Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Ricardo Bortoletto Santos

**Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes
de revestimento poliméricos: compreensão de processos de
liberação controlada de fertilizantes**

São Carlos

2019

Ricardo Bortoletto Santos

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes de
revestimento poliméricos: compreensão de processos de
liberação controlada de fertilizantes

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica

Orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

Co-orientador: Wagner Luiz Polito

São Carlos

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Santos, Ricardo Bortoletto

Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes de revestimento poliméricos: compreensão de processos de liberação controlada de fertilizantes / Ricardo Bortoletto Santos. — São Carlos, 2019.
121 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

1. Fertilizantes. 2. Poliuretana. 3. Óleo de mamona. 4. Liberação controlada. 5. Zeínas. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Rita e Rogério, e à minha irmã, Laís Rita, por sempre estarem ao meu lado e me ajudarem nos momentos difíceis, e, principalmente, por me incentivarem a seguir em direção ao amanhã. E ao meu “cãopanheiro” Chiclé, que ao longo da minha trajetória acadêmica sempre esteve ao meu lado, promovendo momentos de descontração e caminhadas para “desligar” da vida agitada.

‘Only those who will risk going too far can possibly find out how far one can go.’

(TS Eliot)

‘O impossível não existe! Os limites só existem se você os deixar existir. ’

(Goku)

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelas bênçãos, oportunidades e conquistas que me tem concedido e por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, Rita e Rogério, por todo amor e dedicação que sempre tiveram comigo. Meu eterno agradecimento pelos momentos nos quais estiveram ao meu lado, apoiando-me, me fazendo acreditar que nada é impossível e me mostrando que sou capaz de chegar aonde desejo. Sem dúvida, foram quem me deram o maior incentivo para valorizar o estudo.

À minha irmã, Laís Rita, pelo apoio e companheirismo, sempre ao meu lado. E aos meus companheiros Chiclé e Ximbica, que guardarei sempre em meu coração e espero encontrá-los algum dia – eterna saudade.

À Iara, pelo carinho, paciência e incentivo.

Ao Prof. Dr. Wagner Luiz Polito, pela confiança e ajuda, pelo ensinamento e incentivo durante toda a minha trajetória acadêmica (graduação, mestrado e, principalmente, doutorado).

Ao Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, pela confiança e por me mostrar como organizar minhas ideias e transmiti-las com rigor acadêmico.

Ao Dr. Michel Cavigelli, por ter me recebido com tanta atenção e carinho em seu laboratório durante o doutorado “sanduíche”. Assim como ao Dr. Harry Schomberg e aos amigos do Beltsville Agricultural Research Center (ARS/BARC) do United States Department of Agriculture (USDA), pela paciência em me entender e ensinar inglês, e por todo apoio durante o doutorado “sanduíche”.

À Elena Pereira e sua família (Kátia, Osmar, Stephanie, Nicole, Felipe, Elayne, Kayo, Erik e Joel), assim como aos amigos Thiago e Bia, por me acolherem e terem sido minha família durante o meu período nos Estados Unidos.

Aos funcionários da Embrapa Instrumentação pelo auxílio no desenvolvimento desse projeto.

Aos meus avós e avôs, tias e tios, por todo o carinho e suporte que têm me dado ao longo da vida.

A todos aqueles que, de alguma forma, estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

À interseção de Santa Rita, pelos amparos durante a jornada.

Ao Instituto de Química de São Carlos, ao Programa de Pós-Graduação, e a CAPES por apoiar e proporcionar meu doutorado, bem como conceder minha bolsa de pesquisa no país e no exterior.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Prêmio recebido pelo INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE (IPNI) em 2018. IPNI Scholar Award.

- BORTOLETTO-SANTOS, R.; CAVIGELLI, M. A.; MONTES, S. E.; SCHOMBERG, H. H.; LE, A.; THOMPSON, A. I.; KRAMER, M.; POLITO, W. L. RIBEIRO, C. Oil-based polyurethane-coated urea reduces nitrous oxide emissions in a corn field in a Maryland loamy sand soil. 2019. **Submetido**.

- BORTOLETTO-SANTOS, R.; GUIMARÃES, G. G. F.; RONCATO, V.; da CRUZ, D. F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. Biodegradable oil-based polymeric coatings on urea fertilizer: N release kinetics transformations of urea in soil. Scientia Agricola, 2019. **Aceito**.

- BORTOLETTO-SANTOS, R.; PLOTEGHER, F.; RONCATO, V.; MAJARON, R. F.; MAJARON, V. F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. Strategy for multinutrient application in integrated granules using zein as a coating layer. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66, 37, 9582-9587, 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b01319.

- da CRUZ, D. F.; BORTOLETTO-SANTOS, R.; GUIMARÃES, G. G. F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. Role of polymeric coating on the phosphate availability as a fertilizer: insight from phosphate release by castor polyurethane coatings. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 65, 29, 5890-5895, 2017. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01686.

- BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C.; POLITO, W. L. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: the kinetic aspects of urea release. Journal Applied Polymer Science, 133, 33, 43790, 2016. DOI: 10.1002/app.43790.

.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E TERMOS MENOS USUAIS

DAP - Diamônio fosfato

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês Differential Scanning Calorimeter

EF - Fator de emissão, do inglês Emission Factor

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HDL - Hidrotalcita

k - Constante de difusão segundo o modelo de Ritger-Peppas

MAP - Monoamônio fosfato

MDI - 4,4'difenil metano diisocianato

MMT - Montmorilonita

M_t - massa de fertilizante liberada em um tempo "t"

M_∞ - massa de fertilizante liberada no estado de equilíbrio

n - Valor atribuído ao processo difusional segundo o modelo de Ritger-Peppas

NCO - Grupamento isocianato

PU - Poliuretana

t_0 - tempo de retenção do material

Zeínas – Classe de compostos extraídos do milho que são prolaminas naturais

RESUMO

Nutrientes vegetais químicos, ou fertilizantes químicos, têm sua eficiência de uso limitada por problemas como volatilização, lixiviação e/ou imobilização nos solos, problemas esses que podem ser minimizados pelo uso de revestimentos poliméricos sobre os grânulos. A efetividade dessa estratégia depende que o polímero formado apresente uma linha adesiva homogênea na superfície do grânulo, bem como seja de simples aplicação. Porém, o mecanismo de liberação em si ainda não é compreendido, bem como os fenômenos que a determinam (abertura de poros, biodegradação, entre outros). Assim, o controle cinético da liberação nesses sistemas ainda precisa ser elucidado. Portanto, este estudo avaliou os mecanismos de liberação associados ao uso de barreiras protetivas, na forma de filmes, em fertilizantes, com enfoque na dinâmica de difusão dos nutrientes, a partir da aplicação de filmes protetivos de poliuretanas (PU) à base de óleo vegetal (mamona) e zeínas em grânulos de fertilizantes nitrogenados e fosfatados. Analisou-se o tipo de polímero (poliuretanas à base de óleo de mamona ou zeínas), a influência da espessura aplicada, a estabilidade do revestimento, a interface de deposição e o tempo total de liberação em imersão em água e em solo. Os resultados demonstraram que o uso de revestimento polimérico pode ser preparado para controlar a liberação de nutrientes, de maneira satisfatória, conseguindo-se liberação prolongada acima de 40 dias para a ureia, quando imerso em água. Também, os resultados, em plantio semeado com milho, mostraram que é possível promover menor emissão de N_2O (um dos gases do efeito estufa) por unidade de rendimento de grão, reduzindo em até 80% em comparação à ureia sem revestimento. Embora o rendimento de grãos de milho e a incorporação de N foram semelhantes para os tratamentos com e sem revestimento, notou-se a redução de 60-80% na emissão de N_2O em comparação à ureia não revestida, a qual apresentou um fator de eficiência duas vezes maior que o sugerido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) para fertilizantes nitrogenados. Assim, como observado nos experimentos envolvendo a ureia, também é possível notar para os fertilizantes fosfatados que os resultados obtidos nos experimentos com solo concordaram com os perfis de liberação de fósforo (P) em água, refletindo uma correlação positiva entre os testes de liberação. Em ambos os nutrientes (N e P), os resultados indicam que a cinética de liberação é determinada pela difusão do nutriente solubilizado através da porosidade do revestimento, indicando que a qualidade da deposição é o fator determinante para a eficiência desses produtos.

Palavras-chave: Poliuretana, Liberação Controlada, Fertilizante, Óleo de Mamona, Zeínas.

ABSTRACT

The efficiency of plant nutrients, or chemical fertilizers, is limited by problems such as volatilization, leaching and/or immobilization in soils, which can be minimized by the use of polymeric coatings on the granules. The effectiveness of this strategy depends on the formed polymer presenting a homogeneous adhesive line on the surface of the granule as well as simple application. However, the release mechanism itself is not yet understood, as well as the phenomena that determine it (pore opening, biodegradation, among others). Thus, the kinetic control of the release in these systems still needs to be elucidated. Therefore, this study evaluated the release mechanisms associated with the use of protective barriers in fertilizers, focusing on the nutrient diffusion dynamics, from the application of protective films of biodegradable polymers in granules of nitrogen and phosphate fertilizers. The type of polymer (castor oil-based polyurethane or zein), the influence of the applied thickness, coating stability, deposition interface and total release (immersion and soil) time were analyzed. The results demonstrated that the use of polymeric coating can be prepared to control the release of nutrients, achieving prolonged release above 40 days in water for urea. In addition, the results for corn (*Zea mays L.*) and field loss N_2O , showed that it is possible to promote lower emission of N_2O (one of the greenhouse gases) per unit of grain yield, reducing by up to 80% compared to uncoated urea. Although grain yield and N uptake were similar for coated and uncoated treatments, we noted a reduction in N_2O emission up to 60-80% compared to uncoated urea, which showed an efficiency factor twice as high as that suggested by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) for N fertilizers. Thus, as observed in the experiments involving urea, it is also possible to observe, for phosphate fertilizers, that the results obtained in the soil experiments agreed with the phosphorus (P) release profiles in water, reflecting a positive correlation between water and soil release. In both nutrients (N and P), the results indicate that the release kinetics is determined by the diffusion of the solubilized nutrient through the porosity of the coating, indicating that the deposition quality is the determining factor for the efficiency of these products.

Keyword: Polyurethane, Controlled Release, Fertilizer, Castor Oil, Zein.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área plantada e a produtividade agrícola de grãos no Brasil.....	02
Figura 2. Representação esquemática do processo de hidrólise da ureia levando à formação de subprodutos relacionados às perdas de nitrogênio no solo	04
Figura 3. (a) Ilustração da ligação química entre o metal do óxido com o átomo de oxigênio do fosfato e (b) representação da ligação química considerando o átomo de ferro (ou alumínio) do óxido presente no solo	07
Figura 4. Detalhamento do sistema de nutriente revestido focando a ureia	08
Figura 5. Tecnologia de polímeros a partir de óleos vegetais e suas principais rotas de sínteses	14
Figura 6. Estrutura do óleo de mamona e suas possíveis modificações.....	15
Figura 7. Fórmula estrutural do 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)	15
Figura 8. Reação entre diisocianato e poliól para formação da PU	15
Figura 9. Ilustração genérica da formulação de resinas PU com base vegetal.....	16
Figura 10. Estrutura da montmorilonita	17
Figura 11. Representação esquemática da estrutura do HDL	19
Figura 12. Esquema de um grão de milho com foco no endosperma.....	21
Figura 13. Estrutura das zeínas (prolamina) do milho	22
Figura 14. Fotografia da drageadeira, equipamento projetado e construído em escala de bancada, utilizada no processo de revestimento dos grânulos de fertilizante.....	25
Figura 15. Grânulos de ureia sem revestimento e após o revestimento com PU.....	27
Figura 16. Grânulos de DAP sem revestimento e após o revestimento com PU	27
Figura 17. Sistema de liberação em meio aquoso, nesse caso em água, utilizando um béquer como meio protetor dos materiais estudados.....	31
Figura 18. Fotografia da aplicação do material UPU6% no centro e nas extremidades do seu respectivo setor – bandeiras azuis indicam a linha que o milho está plantado e as bandeiras laranjas indicam a delimitação da área do experimento	36
Figura 19. Esquema de distribuição dos materiais na área de plantio	37
Figura 20. Fotografia da câmara usada no experimento de emissão de N ₂ O, bem como os materiais empregados na amostragem de gás (1 – cronômetro, 2 – seringa, 3 – frascos para coleta, e 4 – termômetro).....	39

Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos reagentes precursores para a formação do polímero e da poliuretana formada	43
Figura 22. Espectros de RMN de ¹³ C de estado sólido de alta resolução do polímero formado	44
Figura 23. Difração de raios X da PU empregada para revestimento de DAP	45
Figura 24. Representação da periodicidade e espaçamento dos segmentos tipo "hard" e do tipo "soft" que se alternam na estrutura da PU	45
Figura 25. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a poliuretana empregada como revestimento	47
Figura 26. Curva DSC para a poliuretana empregada como revestimento	48
Figura 27. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção contendo a interface entre DAP e o revestimento de poliuretana	49
Figura 28. Perfis de liberação do DAP, em água, para os grânulos sem revestimento (DAP) e revestidos com diferentes proporções de poliuretana e seus respectivos desvios padrões .	50
Figura 29. Imagem de MEV da interface do DAP revestido com 1,5% de polímero (DAP 1,5%).	50
Figura 30. Porcentagem de fósforo remanescente nos grânulos após diferentes períodos de incubação no solo.	54
Figura 31. Espectro vibracional, na região do infravermelho, das zeínas usadas na formação do biopolímero	59
Figura 32. Curva TG e DTG das zeínas empregadas como revestimento	60
Figura 33. Curva DSC do filme de zeínas	60
Figura 34. DRX do biopolímero usado como revestimento	61
Figura 35. Micrografia da secção contendo a interface entre MAP e zeínas	62
Figura 36. Micrografia da secção contendo a interface entre o fertilizante e o revestimento de zeínas com aumento de 2000x	62
Figura 37. Curvas médias de liberação de fósforo do MAP revestido com diferentes teores de zeínas em (a) água e (b) meio ácido	63
Figura 38. (a) curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a hidrotalcita pura (HDL) e os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de HDL (2,0%, 3,5% e 5,0% em massa)	70

Figura 39. (a) curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a montmorilonita pura (MMT) e os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de MMT (2,0%, 3,5% e 5,0% em massa).....	73
Figura 40. Curvas médias de liberação de fósforo em água para o MAP sem revestimento e revestido com poliuretana e diferentes teores de materiais lamelares	74
Figura 41. Curvas médias de liberação de ureia em água para os grânulos sem revestimento (Ureia) e revestido com poliuretana (UPU) e com diferentes teores de montmorilonita (UMMT2,0%, UMMT3,5% e UMMT5,0%)	77
Figura 42. Micrografias de MEV para (a) ureia sem revestimento e (b-e) secção contendo a interface entre a ureia e a poliuretana com 2, 4, 6 e 8% em massa, respectivamente. Também, imagem de microtomografia de raios X para (f) ureia sem revestimento e (g) grânulo de ureia revestida com 8% em massa de poliuretana (UPU8%). A poliuretana formada está destacada em amarelo nas imagens	79
Figura 43. Curvas médias de liberação de ureia em ensaio de imersão em água com seus respectivos desvios padrões.....	80
Figura 44. Perfis de emissão de N ₂ O em experimento de campo semeado com milho com aplicação de ureia sem revestimento, ureia revestida com diferentes teores de PU (2% a 8% em massa), um tratamento de controle do solo (SC) sem fertilizante aplicado, e um tratamento em que a ureia foi aplicada quando o milho estava no estágio de crescimento V6 (V6). A taxa de aplicação de N foi de 160 kg-N ha ⁻¹ para todos os tratamentos, exceto o tratamento SC.....	82
Figura 45. Conteúdo volumétrico médio de água (m ³ _{H2O} m ⁻³ _{solo}) para todas as parcelas medidas durante o experimento. Valores numéricos acima das curvas de umidade do solo indicam seis diferentes períodos de tempo em que os dados de emissões de N ₂ O foram somados para facilitar as comparações estatísticas, conforme apresentado na Tabela 11..	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Formulação, nomenclatura e porcentagem real de revestimento dos fertilizantes revestidos e não revestidos	27
Tabela 2. Teor total de nitrogênio dos grânulos de ureia revestidos e não revestidos	36
Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a liberação de fósforo de acordo com o modelo proposto por Ritger-Peppas	52
Tabela 4. Porcentagem de fósforo remanescente nos grânulos de DAP (sem revestimento e revestidos com poliuretana em diferentes proporções) após diferentes períodos de incubação no solo	53
Tabela 5. Fósforo recuperado como fósforo disponível no solo após diferentes tempos de incubação e alteração no teor de P entre a máxima disponibilidade e o teor em 672 horas (Δ)	56
Tabela 6. Formulação e nomenclatura dos fertilizantes MAP revestidos com diferentes teores de zeínas	58
Tabela 7. Parâmetros cinéticos do modelo adaptado de Ritger-Peppas para liberação de fósforo em água e em meio ácido (solução de ácido cítrico 2,0% m/v)	65
Tabela 8. Formulação e nomenclatura dos fertilizantes nitrogenados e fosfatados revestidos com poliuretana e montmorilonita ou hidrotalcita	68
Tabela 9. Valores máximos de temperatura de cada processo de perda de massa e porcentagem residual para os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de HDL	70
Tabela 10. Valores máximos de temperatura de cada processo de perda de massa e porcentagem residual para os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de MMT	72
Tabela 11. Emissões cumulativas de N_2O no solo, ao longo dos seis períodos de amostragem (ver Figura 45) em experimento de campo plantado com milho e fertilizado com ureia e ureia revestida com diferentes teores de polímero [†]	86
Tabela 12. Absorção e recuperação de nitrogênio pelo milho, rendimento de grãos de milho e fator de emissão de N_2O após a colheita de milho em experimento de campo fertilizado com ureia e ureia revestida com diferentes teores de polímero [†]	88

SUMÁRIO

1. Introdução	01
1.1. Aspectos preliminares sobre os fertilizantes e a liberação lenta de nutrientes.....	01
1.2. O uso de sistema polimérico à base de óleo vegetal na tecnologia de liberação controlada	12
1.3. As zeínas como ligante natural em liberação controlada	20
2. Objetivo	23
2.1. Objetivo gerais	23
2.2. Objetivos específicos	23
3. Parte experimental	24
3.1. Revestimento dos grânulos de fertilizantes com poliuretana à base de óleo de mamona	24
3.1.1. Determinação do teor de revestimento real	26
3.2. Caracterizações	28
3.3. Ensaio de liberação por imersão	30
3.4. Determinação da concentração de ureia.....	32
3.5. Determinação da concentração de fósforo	32
3.6. Ensaio de liberação no solo via incubação.....	33
3.7. Determinação da emissão de óxido nitroso (N ₂ O) em experimento de campo.	34
4. Resultados e discussão	41
4.1. Estudo da atuação de filmes poliméricos na liberação de fertilizantes fosfatados	41
4.1.1 O uso de zeínas na liberação de fertilizante fosfatado.....	57
4.2. Avaliação do efeito de nanoargilas como modificadores da matriz polimérica no controle da liberação de fertilizantes	67
4.3. Avaliação do efeito de revestimentos na dinâmica de conversão de nitrogênio: estudo da relação de emissão de óxido nitroso e nitrogênio absorvido em plantio de milho	77
5. Conclusão	90
6. Sugestões para trabalhos futuros	91
7. Referências	92

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos preliminares sobre os fertilizantes e a liberação lenta de nutrientes

Atualmente, muito se discute sobre o cenário que envolve a necessidade crescente de se produzir alimentos. Esse aumento na produtividade se correlaciona diretamente com o aumento da população mundial, que, até 2050, deverá aumentar em torno de 30%, chegando aos 9 bilhões de indivíduos (UNFPA, 2015; FAO, 2009; UNITED NATIONS, 2007). Dessa forma, as estimativas indicam que será necessário elevar a produção agrícola mundial em 70% para atender a demanda por alimentos.

No entanto, a agricultura moderna se caracteriza pelo uso intensivo do solo, o que não permite o aumento na mesma escala entre produtividade e área plantada. Assim, os avanços tecnológicos em implementos agrícolas, como maquinários, novas técnicas de manejo, defensivos e fertilizantes se tornam imprescindíveis na agricultura. Dentre esses avanços destacam-se, principalmente, o uso de defensivos agrícolas e fertilizantes, sendo o último importante pela reposição dos nutrientes do solo, contribuindo para ampliar a produtividade agrícola e diminuir a necessidade de abertura de novas áreas de plantio (GOMES et al., 2005; FERREIRA et al., 2008; KHAN; HANJRA, 2009; GUIMARÃES et al., 2018).

Assim, o uso da adubação, em conjunto com outras atividades de manejo agrícola, contribui para incrementar a produção de diversas culturas no Brasil e, principalmente, a produção de grãos, que nos últimos 46 anos, tiveram aumento de 650,0%, aproximadamente, enquanto a abertura de novas áreas cresceu em 161,5% (EMBRAPA, 2016). Essa baixa expansão nas áreas de plantio e crescente produtividade podem ser observadas na Figura 1, com o levantamento histórico da relação entre área plantada e produtividade agrícola no Brasil, segundo a CONAB

(Companhia Nacional de Abastecimento – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento).

Figura 1. Área plantada e a produtividade agrícola de grãos no Brasil.

Fonte: CONAB. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/item/download/22436_154dc7dd077d4e9965d0be5d51284b46>. Acesso em: 24 out. 2018.

Também, segundo a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), pode-se destacar que o uso de fertilizantes no país cresceu em 440%, bem como a produtividade em 350%, enquanto a área plantada teve aumento de apenas 150% (FAO, 2004; BRASIL, 2016; ANDA, 2018).

Nesse contexto, sabendo-se que o crescimento da produtividade das lavouras é um reflexo direto da fertilização do solo e, sendo o Brasil o quarto maior consumidor de fertilizantes no mundo, fica evidente a importância do mercado desses insumos no país (IFA, 2017).

Os fertilizantes, incluindo os que contêm nitrogênio (N) e fósforo (P), são fundamentais para aumentar a produtividade agrícola por unidade de terra. No entanto, esses fertilizantes apresentam perdas significativas devido a processos de transformações que sofrem no solo, o que pode reduzir a quantidade de nutriente que será disponibilizado para as plantas (ROBERTSON; VITOUSEK, 2009; RODRIGUES, 2004; CHEN et al., 2008; ISHERWOOD, 2000; FAIRHURST et al., 1999; OBERSON et al., 2001; SANCHES; SALINAS, 1981; WISSUWA, 2003; SILVA et al., 2017; RAYMOND et al., 2016; CANCELLIER et al., 2016).

Dentre os fertilizantes nitrogenados mais utilizados na agricultura pode-se destacar a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Esse insumo é empregado amplamente devido, principalmente, ao seu elevado teor de nitrogênio, entre 43 a 46% em massa, bem como, por possuir menor custo de transporte por unidade de N e segurança no manuseio (NI et al., 2009; TRENKEL, 2010; MARIANO et al., 2019). No entanto, embora a ureia seja um modelo de fonte para N com significativo custo-benefício, a sua hidrólise enzimática no solo, como apresentado na Figura 2, leva à formação de subprodutos que são altamente susceptíveis a transformações no solo e, consequentemente, às perdas de N (BURTON et al., 2008).

Os principais processos que se destacam para as perdas de N na ureia são: lixiviação de nitratos (NO_3^-), volatilização de amônia (NH_3), podendo atingir perdas de até 60% do fertilizante aplicado, e a emissão de gases como N_2 e óxidos de nitrogênio como NO e N_2O (FIRESTONE; DAVIDSON, 1989; CHEN et al., 2008; BREMNER, 1995; KEENEY, 1982), como ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática do processo de hidrólise da ureia levando à formação de subprodutos relacionados às perdas de nitrogênio no solo.

Autoria: Wagner Luiz Polito.

Dessa forma, a ureia, por ser transformada no solo a partir de reações de nitrificação e desnitrificação, é uma das principais fontes geradoras de óxido nitroso atmosférico (N_2O), um gás do efeito estufa e catalisador da degradação do ozônio estratosférico (PARKIN; HATFIELD, 2014; RAVISHANKARA; DANIEL; PORTMANN, 2009; RUSER et al., 2006). A fração do NH_4^+ não utilizado pela planta pode ser oxidado a partir do processo de nitrificação sob ação de bactérias nitrificantes. Assim como existem as bactérias nitrificantes, também, existem as bactérias desnitrificantes, que reduzem o nitrato não absorvido pela planta, formando óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio (N_2) sob condições anaeróbicas, conforme ilustrado na Figura 2. A emissão de N_2O tem um potencial de aquecimento global 350 vezes maior que o do gás carbônico (CO_2) (FORSTER et al., 2007; HYATT et al., 2010), cuja fração significativa de emissão provém das práticas agrícolas, para a qual os Estados Unidos contribuem com 78,9% (USEPA, 2016). Assim, o uso de fertilizante nitrogenado implica em mudanças de pH que favorecem a formação de amônia, por meio da redução do íon amônio, como apresentado na Figura 2 (FENN et al., 1981; SCHMIDT, 1982; BREMNER, 1995; SILVA et al., 2017).

