN e

3FN. As concentrações de KNO_3 foram semelhantes nas sondas central e lateral para amostras de 2FN ao longo do experimento. Já nas amostras 3FN houve uma maior concentração de KNO_3 em sondas centrais do que nas sondas laterais a princípio. Ao longo do tempo, os valores de concentração de nutriente tornaram-se próximos para todas as sondas. Isto pode ser um indicativo de que o fertilizante dentro das estruturas casca-núcleo (obtidas pelo 3FN) demoraram mais a serem liberados do que nas estruturas onde o fertilizante estava disperso na matriz (amostras do 2FN). Os picos observados ao longo do ensaio são devido a irrigação realizada quando a umidade diminuía para 20% ou menor. As irrigações com água destilada eram feitas a fim de manter a capacidade de campo constante. Interessante observar que a liberação do nutriente, também, está relacionada com o teor de água no solo, corroborando para afirmação da liberação dependente do intumescimento do material.

Figura 64 - Monitoramento da liberação de fertilizante no solo utilizando TDR (a) sondas centrais 2FN, (b) sondas centrais 3FN, (c) sondas laterais 2FN e (d) sondas laterais 3FN

Fonte: Própria autoria

7 Considerações Finais

A avaliação das condições e parâmetros de processo permitiram determinar as composições do material fertilizante e os parâmetros de equipamento utilizados. Desta forma, foi possível obter diferentes estruturas fertilizantes (microesferas e microcápsulas) a base do biopolímero quitosana aditada com fertilizante KNO_3 e argila montmorilonita pela técnica *spray drying* utilizando os bicos 2FN e 3FN. Ao relacionar as características morfológicas, estruturais e térmicas dos materiais obtidos com suas propriedades de liberação, verificou-se que quanto mais complexa a composição do material fertilizante, menos esférico ele se torna; e que o uso do atomizador 3FN para obter microcápsulas foi eficiente para as amostras de composição quitosana/fertilizante (Ch/ KNO_3 3FN) e quitosana/argila:fertilizante (Ch/MMt KNO_3 3FN) proporcionando um maior grau de intumescimento e uma liberação retardada de nutrientes em comparação com as amostras de 2FN. As justificativas para a liberação mais lenta puderam ser atribuídas à estrutura casca-núcleo, onde o nutriente está “preso” no núcleo e há a camada adicional de quitosana (casca), que incha primeiramente, permitindo a entrada da água no núcleo e depois a liberação do nutriente. As avaliações dos perfis de liberação em água corroboraram para esta afirmativa, desde que as amostras apresentaram mecanismo de liberação controlado pelo intumescimento do material. O monitoramento da liberação em solo pela técnica TDR também corroborou nesse sentido. Conclui-se que a estrutura casca-núcleo é de grande interesse para produzir materiais de liberação controlada de fertilizante dependente da água. Assim, o desenvolvimento da pesquisa apresentada neste documento alcançou os objetivos em estudar, caracterizar e aplicar materiais fertilizantes obtidos por *spray drying*.

8 Sugestão de Trabalhos Futuros

O estudo de material de liberação controlada/lenta é um campo amplo e diverso, de modo que, os resultados apresentados nesta dissertação podem dar alguns direcionamentos para novas pesquisas ou pesquisas complementares.

Alguns pontos sugeridos para futuros trabalhos são:

- Estudo da biodegradação do material fertilizante e avaliação do potencial da quitosana como nutriente do solo depois do fertilizante ter sido completamente liberado;
- Estudo da aplicação do fertilizante de liberação controlada obtido em pequenas culturas, como tomate, alface, milho e comparar com o valor nutricional do cultivo feito com fertilizante convencional;
- Estudo com outros nutrientes, como NPK, para serem encapsulados na matriz de quitosana e quitosana-argila, e diferentes cargas na matriz de quitosana, ou seja, avaliar outras possíveis cargas para substituir ou sinergir com a argila montmorillonita.