Assim como o nitrogênio (N), o fósforo (P), também, é um nutriente essencial na agricultura. Ele desempenha um papel fundamental na formação de biomoléculas vitais, como os ácidos nucleicos (DNA e RNA) e os nucleotídeos adenosina difosfato e trifosfato (ADP e ATP), que armazenam energia e são extremamente importantes para a respiração celular e fotossíntese (LUCHESE et al., 2002; SOLOMONS; FRYHLE, 2006; CORDELL et al., 2009). O fósforo e o nitrogênio, juntamente com o potássio, são classificados como macronutrientes primários, ou seja, são nutrientes requeridos em maiores quantidades pelas plantas, para seu completo desenvolvimento.

Na agricultura, os fertilizantes monofosfato de amônio (MAP - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e difosfato de amônio (DAP - $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$), comercializados na forma de grânulos, se destacam dos demais fertilizantes fosfatados, pois possuem maiores teores de fósforo disponíveis 19 e 22%, respectivamente. Além disso, apresentam em suas composições conteúdos significativos de nitrogênio, 11 e 17% em média, como relatado pela Adubos Vera Cruz (Ibaté –SP).

Também, esses fertilizantes fosfatados apresentam propriedades físico-químicas como higroscopicidade/deliquescência, resultando em solução levemente alcalina (pH acima de 7,0) em meio aquoso, além de serem materiais estáveis e de fácil manuseio.

De modo análogo aos fertilizantes nitrogenados, os fertilizantes fosfatados apresentam perdas significativas, mas, por fixação irreversível em solos (especialmente no caso de solos de cerrado), estimando-se que cerca de 80% de todo fosfato empregado como nutriente é imobilizado irreversivelmente no solo, deixando de ser aproveitado pelas plantas (OBA; CHAVES, 2004). A imobilização pode ocorrer por diversas causas, como a elevada quantidade de óxidos, oxi-hidroxi, e argilominerais presentes nos solos tropicais, principalmente, pelo seu alto teor de alumínio e ferro, responsáveis pela imobilização de P, como ilustra a Figura 3 (RAIJ, 1991; NOVAIS; SMYTH, 1999; LUCHESE et al., 2002; SOUSA; LOBATO, 2004; NOVAIS et al., 2007). Também, como ilustrado na Figura 3, nota-se a influência da acidez no solo, bem como se destaca outro fator como a baixa capacidade de troca iônica (CTC), que favorece a imobilização em solos com alto grau de intemperismo, como é o caso do cerrado brasileiro (MANZATTO et al., 2002; GYANESHWAR et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2009).

Figura 3. (a) Ilustração da ligação química entre o metal do óxido com o átomo de oxigênio do fosfato e (b) representação da ligação química considerando o átomo de ferro (ou alumínio) do óxido presente no solo.

Autoria: Wagner Luiz Polito.

Nesse contexto, as perdas de N e P refletem a diferença entre a liberação e a absorção do nutriente na safra/planta. Uma vez que esses mecanismos de perda fornecem custos econômicos e ambientais substanciais, as pesquisas sobre o tema buscam maneiras de reduzir a taxa de liberação de fertilizantes, em relação ao tempo, para combinar melhor com os padrões de absorção da safra (AZEEM et al., 2014; TOMASZESKA; JAROSIEWICZ, 2002; da CRUZ et al., 2017; GUIMARÃES et al., 2018; CHEN et al., 2018).

Entre as estratégias, visando minimizar as perdas de macro e micronutrientes, destacam-se técnicas de liberação lenta e/ou controlada (AKELAH, 1996; SHOJI et al., 2001; WU; LIU, 2008; EL-AILA et al., 2015; YAMAMOTO et al., 2016; LI et al., 2016; GIROTO et al., 2017; BERNARDO et al., 2018; CHEN et al., 2018), como o uso de sistemas poliméricos que, ao revestirem ou encapsularem grânulos de fertilizantes, melhoram substancialmente a sustentabilidade no campo, de modo a racionalizar o uso de adubação, como esquematizado na Figura 4 representando o caso da ureia.

Figura 4. Detalhamento do sistema de nutriente revestido focando a ureia.

Autoria: Wagner Luiz Polito.

Dessa forma, os fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada permitem o retardo na disponibilidade inicial dos nutrientes, sendo que o processo de liberação depende tanto da degradação dessa membrana, bem como de efeitos ativos da

membrana (efeitos osmóticos). No entanto, essa dinâmica de liberação ainda é pouco explorada na literatura, sendo muitas vezes esses fenômenos observados apenas em práticas de cultivo.

No Brasil, comparativamente com outros países, o uso de fertilizantes constitui um desafio, visto que os produtos manufaturados pelas indústrias seguem o modelo para solo e clima temperado, apresentando alta solubilidade (PLOTTEGHER, 2014). Nesse contexto, surge a necessidade de se investigar e melhorar a solubilização rápida dos fertilizantes, assegurando o fornecimento gradual e uniforme para as plantas, de acordo com suas necessidades fisiológicas.

Um dos primeiros fertilizantes de liberação controlada que foi desenvolvido e aplicado em escala comercial se baseou no revestimento de ureia com enxofre fundido (sulfur coated urea, SCU) (BLOUIN; RINDT, 1967; SHIRLEY; MELINE, 1975). Esse tipo de material exibe uma camada de proteção ativa, inibindo a dissolução rápida do nutriente, além de suprir conteúdos de enxofre elementar no solo. A taxa de liberação depende da espessura do revestimento, bem como a sua degradação por processos microbiológicos, químicos e/ou físicos, induzem a um ambiente mais favorável para a absorção dos nutrientes (TRENKEL, 2010). Porém, a maior dificuldade para esse tipo de revestimento é manter a integridade do filme, que é quebradiço, durante o transporte e aplicação no solo; bem como, em grande quantidade, observa-se a separação de fase entre o substrato e filme.

Na literatura especializada, estudos demonstram as vantagens e os benefícios de se utilizar fertilizantes revestidos, como, por exemplo, o aumento na produção de arroz, relatado por Carreres et al., 2003, quando se emprega fertilizante nitrogenado de liberação controlada. Também, podem-se destacar trabalhos abordando fertilizantes de liberação lenta e controlada mostrando melhorias no

desenvolvimento de plantas (em viveiro envasadas) em comparação aos fertilizantes sem revestimentos (TANG et al., 2007; GIRARDI et al., 2005; OLIET et al., 2004).

Outro desafio na gestão de nutrientes para a produção vegetal é sincronizar a disponibilidade do nutriente com a demanda da planta – por exemplo, na produção de milho a demanda de N é baixa no início do crescimento, porém aumenta durante o processo vegetativo, quando a planta cria a estrutura necessária para expressar seu potencial produtivo (SHAVIV, 2001). E, também, é importante destacar que o milho, bem como outras culturas, requer quantidades substanciais de N para alcançar altos rendimentos na produtividade.

Assim, embora possa ser mais conveniente ou rentável aplicar o fertilizante antes (ou logo após) o plantio, essas práticas tendem a aumentar a transformação de N em N_2O , bem como outras fontes móveis, como NO_3 . Dessa forma, enfatiza-se como uma alternativa para reduzir a quantidade de N_2O produzida no solo, bem como outros processos de perda de N e P, o uso de revestimento nos fertilizantes. Assim o revestimento se destina a controlar a liberação do nutriente, a fim de garantir menores impactos ambientais e custos associados ao mau aproveitamento dos nutrientes no solo (TRENKEL, 2010; BORTOLETTO-SANTOS et al., 2016).

Estudo recente demonstrou que o uso de fertilizantes revestidos, em conjunto a liberação controlada, podem reduzir as emissões de N_2O , conforme descrito por Hyatt et al., 2010. Nesse estudo foram utilizadas ureia comercial (fertilizante solúvel) e ureia revestida com um polímero comercial (42% de N em massa), e notou-se que as emissões de N_2O para materiais não revestidos são significativamente maiores do que a ureia revestida com polímero, ou seja, 1,36 e 0,83 kg-N ha⁻¹, respectivamente.

Apesar de várias estratégias serem relatadas na literatura para controlar a solubilização da ureia - muitas com base em revestimentos poliméricos - não há consenso sobre o papel desses materiais no aumento efetivo do armazenamento de nitrogênio no solo. Assim, é necessário compreender em que medida os ensaios de laboratório (liberação em água, por exemplo) representam, de fato, o que ocorre no solo, isto é, na aplicação prática. Além disso, Shaviv e colaboradores (2001) comentaram que o uso de fertilizantes de liberação controlada poderia contribuir para melhorar a sincronia entre a disponibilidade de N no solo e a demanda de absorção de plantas. Também, os trabalhos mostraram que os grânulos revestidos podem influenciar na taxa de emissão de óxido nitroso dos solos (HALVORSON et al., 2010).

Da mesma forma, Hyatt e colaboradores (2010) compararam a emissão de N_2O , bem como o rendimento no plantio de batata, utilizando ureia convencional e ureia revestida com polímero. A partir de seus resultados, concluíram que o uso do fertilizante revestido mantém o rendimento na produção, reduzindo as emissões de N_2O e custos associados às aplicações e tempo de uso de equipamentos no campo. Os autores ressaltam que o uso de fertilizantes de liberação controlada permitem benefícios ambientais e econômicos.

Nesse contexto, há a estratégia de se empregar sistemas químicos ligantes dos mais variados tipos, como polímeros (poliuretanas, acrílicos, entre outros), por exemplo. Assim, existem variedades de materiais que constituem apenas barreira física e/ou outras com porosidade controlada (semipermeáveis), de acordo com as necessidades do sistema solo-planta (TOMASZEWSKA; JAROSIEWICZ, 2002; AZZEM et al., 2014; CHEN et al., 2018).

Adicionalmente, enfatiza-se a busca por materiais naturais, favorecendo a decomposição no solo, como o caso de sistemas de poliuretanas (PU) à base de óleos vegetais modificadas, com argilominerais lamelares, tais como montmorilonita (PEREIRA et al., 2012) e hidróxidos duplos lamelares (BERNARDO et al., 2016; BERNARDO et al., 2018), prolaminas, como zeínas (BORTOLETTO-SANTOS et al., 2018) e amidos modificados.

1.2. O uso de sistema polimérico à base de óleo vegetal na tecnologia de liberação controlada

Na pesquisa sobre liberação de fertilizantes, o foco é dirigido para melhorar a eficácia da nutrição vegetal, de modo que a sua liberação ocorra durante os momentos em que a planta mais necessita (YAN et al., 2008). Nesse contexto, a adubação - adição de nutrientes ao solo seja por manutenção, corretiva ou reposição/restituição - é fundamental para a melhoria na produtividade, pois fornece condições ideais para o desenvolvimento da cultura. Também, é importante destacar que o aproveitamento de um nutriente pode interferir na absorção de outro, como relatado por Rufty et al., 1993, mostrando que a deficiência de fósforo na soja interfere significativamente na assimilação de nitrogênio.

Devido à sua importância, o tema - liberação controlada (LC) - desperta o interesse em termos de sustentabilidade (econômica, social e ambiental) na agricultura, visando assegurar melhores rendimentos com menor custo operacional e com taxa de liberação controlada em curtos e longos intervalos de tempo (DU; ZHOU, 2002; LIAO et al., 2001; SUN et al., 2005). Como exemplo, pode-se destacar a liberação de um fertilizante sem revestimento, que depende apenas das condições ambientais encontradas no meio em que é aplicado. No entanto, ao se proteger o fertilizante com um material que possibilita a formação de um filme semipermeável é

possível controlar a liberação do nutriente em solo, podendo-se ajustar a condição cinética de liberação com as necessidades requerida pelas plantas.

De um modo geral, os setores ligados ao agronegócio têm preocupação constante com a economia, sendo importante buscar novas alternativas para minimizar cada vez mais os custos envolvidos na agricultura (SHAVIV, 2001). Assim, mediante as perdas após a aplicação dos fertilizantes, que levam à redução de produtividade e, principalmente, de lucros, tem-se, como alternativa, o uso de fertilizantes revestidos, com objetivos de sustentabilidade.

Os fertilizantes revestidos apresentam-se como alternativa para assegurar a economia no processo de fertilização. Um dos ligantes químicos que satisfazem à LC são os sistemas poliméricos uretanos à base de óleos vegetais (SANTOS, 2015; BORTOLETTO-SANTOS et al., 2016; da CRUZ et al., 2017). Os óleos vegetais são tri-ésteres naturais de ácidos graxos, saturados ou insaturados. Constituem uma fonte diversificada da base química de um grupo de resinas naturais empregadas na indústria de polímeros. Já existem várias companhias mundiais que estabeleceram novos produtos com base na oleoquímica, como apresentado na Figura 5.

Assim, nota-se que é bastante promissor o uso de rotas químicas com base em poliésteres polióis (aqueles à base de ácido graxo como o Ácido Ricinoleico), que exibem hidrofobicidade pela cadeia C_{18} , ligeiramente atenuada pelo efeito hidrofílico da hidroxila (OH) pendente e ativo frente a grupamentos NCO dos isocianatos.

Figura 5. Tecnologia de polímeros a partir de óleos vegetais e suas principais rotas de sínteses.

Autoria: Wagner Luiz Polito.

Nesses polímeros, tem-se a formação repetitiva da ligação uretana, proveniente do processo de policondensação. A ligação é derivada da reação entre os grupamentos NCO (poli-isocianatos, como o MDI - 4,4'-difenilmetano diisocianato) com os grupamentos OH das substâncias poli-hidroxiladas, como o óleo de mamona (VILAR et al., 1994; ISLAM et al., 2014). As moléculas dos precursores para a formação da ligação uretana, bem como a reação de policondensação, estão apresentadas nas Figuras 6 a 8, respectivamente.

Figura 6. Estrutura do óleo de mamona e suas possíveis modificações.

ÓLEO DE MAMONA = 928,5 g Mol ⁻¹		NATUREZA DA REAÇÃO	REAGENTES	TIPO DE PRODUTOS
LIGAÇÃO ÉSTER	1. HIDRÓLISE	ÁCIDOS, ENZIMAS, CATALISADOR DE TWICHELL	ÁCIDOS GRAXOS GLICERINAL
		2. ESTERIFICAÇÃO	ÁLCOOIS MONOIDROXILADOS	MONO E DI ÉSTERES
		3. ALCOÓLISE	GLICEROL, GLICOIS, PENTAERITRITOL	DIGLICÉRIDES, MONOGLICÉRIDES, SABÕES SOLÚVEIS E SABÕES NÃO SOLÚVEIS
		4. SAPONIFICAÇÃO	ÁLICALIS, ÁLICALIS MAIS SAIS METÁLICOS	ÁCIDOS GRAXOS HALOGENADOS
		5. REDUÇÃO	SÓDIO METÁLICO (REDUTOR)	ÁLCOOIS
		6. AMIDAÇÃO	ALQUIL AMINAS, ALCANOLAMINAS, etc	SAIS DE AMINAS E AMIDAS
		7. HALOGENAÇÃO	SOCl ₂
LIGAÇÃO OLEFINA	8. OXIDAÇÃO, CALOR, POLIMERIZAÇÃO	OXIGÊNIO, AGENTES DE ENTRECruzAMENTO	ÓLEOS POLIMERIZADOS
		9. HIDROGENAÇÃO	HIDROGÊNIO (À PRESSÃO MODERADA)	HIDRÓXI-ESTEARATOS
		10. EPOXIDAÇÃO	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	ÓLEO EPOXIDADO
		11. HALOGENAÇÃO	Br ₂ , Cl ₂ e I ₂	ÓLEO HALOGENADO
		12. REAÇÕES DE ADIÇÃO	ENXOFRE, ÁCIDO MALEICO	ÓLEO MODIFICADO POLIMERIZADO
		13. SUFONAÇÃO	H ₂ SO ₄	ÓLEO SULFONADO
FUNÇÃO HIDROXILA	14. DESIDRATAÇÃO, HIDRÓLISE, DESTILAÇÃO	CATALISADOR (MAIS CALOR)	ÓLEO DE MAMONA DESIDRATADO, ÁCIDO OCTADECANOÍCO
		15. FUSÃO ALCALINA	NaOH	HIDRÓXI-ESTEARATO ÁCIDO SEBÁCIO
		16. PIROLÍSE ALTA	TEMPERATURA A SECO	ÁLCOOL CAPRÍLICO
		17. HALOGENAÇÃO	PCl ₄ , POCl ₃	ÓLEO DE MAMONA HALOGENADO
		18. ALCOXILAÇÃO	ETILENO E/OU ÓXIDO DE PROPILENO	ÓLEO DE MAMONA ALCOXILADO
		19. ESTERIFICAÇÃO	ACÉTICA, FOSFÓRICA, MALÉICA, FTÁLICA, ANIDRÍDOS	ARIL E ALQUIL ÉSTERES ÉSTERES FOSFÓRICOS
		20. SULFATAÇÃO	H ₂ SO ₄	ÓLEO DE MAMONA SULFATADO (TURKEY RED OIL)
		21. REAÇÕES URETANAS	ISOCIANATOS	POLÍMEROS URETANOS

Fonte: SANTOS, R. B. Desenvolvimento de revestimentos poliméricos para liberação controlada de ureia. 2015. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Figura 7. Fórmula estrutural do 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI). **Figura 8.** Reação entre diisocianato e poliál para formação da PU.

Em complemento, a Figura 9 auxilia no entendimento da policondensação uretana envolvendo a introdução de entrecruzamento molecular entre os grupos ácido graxo.

Figura 9. Ilustração genérica da formulação de resinas PU com base vegetal.

Fonte: SANTOS, R. B. Desenvolvimento de revestimentos poliméricos para liberação controlada de ureia. 2015. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Também, esses tipos de sistemas poliméricos permitem a incorporação de outros materiais na rede polimérica, que conferem ganhos significativos em propriedades mecânicas, térmicas, difusionais e de sorção/dessorção de íons, bem como, possibilitam modificar a funcionalidade de polímeros (JIE; TAO; HANG, 2008; HOSNI; SRASRA, 2010).

Nesse contexto, principalmente, se inserem os argilominerais como modificadores da matriz polimérica, por serem materiais abundantes, não tóxicos e com custo relativamente baixo quando comparado ao dos polímeros.

Os argilominerais são classificados em grupos, podendo-se destacar o grupo das esmectitas, que é um dos mais importantes grupos de argilominerais presentes

nos solos, e que inclui a montmorilonita (PEREIRA, 2014; PEREIRA et al., 2012). É importante destacar que a estrutura desses materiais é constituída por lâminas (ou folhas) tetraédricas que são ajustadas a lâminas octaédricas, se arranjando espacialmente em camadas empilhadas sucessivas (LEE; TIWARI, 2012).

A estrutura da montmorilonita é constituída por duas folhas tetraédricas ocupadas por íons Si^{4+} e dois terços dos sítios octaédricos preenchidos por Al^{3+} e Mg^{2+} , o que gera dentro das camadas um desequilíbrio de carga nas superfícies externas e nas regiões intercamadas, ocasionando deficiência de cargas positivas (MURRAY, 2000). Essa deficiência de cargas positivas (ou excesso de carga negativa), compensada pela adsorção de cátions nos espaços interlamelares, que podem ser trocáveis na estrutura, como ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Estrutura da montmorilonita.

Fonte: PEREIRA, E. I. Estudo do processo de liberação lenta de fertilizantes a partir de nanocompósitos de matriz ureia. 2014. 110f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

Dentre as principais características da montmorilonita, destacam-se a permeabilidade reduzida a gases e líquidos, o manuseio fácil, à elevada capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial, bem como alta capacidade de adsorção e plasticidade (SANTOS, 1989; KONTA, 1995; MURRAY, 2000; PEREIRA et al., 2012; YAMAMOTO et al., 2016). Tais características determinam os mais diversos estudos e aplicações desse material lamelar, como as novas abordagens na área de fertilizantes.

Nesse intuito, estudos já vêm explorando o uso de montmorilonita em conjunto a fertilizantes, como descrito por Yamamoto et al., 2016, em que um novo material nanocompósito foi preparado, a partir de montmorilonita esfoliada em uma matriz polimérica ureia/ureia-formaldeído, para ser usado como fertilizante nitrogenado de liberação lenta.

Também nesse contexto, Pereira e colaboradores (2012) investigaram o preparo de um fertilizante de liberação lenta a partir da intercalação de ureia com a argila, por um processo de extrusão em temperatura ambiente (PEREIRA et al., 2012). Outro trabalho científico abordando o uso do argilomineral propõem o desenvolvimento de nanocompósitos à base de amido e montmorilonita como um sistema para liberação/entrega lenta de herbicidas (GIROTO et al., 2014). Assim, nota-se o potencial desses materiais lamelares na produção ou incorporação de novas tecnologias aplicadas a liberação lenta e controlada de fertilizantes.

Por outro lado, também, podem-se destacar os hidróxidos duplos lamelares (HDL), que são conhecidos como argilas aniônicas e apresentam estrutura do tipo brucita, $Mg(OH)_2$ (CUNHA; FERREIRA; CONSTANTINO, 2010). Esse tipo de material lamelar se difere da montmorilonita por apresentar excesso de carga positiva em sua estrutura (ou deficiência de carga negativa), que é contrabalanceada

por intercalação de ânions entre as camadas, como ilustra a Figura 11 (KHAN; O'HARE, 2002; GOH; LIM; DONG, 2008; BENÍCIO et al., 2017). Também, o surgimento das cargas se deve a composição química do tipo $[M_{1-x}M_x(OH)_2]_x^+$, que são balanceadas por ânions como CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} , trocáveis reversivelmente e intercalados (EVANS; SLADE, 2006; BERNARDO et al., 2018; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Figura 11. Representação esquemática da estrutura do HDL.

Fonte: GOH, K. H.; LIM, T-T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1343-1368, 2008.

Assim, também, como observado para a montmorilonita, os hidróxidos duplos lamelares se destacam pela elevada capacidade de troca aniônica e de adsorção de cátions, versatilidade, bem como, apresenta fácil manuseio e baixo custo (HOSNI; SRASRA, 2010; BERNARDO et al., 2016; BERNARDO et al., 2018). Essas características revelam a importância considerável do seu uso e incorporação na

área da agricultura, principalmente para fertilizantes, alterando as propriedades do filme de revestimento, favoravelmente.

1.3. As zeínas como ligante natural em liberação controlada

À parte dos polímeros sintetizados a partir de fontes vegetais, há também grande interesse em compreender a possibilidade de uso de biopolímeros extraídos de fontes de biomassa que possam ser utilizados com modificações mínimas, como as zeínas. Essas proteínas de reserva do milho têm sido estudadas, nas últimas décadas, devido aos seus aspectos nutricionais e tecnológicos (LAWTON, 2002; SCRAMIN et al., 2011; FORATO et al., 2013). O interesse tecnológico pelas zeínas, além dos aspectos inerentes à química sustentável, está na possibilidade de seu uso sem a necessidade de transformações químicas extensas (por exemplo, polimerização subsequente), além de sua compatibilidade com outras matrizes biodegradáveis, alterando propriedades de interesse para esse fim, como hidrofiliabilidade e resistência mecânica (JESUS et al., 2016).

O grão de milho é constituído por quatro estruturas principais, sendo endosperma, pericarpo (casca), gérmen e ponta, como apresentado na Figura 12. Essas estruturas possuem características específicas na composição química e na massa total do grão, como o endosperma que representa cerca de 80% do peso total do grão seco, o qual é constituído por, aproximadamente, 88% de grânulos de amido.

O amido pode ser classificado em dois tipos, sendo farináceo ou vítreo. Nesses endospermas se encontram as zeínas, sendo a maior concentração de zeínas encontrada no endosperma vítreo do grão de milho, quando comparada ao endosperma farináceo. Também, deve-se destacar que as zeínas estão localizadas no exterior dos grânulos de amido, em estruturas circulares, nas quais, na região

central, apresenta-se elevado conteúdo em delta e gama zeínas, circundada por α -zeínas (PAES, 2006).

Figura 12. Esquema de um grão de milho com foco no endosperma.

Fonte: PAES, M. C. D. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Nutrição humana e ciência dos alimentos Embrapa milho e sorgo. Sete Lagoas, 2006. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/489376/1/Circ75.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2019.

As proteínas do milho são constituídas de, aproximadamente, 20% de globulinas e albuminas (proteínas solúveis em água ou solução salina), 40% prolaminas (proteínas insolúveis em água e solúveis em álcool 70%) e 40% de glutelinas (proteínas insolúvel em água e álcool) (FORATO, 2000). No milho, as prolaminas e glutelinas são denominadas de zeínas, bem como são proteínas derivadas do endosperma dos grãos de milho. Assim, pode-se avaliar que as zeínas totais representam cerca de 80% das proteínas do milho, isto é, 8% da massa total do milho (ANDERSON; LAMSAL, 2011).