Referências

- AKIYAMA, H.; YAN, X.; YAGI, K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. **Global Change Biology**, Chichester, v. 16, n. 6, p. 1837–1846, 2010.
- AL-ZAHRANI, S. M. Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation. **International Journal of Engineering Science**, Philadelphia, v. 37, n. 10, p. 1299–1307, ago. 1999.
- ALLAN, G. G. et al. Design and synthesis of controlled release pesticide-polymer combinations. **Nature**, London, v. 234, p. 349–351, 1971.
- ALVIM, I. D.; STEIN, M.A.; KOURY, I.P.; DANTAS, F.B.H.; CRUZ, C.L. C. V.. Comparison between the spray drying and spray chilling microparticles contain ascorbic acid in a baked product application. **LWT - Food Science and Technology**, Zürich, v. 65, p.689-694, 2016.
- ANTONIETTI, T. G. **Liberação controlada de nutrientes e novos sistemas para avaliação de espécies químicas empregadas na fertilização**. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2015.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 181, p. 11–21, 2014.
- 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**, Amsterdam, v. 53, n. 2–3, p. 125–141, 2002.
- BRAGA, G. K. **Determinação das especificações do processo spray drying na obtenção de micropartículas biodegradáveis para liberação sustentada de princípios ativos com aplicação odontológica**. 2005. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2005.
- BRAZEL, C. S.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from swellable polymers. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 47–58, 2000.
- BUTLER, M. F.; NG, Y. F.; PUDNEY, P. D. A. Mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between biopolymers containing primary amine groups and genipin. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 41, n. 24, p. 3941–3953, 2003.
- CASTRO, P. R. C.; KLUGE, R. A.; CASTRO, P. R. **Ecofisiologia de cultivos anuais**. São Paulo: Nobel, 1999.
- CHATTERJEE, S. et al. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 508–513, 2009.
- CHÁVARRI, M.; MARAÑÓN, I.; VILLARÁN, M. C. Encapsulation technology to protect

probiotic bacteria. In: RIGOBELLO, E. C. (Ed.). **Probiotics**. Croatia: InTech, 2012. p. 501–540.

CONCIANI, W. et al. Uso da técnica de reflectometria no domínio do tempo (TDR) para determinação da umidade do solo in situ. **Solos e Rochas**, São Paulo, v. 19, p. 189–199, 1996.

DAVIDSON, D.; GU, F. X. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 60, n. 4, p. 870–876, 2012.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Preparation of cross-linked chitosan microspheres by spray drying: effect of cross-linking agent on the properties of spray dried microspheres. **Journal of Microencapsulation**, Abingdon, v. 22, n. 4, p. 377–395, 2005.

DU, C. W.; ZHOU, J. M.; SHAVIV, A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release fertilizers. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 14, n. 3, p. 223–230, 2006.

DUBEY, S.; JHELMUM, V.; PATANJALI, P. K. Controlled release agrochemicals formulations: a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, New Delhi, v. 70, n. 2, p. 105–112, 2011.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005.

FEITEIRA, J. C. **Estudo sobre polimorfismo de compostos orgânicos: Ibuprofeno e Carboxamidas**. Coimbra: Universidade de CAoimbra, 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO. **The state of the world 's land and water resources for food and agriculture: managing systems at risk**. Rome: FAO, 2011.

GENTA, I. et al. Influence of glutaraldehyde on drug release and mucoadhesive properties of chitosan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 36, p. 81–88, 1998.

GHORMADE, V.; DESHPANDE, M. V.; PAKNIKAR, K. M. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. **Biotechnology Advances**, New York, v. 29, n. 6, p. 792–803, 2011.

GONSALVES, A. D. A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011.

HAYASHI, H. Drying technologies of foods - their history and future. **Drying Technology**, New York, v. 7, n. 2, p. 315–369, 1989.

HE, P.; DAVIS, S. S.; ILLUM, L. Chitosan microspheres prepared by spray drying. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 53–65, 1999.

HEIMOVAARA, T. J. Design of triple wire time domain reflectometry probes in practice and theory. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, p. 1410–1417, 1993.

IBRAHIM, S.; NAWWAR, G. A. M.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 203–210, 2016.

KAŠPAR, O.; JAKUBEC, M.; ŠTĚPÁNEK, F. Characterization of spray dried chitosan-TPP microparticles formed by two- and three-fluid nozzles. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 240, p. 3140, 2013.

KURITA, K. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. **Marine Biotechnology**, New York, v. 8, n. 3, p. 203–226, 2006.

LEGAKO, J.; DUNFORD, N. T. Effect of spray nozzle design on fish oil-whey protein microcapsule properties. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 75, n. 6, p. E394–400, 2010.