Nesse contexto, o glúten de milho é um grande fornecedor de zeínas, uma vez que ele é constituído por cerca de 60 a 70% de zeínas. Ele, também, é obtido através da moagem úmida dos grãos de milho e da separação do amido de suas proteínas, por diferença de densidade. O processo de separação continua enquanto

se faz a extração das zeínas com uma solução de álcool, atingindo um rendimento de 30 a 40%.

As zeínas possuem estruturas hidrofóbicas que são de grande importância para a fabricação de filmes que possam ser utilizados na liberação controlada. Essa característica de hidrofobicidade provém das estruturas das prolaminas, as quais foram propostas pela primeira vez por Argos et al., 1982, representado pela Figura 13. É importante ressaltar que a estrutura das zeínas é formada por 17 aminoácidos, sendo que a maior parte desses são aminoácidos apolares, ou seja, hidrofóbicos. Os aminoácidos arranjados em uma estrutura secundária geram uma hélice alfa com existência de partes polares e apolares, possuindo um total de 3 partes polares. A repetição de 9 hélices alfa são arranjadas em um anel, em hélices sequenciais (Up) e antiparalelas (Dn), as quais são estabilizadas por duas ligações de hidrogênio entre 2 resíduos polares nas hélices adjacentes, como mostra a Figura 13a. Dessa forma, esse arranjo deixa a terceira parte polar livre para realizar uma ligação de hidrogênio com outras moléculas de zeínas, que estão no mesmo plano, indicadas pela Figura 13b.

Figura 13. Estrutura das zeínas (prolamina) do milho.

Fonte: Adaptado de ARGOS, P.; PEDERSEN, K.; MARKS, M. D.; LARKINS, B. A. A structural model for maize zein proteins. *Journal of Biological Chemistry*, v. 257, n. 17, p. 9984-9990, 1982.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a dinâmica de liberação de macronutrientes nitrogênio e fósforo, a partir de grânulos de fertilizantes comerciais revestidos por poliuretana (obtidos de fontes naturais) e zeínas, contribuindo, assim, para esclarecer o papel de filmes de recobrimento como sistemas para controle da liberação de nutrientes de plantas.

2.2. Objetivos Específicos

Como estratégias para atingir esse objetivo, foram desenvolvidos filmes de poliuretana (PU) a partir de óleo de mamona e de zeínas, bem como seus processos de revestimento foram investigados em dois nutrientes (nitrogênio e fósforo). Como fonte de nitrogênio utilizou-se a ureia – modelo de fonte para nitrogênio e altamente susceptível à desnitrificação – e como fonte de fósforo foram utilizados MAP e DAP – modelo de fonte para PO_4^{3-} e não volátil, porém susceptível à imobilização com componentes do solo.

O estudo baseou-se em quatro questões científicas, sendo:

- Usar filmes poliméricos de barreira atuaria por si só no controle da liberação de diferentes nutrientes em função das suas propriedades de permeação?
- Conhecer o comportamento difusional desse filme polimérico?
- Modificar a matriz polimérica para permitir maior funcionalidade do polímero?
- O comportamento de liberação em água reproduz-se em campo com ganhos de produtividade?

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Revestimento dos grânulos de fertilizantes com poliuretana à base de óleo de mamona

A preparação do polímero de revestimento envolveu a utilização de um sistema de resina poliuretânica baseada em óleo vegetal (óleo de mamona). A metodologia para preparo do revestimento e síntese da poliuretana (PU) seguiu a metodologia descrita por Santos, 2015, sendo a PU preparada com MDI comercial (4,4'-difenilmetano diisocianato - Desmodur - Bayer). O óleo de mamona (gentilmente fornecido pela A. Azevedo Óleos, São Paulo - SP) foi misturado ao MDI na proporção 60:40 (massa de óleo:massa de MDI). Deve-se ressaltar que as quantidades de revestimento foram calculadas a partir da massa de fertilizante.

O polímero foi disperso sobre os grânulos, utilizando um prato rotativo metálico de rotação 30 rpm, com proteção lateral de 25 cm e capacidade para 1 kg de amostra, com fluxo de ar aquecido entre 60-70°C, como apresentado na Figura 14. Tipicamente, no processo empregando 2,0% de revestimento, têm-se 20 gramas de polímero aplicado para 1 kg de fertilizante. Foram revestidos dois fertilizantes comerciais, sendo o primeiro a ureia (Petrobrás, São Paulo – SP, teor médio de nitrogênio de 46% em massa) e o segundo o MAP/DAP (Vera Cruz, Ibaté – SP; teor médio de fósforo de 19 e 22%, respectivamente).

Figura 14. Fotografia da drageadeira, equipamento projetado e construído em escala de bancada, utilizada no processo de revestimento dos grânulos de fertilizante.

No mesmo raciocínio, foram preparados os grânulos de MAP revestidos com zeínas. Nesse processo, também, calculou-se as porcentagens de biopolímero a partir da massa de fertilizante. Os grânulos de MAP revestidos foram preparados pela dispersão das zeínas solubilizada em etanol PA (Synth), obtendo materiais com proporções de 2 a 10% de zeínas em massa (PENA-SERNA et al., 2016).

Visando estudar como modificações na matriz polimérica atuam na liberação dos fertilizantes, foram revestidos grânulos de ureia e MAP empregando dois tipos de materiais lamelares (nanoargilas), sendo um catiônico (montmorilonita) e outro aniônico (hidrotalcita). Nesse preparo dos grânulos, fixou-se a porcentagem de PU aplicada em 4,0% em massa, variando-se o teor do material lamelar disperso na matriz. É importante ressaltar que, ao fixar a porcentagem de polímero nos fertilizantes preparados, nota-se que a diferença na liberação é associada exclusivamente ao material lamelar investigado. Os materiais (cargas) lamelares

foram dispersos no óleo de mamona por meio de agitação mecânica. Em seguida, foi feita a reação de policondensação utilizando o compósito (óleo+cargas) e o MDI, nas mesmas condições descritas acima. É importante destacar que as nanoargilas dispersas são inertes em relação à reação uretana. Os teores das cargas foram calculados em relação à massa de polímero aplicado, sendo os valores de 2,0%, 3,5% e 5,0%, em massa, para cada material lamelar.

3.1.1. Determinação do teor de revestimento real

Após o preparo dos fertilizantes revestidos, determinaram-se as porcentagens reais dos revestimentos, a fim de verificar se existe alguma variação significativa entre a porcentagem calculada e obtida no produto final. Para isso trituraram-se 0,5 g dos grânulos revestidos, em seis repetições, solubilizando-os em água destilada, com o auxílio de um agitador ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução obtendo apenas o revestimento, e, após secagem do polímero resultante em estufa a 35°C por 48 horas, determinou-se a porcentagem real de revestimento. A Tabela 1 apresenta a formulação dos fertilizantes preparados, as suas nomenclaturas e a porcentagem real de revestimento. Também, os grânulos de ureia revestidos com PU, bem como os de DAP, estão apresentados nas Figuras 15 e 16. A primeira abordagem no estudo de fertilizantes revestidos, no caso utilizando o DAP, explorou maior número de tratamentos, ou seja, maior variedade das porcentagens de polímero aplicada (entre 1,5 a 9,0%). No entanto, optou-se em reduzir o número de tratamentos preparados para a ureia (porcentagem de revestimento de 2 a 8%), visto que, em determinados teores de polímero aplicado, os comportamentos de liberação pouco se diferenciavam.

Tabela 1. Formulação, nomenclatura e porcentagem real de revestimento dos fertilizantes revestidos e não revestidos.

Formulação	Nomenclatura	Revestimento Experimental (%)
DAP sem revestimento	DAP	-
DAP + PU 1,5%	DAP 1,5%	1,9 ± 0,2
DAP + PU 3,0%	DAP 3,0%	3,2 ± 0,3
DAP + PU 4,5%	DAP 4,5%	4,5 ± 0,2
DAP + PU 6,0%	DAP 6,0%	6,0 ± 0,2
DAP + PU 7,5%	DAP 7,5%	7,5 ± 0,3
DAP + PU 9,0%	DAP 9,0%	8,8 ± 0,4
Ureia sem revestimento	Ureia	-
Ureia + PU 2,0%	UPU 2%	2,1 ± 0,1
Ureia + PU 4,0%	UPU 4%	4,2 ± 0,2
Ureia + PU 6,0%	UPU 6%	6,0 ± 0,2
Ureia + PU 8,0%	UPU 8%	8,1 ± 0,2

Figura 15. Grânulos de ureia sem revestimento e após o revestimento com PU.

Figura 16. Grânulos de DAP sem revestimento e após o revestimento com PU.

3.2. Caracterizações

A Termogravimetria (TG), uma das técnicas termoanalíticas, foi utilizada para caracterizar os materiais empregados como revestimento. As curvas termogravimétricas foram obtidas na faixa de 30 a 800°C em uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético com vazão 60 mL min⁻¹, e massa de 8,0 mg em cadinho de platina, sendo executadas em equipamento TGA-Q500 (TA Instruments, USA). Também, foi utilizada a técnica termoanalítica, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), na faixa de -50 a 300°C em razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio e massa de 7,0 mg (equipamento TA Instruments Q2000).

Visando obter resultados qualitativos dos grupamentos presentes nos materiais, analisou-se o polímero formado e os seus reagentes precursores, em um espectrofotômetro Espectrômetro de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier - modelo Vertex 70 e marca Bruker - (Fourier Transform Infrared Spectrometer). Utilizando o acessório para medida da Reflectância Total Atenuada (ATR - Attenuated Total Reflectance), com cristal de diamante, na faixa de frequência de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

Também, foram feitas análises de difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro Shimadzu (XRD LabX-6000) com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. Os scans foram realizados no intervalo entre 5 a 70° 2θ (em passo de 0,02) com uma fonte de radiação Cu-Kα igual a 1,54 Å.

Outra análise utilizada na caracterização da poliuretana foi a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Foi utilizado o espectrômetro Bruker Avance III HD 9.4 T (400 MHz). O espectro de ¹³C em estado sólido foi obtido com a técnica de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico, utilizando desacoplamento de

alta potência (CPMAS). Os parâmetros de aquisição foram: tempo de aquisição de 40 ms, tempo de contato 4,5 Us, 4096 pontos de dados, 5 s de tempo de relaxação e 2048 varreduras. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm e rotacionadas a 10 kHz. Todos os espectros foram filtrados por uma função de decaimento exponencial ($I_b = 50$). E, também, utilizou-se hexametilbenzeno (HMB) como padrão de referência de deslocamento químico (linha metálica em 17,3 ppm).

Visando quantificar o teor médio de nitrogênio total nos grânulos de ureia, fez-se a análise elementar dos grânulos revestidos e não revestidos. Para essa determinação, utilizou-se o Analisador Elementar CHNS/O 2400 Séries II (PerkinElmer). A determinação do teor médio de cada material foi feita a partir de quatro repetições com média de 20 mg do material analisado.

No entanto, para determinar o teor médio de fósforo presente no MAP e DAP, fez-se a digestão de 1,0 g do fertilizante (com e sem revestimento) em 10 mL de ácido nítrico (HNO_3), misturando-os em tubo de ensaio. Os tubos foram aquecidos em bloco digestor à temperatura de 150°C por 6 horas. Após o aquecimento, notou-se a ausência de vapor marrom escuro (NO_2). Assim, foram adicionados 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e manteve-se o sistema aquecido por mais 2 horas, permitindo que o excesso de NO_2 fosse retirado da amostra. Por fim, a amostra da digestão foi resfriada e adicionada a um balão volumétrico, de modo a se completar o volume para 50 mL. A partir dessa solução, foram retiradas alíquotas para quantificar o teor de fósforo, seguindo a metodologia descrita no item 3.5.

Também, visando caracterizar a morfologia do fertilizante e da região de interface com o revestimento aplicado, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM 6510. O preparo das amostras constituiu em obter a secção contendo a interface entre o

fertilizante e o polímero. Para isso, fez-se a imersão dos grânulos (revestidos e não revestidos) em nitrogênio líquido com posterior ruptura axial, permitindo obter a secção de interesse. As amostras fraturadas foram fixadas com auxílio de fita carbono em um porta-amostra (stub), e a amostra foi revestida com ouro em uma câmara de ionização (BALTEC Med. 020).

Por fim, foram feitas análises de morfologia por microtomografia de raios X (micro TC, SkyScan 1172, Bruker), onde as imagens foram adquiridas nas seguintes condições: sem utilização de filtro, resolução espacial de 3,94 μm (tamanho do voxel), passo de rotação de 0,2°, rotação de zero a 180° e média de 10 quadros por imagem, para melhoria da relação sinal/ruído. A reconstrução das imagens tomográficas foram realizadas pelo software NRecon SkyScan.

3.3. Ensaios de liberação por imersão

Os ensaios de liberação dos fertilizantes (com e sem revestimento) foram desenvolvidos por imersão em água, visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo, à temperatura controlada de 25°C. A abordagem de liberação por imersão é o primeiro passo visando avaliar o sistema de revestimento (MANGRICH et al., 2001). As condições experimentais seguiram, inicialmente, a metodologia descrita por Bortoletto-Santos e colaboradores, 2016. Nessa metodologia tem-se uma determinada massa de fertilizante imerso em um recipiente contendo o meio de estudo, como água ou ácido cítrico. Também, o ensaio é mantido sob agitação branda, a fim de garantir que o teor do analito medido no meio líquido seja homogêneo e corresponda à difusão do composto analisado para o meio, e não a liberação devido à ação mecânica do agitador. O sistema de liberação é ilustrado na Figura 17.

Figura 17. Sistema de liberação em meio aquoso, nesse caso em água, utilizando um béquer como meio protetor dos materiais estudados.

Fonte: PLOTEGHER, F. Estudo da cominuição na solubilidade da rocha fosfática Bayóvar. 2014. 86f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

Os recipientes foram vedados com filme plástico para minimizar as perdas do solvente por evaporação, e alíquotas de 500 μL foram recolhidas, periodicamente, a cada 24 horas até o décimo dia, 48 horas até ao vigésimo dia, e a cada cinco dias após o vigésimo dia. A determinação da concentração da espécie analítica liberada foi analisada por meio de Espectrometria UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu-1601PC), utilizando as metodologias adaptadas de Pereira et al. (2012) para a ureia e Plotegher e Ribeiro (2016) para o fósforo. As metodologias e os reagentes utilizados, também, são descritos nos itens 3.4 e 3.5, respectivamente.

Para efeitos de comparação, ensaios com materiais puros (sem revestimento) também foram efetuados, como uma experiência de controle. Deve-se ressaltar que os ensaios e suas medições foram simultâneos e sob as mesmas condições laboratoriais, de modo a garantir equiparidade.

3.4. Determinação da concentração de ureia

A determinação da concentração de ureia liberada foi analisada por meio de Espectrometria UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu-1601PC), utilizando a metodologia proposta por With et al., 1961, e modificada por Pereira et al., 2012. A metodologia consiste na preparação do reagente de Ehrlich (5,0 g de 4-4' dimetilbenzaldeído + 20 mL de ácido clorídrico PA, completando o volume para 100 mL – reagentes Sigma-Aldrich) e na solução de 10% ácido tricloroacético (Sigma-Aldrich). Em seguida, a amostra (500 µL) é misturada com 2,5 mL da solução 10% de ácido tricloroacético e 500 µL do reagente de Ehrlich, sendo a absorbância medida a partir do Espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu-1601PC) em 435 nm.

3.5. Determinação da concentração de fósforo

A determinação de fósforo foi baseada na metodologia relatada por Plotegher e Ribeiro (2016) adaptada de Drummond e Maher (1995), a qual também é recomendada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para quantificação de fósforo em fertilizantes químicos. Para a determinação do teor de fósforo, alíquotas de 500 µL foram tomadas em diferentes tempos. A metodologia consistiu no preparo de um reagente misto (25 mL de uma solução 25% de ácido sulfúrico + 5,5 mL de uma solução 9,5% de molibdato de amônio + 0,6 mL de uma solução 3,25% de tartarato de antimônio e potássio) e de soluções de ácido ascórbico 7% e ácido cítrico 2,2%.

A complexação consistiu na mistura de 500 µL da amostra coletada com 40 µL da solução de ácido cítrico + 400 µL da solução de ácido ascórbico + 400 µL do reagente misto. Assim, a solução foi aquecida a 50°C por 10 minutos, permitindo determinar a concentração de fósforo a partir do Espectrofotômetro UV-VIS

(Shimadzu-1601PC) em 880 nm.

3.6. Ensaio de liberação no solo via incubação

Os ensaios de liberação no solo, proveniente dos fertilizantes fosfatados com ou sem revestimento polimérico, foram avaliadas em um Latossolo Vermelho, coletado na camada superficial (0 a 20 cm) de uma área com atividade agrícola no município de São Carlos - SP. As amostras de solo (com granulometria menor que 2 mm) apresentaram as seguintes características: 433 g kg⁻¹ (areia), 35 g kg⁻¹ (silte) e 532 g kg⁻¹ (argila), segundo análise de textura do solo, determinada pelo método de pipeta, proposto por Kilmer e Alexander, 1949; equivalência de umidade 200 g kg⁻¹ (EMBRAPA, 1997); pH (H₂O) 5,18, mensurado com um eletrodo de vidro; carbono orgânico 7,56 g kg⁻¹, determinado pelo método Walkley-Black (NELSON; SOMMERS, 1996); N total 1,15 g kg⁻¹, determinado pelo método Kjeldahl (BREMNER, 1996); capacidade de troca de cátions (CTC) 4,23 cmol_c kg⁻¹ e atividade de urease 7,12 mg-N kg⁻¹ h⁻¹ (TABATABAI; BREMNER, 1972).

Amostras de DAP, com ou sem revestimento polimérico, foram incubadas em 20 g de solo na proporção de solo:P (2000:1 g g⁻¹) em placas de Petri (5,5 cm de diâmetro). Após a incubação dos grânulos, a umidade do solo foi padronizada em 80% da capacidade de retenção de água, mantendo-se constante durante o experimento, bem como se adicionou água no sistema quando necessário.

As amostras em placas de Petri foram incubadas em estufa B.O.D. com temperatura controlada de 25°C durante 24, 72, 168, 336 e 662 horas. Após cada período de incubação, o residual dos grânulos aplicados foi removido, assim como o solo foi seco a 40°C. O teor de fósforo que permaneceu nos grânulos foi indiretamente estimado a partir do teor de N, que foi quantificado por análise elementar (Analisador Elementar CHNS/O 2400 Séries II - PerkinElmer).

O fósforo disponível no solo foi extraído pelo extrator Mehlich-1, usando a razão solo:extrator de 1:50 (g mL^{-1}), e, posteriormente, quantificado conforme metodologia descrita no Manual de Análise de Solo (Embrapa, 1997). O valor de P remanescente de cada amostra foi expresso como porcentagem relativa ao P aplicado como DAP. O perfil de recuperação do fósforo disponível no solo foi apresentado pelos valores médios e seus respectivos desvios padrões. As diferenças entre os tratamentos foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), do mesmo modo foram comparadas usando o teste de Fisher ($P < 0,05$).

3.7. Determinação da emissão de óxido nitroso (N_2O) em experimento de campo

O experimento em plantação de milho visando avaliar os efeitos da liberação de ureia (com e sem revestimento) sobre a absorção de nitrogênio no milho e a emissão de óxido nitroso foi desenvolvido no Beltsville Agricultural Research Center (BARC), um dos campus do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Department of Agriculture – USDA), em Beltsville, Maryland, Estados Unidos ($39^\circ 01' 54,4'' \text{ N}$, $76^\circ 56' 11,6'' \text{ O}$), no período de julho a dezembro de 2017.

O solo apresentou as seguintes características: $845,8 \text{ g kg}^{-1}$ de areia, $80,7 \text{ g kg}^{-1}$ de silte e $73,5 \text{ g kg}^{-1}$ de argila, de acordo com a análise de textura do solo pelo método da pipeta; teor de C orgânico de 14 g kg^{-1} , medido pelo método de perda por ignição; capacidade de troca catiônica (CTC) de $3,4 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ e pH 6,2 utilizando tampão SMP. O milho (*Zea mays* L.) foi plantado em 15 de julho de 2017 usando um plantador John Deere 7200 em 69.160 plantas ha^{-1} . Antes do plantio, o fertilizante potássico, com base nos resultados dos testes de solo, foi aplicado a uma taxa de $168 \text{ kg-K}_2\text{O ha}^{-1}$. Também, herbicidas como atrazina ($0,34 \text{ kg ha}^{-1}$), simazina ($1,22$

kg ha⁻¹), S-metolacoloro (1,42 kg ha⁻¹) e mesotriona (0,18 kg ha⁻¹) foram aplicados imediatamente antes do plantio.

O design experimental do ensaio de campo foi um delineamento randômico com quatro repetições e sete tratamentos: ureia (não revestida), ureia revestida com as quatro proporções de poliuretana (Tabela 1), um tratamento de controle não fertilizado (SC), e um tratamento com ureia (sem revestimento) aplicada 33 dias após o plantio de milho, quando o milho estava próximo do estágio V6 de crescimento. É importante ressaltar que o estágio de crescimento V6 do milho corresponde à fase em que se têm seis folhas com colar visível na planta, bem como começa a absorção rápida de nutrientes nesse estágio. Cada parcela era de 3 m x 3 m de tamanho, com milho plantado paralelamente ao eixo longo da parcela em fileiras espaçadas a 76 cm de distância.

Os fertilizantes foram aplicados, em 18 de julho de 2017, à mão em trincheiras (10 cm de largura x 2 cm de profundidade escavadas com enxadas) no solo paralelamente a, aproximadamente, 38 cm de cada uma das três fileiras de milho adjacentes em cada parcela, como apresentado na Figura 18. Os fertilizantes foram distribuídos, uniformemente, ao longo de todos os 3 m de trincheira. Os materiais foram imediatamente cobertos com o solo revolvido para minimizar qualquer potencial volatilização de amônia. As trincheiras, também, foram cavadas para o tratamento controle, mas nenhum material fertilizante foi aplicado. Cada tratamento de fertilizante foi distribuído aleatoriamente em uma parcela em cada réplica no campo, como apresentado na Figura 19. As taxas de aplicação de fertilizantes foram padrão para cada parcela (160 kg-N ha⁻¹). A quantidade de material aplicado para cada tipo de fertilizante foi calculada com base no teor total de nitrogênio de cada material (Tabela 2).

Figura 18. Fotografia da aplicação do material UPU6% no centro e nas extremidades do seu respectivo setor – bandeiras azuis indicam a linha que o milho está plantado e as bandeiras laranjas indicam a delimitação da área do experimento.

Tabela 2. Teor total de nitrogênio dos grânulos de ureia revestidos e não revestidos.

Tratamento	Teor de N (%)
Ureia	47,4 ± 0,2
UPU 2%	46,8 ± 0,2
UPU 4%	45,9 ± 0,2
UPU 6%	45,1 ± 0,3
UPU 8%	44,6 ± 0,3

Figura 19. Esquema de distribuição dos materiais na área de plantio.

<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div> <div><----- 3m -----></div>							
	<-3m->						
	borda						
Rep 1	V6 (101 - CS655)	UPU9% (102 - CS655)	Ureia (103 - CS655)	SC (104 - CWS655)	UPU2% (105 - CWS655)	UPU4% (106 - CWS655)	UPU6% (107 - CWS655)
Rep2	UPU9% (201 - CS655)	SC (202 - CS655)	V6 (203 - CS655)	UPU4% (204 - CWS655)	UPU6% (205 - CWS655)	Ureia (206 - CWS655)	UPU2% (207 - CWS655)
Rep3	UPU2% (301 - CS655)	SC (302 - CS655)	UPU4% (303 - CS655)	Ureia (304 - CWS655)	V6 (305 - CWS655)	UPU9% (306 - CWS655)	UPU6% (307 - CWS655)
Rep4	SC (F29401 - CS655)	Ureia (402 - CS655)	V6 (403 - CS655)	UPU2% (404 - CWS655)	UPU6% (405 - CWS655)	UPU9% (406 - CWS655)	UPU4% (407 - CWS655)
	borda						
<div><----- 21m -----></div>							

O experimento seguiu a metodologia descrita por Parkin e Venterea (2010), segundo a qual, em cada parcela foi instalada uma câmara de alumínio no solo. Essa câmara possibilitava coletar amostragens de gás proveniente do solo, permitindo quantificar o teor de óxido nitroso emitido. Ao todo foram instaladas 28 câmaras (dimensão interna 0,640 m x 0,328 m, 0,210 m² cada) no solo a cerca de um metro do final da parcela e entre as duas linhas do meio do milho. As câmaras foram marteladas no solo até uma profundidade de cerca de 10 cm em 18 de julho de 2017. Também, cada câmara incluiu uma calha ao longo do seu perímetro exterior, de modo que no momento da amostragem, as calhas estavam cheias de água. A água formava uma vedação estanque ao gás durante a amostragem. Também, cada câmara incluía uma tampa de aço inoxidável equipada com uma entrada de amostragem (com septo) e um respiradouro. É importante destacar que antes de se colocar as tampas nas câmaras, registrava-se a temperatura do ar na superfície do solo com o auxílio de um termômetro colocado dentro da câmara.