LIANG, R.; LIU, M.; WU, L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 67, n. 9, p. 769–779, 2007.

LIN, C. C.; METTERS, A. T. Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 58, n. 12–13, p. 1379–1408, 2006.

LVOV, Y. M. et al. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. **ACS Nano**, Washington, v. 2, n. 5, p. 814–820, 2008.

MELAJ, M. A.; DARAIO, M. E. Preparation and characterization of potassium nitrate controlled-release fertilizers based on chitosan and xanthan layered tablets. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 130, n. 4, p. 2422–2428, 2013.

MI, F. et al. Chitosan microspheres: modification of polymeric chem-physical properties of spray-dried microspheres to control the release of antibiotic drug. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 71, n. 5, p. 747–759, 1999.

NOBORIO, K. Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry: a review. **Computers and Electronics in Agriculture**, Amsterdam, v. 31, n. 3, p. 213–237, 2001.

NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 132, n. 2, art. 41249, 2015.

OLIVEIRA, B. F. **Preparação de microesferas de quitosana por spray drying com diferentes tipos de reticulação para uso na vacinação gênica**. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PARIZE, A. L. et al. Evaluation of chitosan microparticles containing curcumin and crosslinked with sodium tripolyphosphate produced by spray drying. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 6, p. 1127–1132, 2012.

QIAN, K. et al. Preparation and characterization of nano-sized calcium carbonate as controlled release pesticide carrier for validamycin against *Rhizoctonia solani*. **Microchimica Acta**, Wien, v. 173, n. 1–2, p. 51–57, 2011.

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

RHOADES, J. D. et al. Soil electrical conductivity and salinity: new formulations and calibrations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, 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**, Madison, v. 40, n. 5, p. 651–655, 1976.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 37–42, 1987.

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Central European Journal of Chemistry**, Heidelberg, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014.

SANTORO, B. de L. **Estudo da dinâmica da solução do solo para o manejo da fertirrigação por gotejamento na cultura do pimentão**. 2011. 57 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2011.

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

SEMPEHO, S. I. et al. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. **Advances in Chemistry**, New York, v. 2014, p. 1–16, 2014.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, Maryland Heights, v. 71, p. 1–49, 2001.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 48, n. 2–3, p. 139–157, 2001.

SOUZA, C. F. et al. Time Domain Reflectometry (TDR) calibration for estimating soil solution concentration. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 282–291, 2006.

SOUZA, C. F.; MATSURA, E. E. Avaliação de sondas de TDR multi-haste segmentadas para estimativa da umidade do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, p. 63–68, 2002.

TEERANACHAIDEKUL, V. et al. Cetyl palmitate-based NLC for topical delivery of

Coenzyme Q10 - Development, physicochemical characterization and in vitro release studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, New York, v. 67, n. 1, p. 141–148, 2007.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TOKÁROVÁ, V. et al. Development of spray-dried chitosan microcarriers for nanoparticle delivery. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 235, p. 7970–805, 2013.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 444–450, 2009.

TORRES, M. A. et al. Produção e Caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 306–312, 2005.

TRENKEL, M. E. **Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers**: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010.

TRENKEL, M. E. **Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 1997.

UNITED NATIONS. **World population prospects: the 2015 revision**. New York: Cambridge University Press, 2015. (Intergovernmental Panel on Climate Change, ESA/P/WP.241). Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

WAN, F. et al. One-step production of protein-loaded PLGA microparticles via spray drying using 3-fluid nozzle. **Pharmaceutical Research**, Stuttgart, v. 31, n. 8, p. 1967–1977, 2014.

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

WENDEL, S. C.; ÇELIK, M. An overview of spray drying applications. **Pharmaceutical Technology**, Woodland Hills, v. 21, n. 10, p. 124–156, 1997.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 72, n. 2, p. 240–247, 2008.

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

YANG, C. H. et al. Microfluidic emulsification and sorting assisted preparation of monodisperse chitosan microparticles. **Lab on a Chip**, Cambridge, v. 9, n. 1, p. 145–150,

2009.

ZHANG, J.; CHEN, H.; WANG, A. Study on superabsorbent composite. III. Swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgite composite based on acidified attapulgite and organo-attapulgite. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 41, n. 10, p. 2434–2442, 2005.

ZHANG, J.; WANG, A. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 67, n. 8, p. 737–745, 2007.