As amostras de gás foram tomadas por meio da porta de amostragem usando uma seringa de 10 mL equipada com uma agulha de 22 g. As amostras foram injetadas em frascos pré-marcados de 12 mL (Labco Exetainer, Lampeter, UK), previamente lavados com 99,9% de N₂, como apresentado na Figura 20. As amostras de gás foram retiradas de cada câmara a 0, 7, 14 e 21 minutos. As tampas foram removidas imediatamente após a amostragem e a temperatura interna do ar da câmara foi registrada usando o termômetro previamente colocado. As amostras de gás foram retiradas após cada evento de precipitação (de aproximadamente 10 mm ou mais), durante três dias consecutivos. As amostras geralmente foram tomadas entre as 9 e 11 horas da manhã, quando a temperatura do solo e do ar estão perto dos valores diários médios (ALVES et al., 2012).

Figura 20. Fotografia da câmara usada no experimento de emissão de N_2O , bem como os materiais empregados na amostragem de gás (1 – cronômetro, 2 – seringa, 3 – frascos para coleta, e 4 – termômetro).

A concentração de N_2O em cada amostra de gás coletada foi determinada por cromatografia gasosa (cromatógrafo a gás VARIAN 450, equipado com detector de captura de elétrons - temperatura $300^{\circ}C$), com injetor do tipo split/splitless (temperatura $120^{\circ}C$) e coluna capilar de sílica fundida Fused Poropak QS. Para a determinação da quantidade de N_2O emitida em cada tratamento, foram injetados 5 mL da amostra coletada no equipamento por um amostrador automático (Combi PAL System). Também, utilizou-se N_2 como gás de arraste e CH_4/Ar como gás auxiliar, ambos com vazão de 30 mL min^{-1} .

As concentrações de N_2O nos frascos foram convertidas em concentrações de N_2O no headspace da câmara usando curvas padrão e a lei de gás ideal, corrigida para a temperatura média na câmara no tempo de amostragem (temperatura antes e após a amostragem). Os volumes das câmaras foram calculados utilizando a média de dez valores medidos da altura acima da superfície do solo para cada câmara.

A regressão linear da concentração de N_2O ao longo do tempo foi utilizada para calcular a taxa de emissão de cada câmara para cada dia de amostragem. Além disso, a interpolação linear entre os valores de emissões de N_2O nos dias de amostragem subsequentes foi utilizada para calcular as emissões de N_2O nas datas em que as amostras não foram coletadas. As emissões diárias (medidas e interpoladas) foram somadas para o período de amostragem de 106 dias.

Também, é importante destacar que, no início do experimento, foram instalados os sensores CS655 (Campbell Scientific) para monitorar a umidade do solo. O conteúdo volumétrico de água no solo ($m^3_{H_2O} m^{-3}_{soil}$) foi medido em um metro de cada câmara de amostragem de gás para a profundidade de 0-12 cm, usando sensores Campbell Scientific CS655 (Campbell Scientific, Inc., Logan, UT) instalados verticalmente no solo. O CS655 é um sensor *quasi*-TDR que gera e transmite um pulso eletromagnético ao longo de duas hastes de aço inoxidável de 12 cm de comprimento (guias de onda) no solo. O tempo necessário para a onda retornar ao oscilador da sonda se correlaciona com a permissividade dielétrica do meio circundante. A permissividade é calculada a partir do tempo de viagem e inserida na equação de Topp para calcular o conteúdo de água volumétrica (TOPP; DAVIS; ANNAN, 1980; CAMPBELL, 2015). Os dados foram coletados usando um registrador de dados Campbell Scientific CR1000. As medições dos sensores foram feitas a cada cinco minutos e a média a cada dez minutos, para fornecer informações detalhadas sobre as mudanças no conteúdo de água no solo. Os dados de umidade do solo foram usados para ajudar a interpretar as emissões de N_2O no solo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da atuação de filmes poliméricos na liberação de fertilizantes fosfatados

Anteriormente foram avaliados os efeitos de poliuretanas (PU) como filme de revestimento na liberação de ureia, através da síntese e formação do polímero a partir de óleos de soja e mamona, provenientes de duas fontes vegetais renováveis (SANTOS, 2015). Naquela oportunidade, notou-se que o polímero à base de óleo de mamona apresentou melhores resultados de interação/adesividade com a superfície dos grânulos de ureia, igualmente se obteve melhor performance em seu revestimento, mesmo quando aplicado camadas de revestimento menos espessas. O uso de revestimento PU pôde controlar, de maneira satisfatória, a liberação de um fertilizante nitrogenado, nesse caso ureia, resultando em liberação prolongada acima de 40 dias em água.

Em contrapartida, a cinética de liberação de nutrientes no solo ainda necessita ser explorada. Também, seria importante desenvolver estudos comparativos de liberação, tanto na água, como no solo. O uso desse sistema polimérico foi apenas estudado para a ureia, uma fonte de nitrogênio, sendo necessário investigar como o uso de PU atuaria na superfície de grânulos de outras fontes de nutrientes. Assim, optou-se por avaliar o comportamento difusional de nutrientes a partir de grânulos de diamônio fosfato (DAP) revestidos com poliuretana derivada de mamona, bem como avaliar o controle na liberação de fósforo (P), como uma estratégia para disponibilizar o nutriente por maiores tempos.

No entanto, o uso de revestimentos para a liberação controlada de fertilizantes fosfatados não apresenta o mesmo foco que os nitrogenados. Isso porque o processo de perda associados a cada um dos tipos desses fertilizantes é

diferente. Dessa forma, quando se deseja atuar com fertilizantes fosfatados, como é o caso do DAP, tem-se como foco investigar o efeito do controle na liberação, da mesma maneira que a redução do processo de imobilização de fósforo (P) no solo.

Além disso, surge um novo desafio em revestir esse tipo de fertilizante, que é o fato dos grânulos comerciais não serem regulares, como na ureia. Então, ainda nesse tópico, pretendeu-se caracterizar e avaliar o recobrimento de DAP com PU, bem como estudar o efeito na liberação do nutriente. É importante enfatizar que na ureia tem-se o enfoque na função de reter a solubilização do fertilizante, enquanto no DAP o foco é retardar a liberação e minimizar a imobilização do P, principalmente, pelos óxidos de alumínio e ferro presentes nos solos, a exemplo daqueles encontrados em regiões tropicais (RAIJ, 1991; NOVAIS; SMYTH, 1999; GYANESHWAR et al., 2002; NOVAIS et al., 2007).

Assim, explorou-se, nesse primeiro tópico, a caracterização dos principais sítios ativos para a reação de policondensação, bem como a formação da poliuretana a partir de uma fonte vegetal – óleo de mamona – como fonte de hidroxilas (poliól). A caracterização inicial foi feita a partir da Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), apresentada na Figura 21. Analisando o espectro obtido pode-se notar a presença dos principais sítios reacionais presentes no óleo de mamona e no MDI, grupamentos hidroxila (OH) e isocianato (NCO), respectivamente, tal como a formação da ligação uretana no filme de poliuretana (PU).

Nos espectros de FTIR, também, podem-se destacar duas regiões que são diretamente associadas à reação de polimerização, sendo a primeira em 3430 cm^{-1} , associada ao grupamento OH do óleo de mamona e a segunda em 2260 cm^{-1} , que corresponde ao grupamento NCO do MDI. É importante destacar que essas bandas

estão diretamente correlacionadas à formação da ligação uretana do polímero, uma vez que a ausência de ambas pode ser associada à reação dos grupamentos NCO (proveniente do MDI) com os grupos OH do óleo. A formação da ligação uretana, também, pode ser observada pelo surgimento da banda referente à ligação N-H, em 3334 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação N-H amínico (STALEY, 1979; BORTOLETTO-SANTOS et al., 2016).

Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos reagentes precursores para a formação do polímero e da poliuretana formada.

A formação da PU, também, foi analisada a partir da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C de estado sólido de alta resolução, apresentada na Figura 22. O espectro de RMN revela a presença de 5 picos (ou grupo de picos) que são atribuídos a: 1) grupo carboxila a 173 ppm; 2) C aromático ligado ao N (originado a partir de MDI), a 155 ppm; 3) C aromático derivado de MDI, de 140 a 110 ppm; 4) C dos ácidos graxos esterificados com MDI, a 75 ppm e 5) os

grupos CH_2 e CH_3 dos ácidos graxos, de 37 a 15 ppm (PATEL; PATEL, 2015; FIDALGO et al., 2013).

Deve-se ressaltar que o pico 2 (C aromático ligado ao N), derivado do MDI, foi utilizado para normalizar a amplitude dos espectros. E, também, a partir do espectro RMN obtido, nota-se uma intensidade significativa no pico 4, indicando uma elevada conversão de PU.

Figura 22. Espectros de RMN de ^{13}C de estado sólido de alta resolução do polímero formado.

A Figura 23 mostra o pico de difração de raios X (DRX) do polímero formado. O resultado obtido a partir do DRX indica que o polímero apresenta estrutura amorfa com reflexão $2\theta = 20,22^\circ$. Também, nota-se um pico amplo em torno de 20° , característico do MDI utilizado na síntese do polímero, enfatizando a característica de um segmento de cadeia que apresenta estrutura semicristalina (NAYAK et al., 2009). De acordo com Ali, Yusoh e Hasany, 2014, esse fato está relacionado à existência de uma estrutura regular ordenada de curto alcance, do ponto de vista

morfológico, que é caracterizada por segmentos rígidos, conhecido por "hard", e por segmentos flexíveis, chamados de "soft", como apresentado na Figura 24. Essa estrutura decorre da formação do polímero por policondensação uretana envolvendo, cadeias alifáticas tipo C₁₈ do óleo de mamona, usado aqui como agente extensor, em contraposição com segmentos rígidos característicos do poliisocianato.

Figura 23. Difratoograma de raios X da PU empregada para revestimento de DAP.

Figura 24. Representação da periodicidade e espaçamento dos segmentos tipo "hard" e do tipo "soft" que se alternam na estrutura da PU.

Essa estrutura tem uma organização molecular típica envolvendo aproximações intermoleculares que podem caracterizar diferentes estruturas amorfas com grau de cristalinidade que coexiste com a estrutura desordenada da fase amorfa da matriz de poliuretana, típica de termorrígidos emaranhados como apresentado no valor do plano de reflexão (d) de 4,392 Å. É importante notar que o revestimento apresentou baixo perfil de cristalinidade (YANG et al., 2003).

Em sequência, ainda no escopo da caracterização do polímero formado avaliou-se sua estabilidade térmica e seu comportamento térmico usando termogravimetria (TG e DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), cujas curvas são apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Nas curvas TG e DTG, apresentadas na Figura 25, observa-se a ocorrência de três processos de perda de massa. O primeiro ocorre entre 250°C e 320°C, que corresponde à degradação da poliuretana em isocianato e álcool, seguida de uma segunda perda, em 451°C, com formação de amina primária, CO₂ e olefina, como relatado por MEERA et al., 2014. E, por fim, tem-se o último processo de perda associado à formação de amina secundária e CO₂, à 529°C (MEERA et al., 2014). Esses processos são responsáveis por cerca de 30%, 30% e 40%, respectivamente, da perda de massa.

Figura 25. Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a poliuretana empregada como revestimento.

Os resultados obtidos a partir da curva DSC, Figura 26, mostram um pico característico a -28°C para o óleo de mamona, que, também, está presente (a $-18,8^{\circ}\text{C}$) no polímero. Esses picos podem indicar um possível residual de óleo (não polimerizado), o que pode ser devido a possíveis efeitos de impedimento por efeitos estereoquímicos, durante as reações de formação do polímero.

A PU formada apresentou uma inflexão em 66°C , além de não apresentar uma temperatura típica de transição de fase “ vítrea”, possivelmente. Isso indica que a reticulação no polímero é, provavelmente, elevada (XU et al., 2016; CORREIA; BORDADO, 2006). Dessa forma, espera-se uma alta atração intercadeias proveniente do óleo, levando a um material com menor grau de cristalinidade (amorfo), como mencionado nos resultados de DRX (Figura 23).

Figure 26. Curva DSC para a poliuretana empregada como revestimento.

Após a caracterização do polímero, avaliou-se a morfologia e o perfil de recobrimento entre o DAP e a PU. Para isso foi tomada a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da interface entre o fertilizante (DAP) e o polímero (PU), como apresentado na Figura 27. A partir da imagem de MEV, é possível notar a formação de um filme uniforme e bem estruturado de poliuretana sobre o grânulo, e com espessura de, aproximadamente, 50 μm . É importante notar a diferença entre as superfícies dos materiais, uma vez que o DAP apresenta uma estrutura cristalina e bastante rugosa, enquanto o revestimento apresenta uma superfície mais homogênea. Também, observa-se que houve o recobrimento do grânulo pelo revestimento, o que reflete em melhor acomodação, permitindo, consequentemente, obter recobrimentos com melhor adesão e flexibilidade.

Figura 27. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção contendo a interface entre DAP e o revestimento de poliuretana.

A Figura 28 mostra as curvas de liberação do DAP em água para diferentes teores de revestimento. A partir dessas curvas, é possível notar que a variação na porcentagem de revestimento é diretamente proporcional à taxa de liberação no meio. Entretanto, nota-se que materiais com revestimento de 1,5% (DAP 1,5%) apresentaram taxa de liberação semelhante ao grânulo não revestido (DAP), evidenciando que, nessas condições, de baixa quantidade de poliuretana aplicada e menor espessura, juntamente com a irregularidade dos grânulos de DAP comerciais, têm-se falhas devido a aglomerações do filme protetivo, que ocasionam o mau desempenho do revestimento, como visto na Figura 29.

Figura 28. Perfis de liberação do DAP, em água, para os grânulos sem revestimento (DAP) e revestidos com diferentes proporções de poliuretana e seus respectivos desvios padrões.

Figura 29. Imagem de MEV da interface do DAP revestido com 1,5% de polímero (DAP 1,5%).

Por outro lado, materiais com teores acima, como DAP 3,0% e DAP 4,5% apresentaram a capacidade de retardar a liberação de fósforo, atingindo 80% de fósforo liberado em 50 e 75 horas, respectivamente. Também, o perfil de liberação para os materiais intermediários (DAP 6,0% e DAP 7,5%) foram similares. No entanto, a condição com maior teor de polímero aplicado (DAP 9,0%) apresentou alta retenção na liberação, de modo a liberar 70% de P em 500 horas, evidenciando que a retenção é diretamente proporcional à porcentagem de revestimento utilizado.

Como mencionado, a espessura do revestimento desempenha papel importante na homogeneidade do filme protetivo, tornando-se ainda mais relevante no caso de filmes mais finos, como DAP 1,5%. Para os demais materiais (DAP 3,0% a DAP 9,0%), notou-se, a partir da Figura 28, uma liberação contínua, após o tempo de retardo inicial, cujo comportamento de liberação para cada um dos fertilizantes pôde ser interpretado a partir de uma modelagem adaptada do modelo proposto por Ritger-Peppas (RITGER; PEPPAS, 1987; BORTOLETTO-SANTOS et al., 2016). Nesse modelo, a liberação em água está relacionada à Equação (1), na qual M_t / M_∞ é a proporção total liberada, k é a constante de difusão, t_0 é o tempo de retenção e n é a ordem de liberação.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k (t - t_0)^n \quad (\text{Eq. 1})$$

Assim, para valores de n entre 0,5 e 1 ($0,5 < n < 1$), tem-se uma liberação Fickiana, ou seja, processo caracterizado por difusão típica através do revestimento. Para valores superiores a 1 ($n > 1$), assume-se que a liberação sofre forte influência do revestimento, sendo altamente retida e que, gradualmente, permite a difusão (acelerando o processo) a partir da abertura de poros/canais ou da degradação da estrutura. Os parâmetros cinéticos para a liberação do fósforo seguindo o modelo de Ritger-Peppas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a liberação de fósforo de acordo com o modelo proposto por Ritger-Peppas.

Tratamento	$k \text{ (h}^{-1}) \times 10^{-3}$	n	$t_0 \text{ (horas)}$
DAP	50,9	$0,98 \pm 0,01$	0
DAP 1,5%	34,7	$0,96 \pm 0,09$	0
DAP 3,0%	0,36	$2,2 \pm 0,1$	2
DAP 4,5%	0,39	$1,90 \pm 0,05$	3
DAP 6,0%	0,07	$1,8 \pm 0,2$	5
DAP 7,5%	0,07	$1,8 \pm 0,1$	5
DAP 9,0%	0,005	$1,88 \pm 0,06$	24

Os valores de n próximos de 1 para o DAP sem revestimento (DAP) e revestido com 1,5% (DAP 1,5%) indicam que esses tratamentos são tipicamente solubilizados e difundidos no meio. Isso, também, sugere que o DAP 1,5% apresenta na superfície dos grânulos áreas sem revestimento, em que a dissolução ocorre sem qualquer barreira. Os valores semelhantes de n para os demais materiais revestidos (próximo de 2) sugerem que o revestimento foi completo nos grânulos, impondo uma barreira de difusão contínua para a dissolução do fosfato. Vale ressaltar que esses materiais diferem, principalmente, em valores de k , indicando que a velocidade do processo de liberação é governada pela espessura do revestimento, e em t_0 , o que pode ser interpretado como o tempo necessário para o revestimento atingir a sua saturação com a água criando caminhos difusionais, o que corresponde a um limiar de início de liberação da substância nutriente. Esses resultados, também, mostram que os fertilizantes revestidos com PU estão mudando sua estrutura durante a liberação, provavelmente pela interação com a água permitindo a abertura de poros e/ou formação de espaços vazios.

Igualmente, os valores similares de n e k para o DAP 6,0% e DAP 7,5% indicam que a difusão está ocorrendo continuamente através do revestimento,

enquanto para o DAP 9,0% observa-se uma significativa variação quando comparado aos valores de k , indicando que o revestimento está mudando sua estrutura durante a liberação. Também, resultados semelhantes foram observados para grânulos revestidos de ureia, mostrando que a interação química do revestimento de PU com a água é quase a mesma, como relatado por Santos (2015) e Bortoletto-Santos et al. (2016).

Ainda nessa etapa de avaliar a atuação do filme de poliuretano à base de óleo vegetal em um fertilizante fosfatado, conduziu-se um experimento de incubação no solo, buscando, do mesmo modo, complementar o ensaio de liberação em água. O ensaio de liberação em solo permitiu avaliar a eficácia do revestimento de PU para controlar a liberação de fósforo a partir de grânulos de DAP. A Tabela 4 e a Figura 30 mostram o teor de P remanescente nos grânulos de DAP após os diferentes tempos de incubação.

Tabela 4. Porcentagem de fósforo remanescente nos grânulos de DAP (sem revestimento e revestidos com poliuretano em diferentes proporções) após diferentes períodos de incubação no solo.

Tratamento	P remanescente (%) após período de incubação no solo (horas)			
	0	24	168	672
DAP	100	1,61 ^{e*}	1,36 ^c	0,84 ^b
DAP 1,5%	100	4,13 ^e	2,02 ^c	1,21 ^b
DAP 3,0%	100	11,3 ^d	2,79 ^c	1,50 ^b
DAP 4,5%	100	81,9 ^{bc}	33,8 ^b	2,84 ^b
DAP 6,0%	100	79,7 ^c	36,6 ^b	2,91 ^b
DAP 7,5%	100	86,9 ^b	29,4 ^b	2,98 ^b
DAP 9,0%	100	99,3 ^a	94,5 ^a	6,02 ^a

* Valores médios seguidos pela mesma letra na coluna não diferem significativamente (teste de Tukey, $P < 0,05$).

Figura 30. Porcentagem de fósforo remanescente nos grânulos após diferentes períodos de incubação no solo.

Os resultados indicaram que os tratamentos poderiam ser classificados em três grupos:

- O primeiro grupo caracteriza os materiais de liberação rápida, apresentando liberação total de P nas primeiras 24 horas após a incorporação do fertilizante no solo. Esse primeiro grupo inclui o DAP sem revestimento, bem como os grânulos revestidos com 1,5 e 3,0% de polímero (Tabela 4);
- O segundo grupo apresenta os fertilizantes de liberação lenta, que mostraram liberação de cerca de 60% durante o período entre 168 e 672 horas, incluindo os fertilizantes DAP 4,5%, DAP 6,0% e DAP 7,5%;
- O terceiro grupo se refere aos materiais de liberação estendida, apresentando o DAP 9,0%, que mostrou alta retenção no início da liberação, com apenas 6,0% de P liberado nas primeiras 168 horas. Esses resultados são coerentes

com os observados a partir da liberação de P em água (Figura 28), refletindo uma correlação positiva entre os ensaios de liberação feitos em água e em solo via incubação. Também, assim como observado pelo ensaio de liberação por imersão em água (Figura 28), nota-se o mau desempenho de retenção do filme polimérico para a liberação do fertilizante DAP 1,5%, atribuindo esse fenômeno à presença de imperfeições (e/ou rachaduras) no revestimento, mostrando que, nessas condições, ou seja, baixa quantidade de polímero, a barreira polimérica não exibe o efeito desejado.

A Tabela 5 mostra os valores médios de P disponíveis no solo durante o período de incubação. A concentração de fósforo no solo refletiu o perfil de liberação dos materiais preparados, bem como os tratamentos puderam ser agrupados da mesma forma que os dados mostrados na Figura 30. Para o DAP não revestido e os grânulos revestidos DAP 1,5% e DAP 3,0%, a concentração máxima de fósforo disponível no solo foi atingida em 168 horas, com valores superiores a 100 mg-P kg⁻¹. No entanto, essa concentração diminuiu com o decorrer do experimento, atingindo cerca de 70 mg-P kg⁻¹, com reduções entre 34,0 e 43,3 mg-P kg⁻¹. Isso pode ser atribuído ao alto potencial de adsorção de P proveniente dos óxidos presentes no solo usado, indicado pelo seu baixo pH (5,18), alto potencial de acidez (2,6 cmol_c kg⁻¹), baixo teor de P disponível (0,7 mg kg⁻¹) e baixo valor de P remanescente (2,1 mg L⁻¹) (NOVAIS; MELLO, 2007).

Tabela 5. Fósforo recuperado como fósforo disponível no solo após diferentes tempos de incubação e alteração no teor de P entre a disponibilidade máxima e o teor em 672 horas (Δ).

Tratamento	P recuperado (mg kg ⁻¹) após período de incubação					Δ mg kg ⁻¹
	24	72	168	336	672	
DAP	75,1 ^{d*}	86,1 ^c	117,6^{e†}	98,8 ^d	74,2 ^b	43,3 ^{c¶}
DAP 1,5%	53,4 ^c	80,8 ^c	107,5^{de}	98,0 ^d	73,5 ^b	34,0 ^{bc}
DAP 3,0%	53,8 ^c	79,7 ^c	102,6^{de}	87,2 ^b	64,2 ^c	38,4 ^c
DAP 4,5%	5,0 ^b	37,3 ^b	60,4 ^{cd}	99,5^d	85,7 ^a	13,8 ^a
DAP 6,0%	3,7 ^b	1,7 ^a	53,5 ^c	96,2^{cd}	73,7 ^b	22,5 ^{ab}
DAP 7,5%	4,0 ^b	0,7 ^a	25,3 ^b	89,3^{bc}	66,0 ^{bc}	23,3 ^{ab}
DAP 9,0%	0,0 ^a	2,4 ^a	2,0 ^a	49,7 ^a	95,0 ^a	-

* Valores médios seguidos pela mesma letra na coluna não diferem significativamente (teste de Fisher, $P < 0,05$).

† Números em negrito representam o teor máximo de fósforo disponível no solo para cada tratamento.

¶ Variação no teor de fósforo entre a disponibilidade máxima e o teor em 672 horas.

A partir da Tabela 5, também, é possível notar o aumento da concentração de P disponível no solo após 72 horas para o DAP 4,5% e 168 horas para os fertilizantes DAP 6,0% e DAP 7,5%. Esses materiais atingem concentração máxima em 336 horas, sendo reflexo da liberação mais lenta. No entanto, foram observadas diminuições menores de fósforo disponível para esses fertilizantes, quando comparadas às observadas para o DAP, DAP 1,5% e DAP 3,0%, com reduções entre 13,8 e 23,3 mg-P kg⁻¹. A menor adsorção de fósforo associada a esses tratamentos poderia ser explicada pelo menor tempo de contato do P com o solo, como resultado da liberação lenta dos grânulos.

Em contraste, no caso do DAP 9,0% (maior espessura de revestimento), a concentração de P disponível no solo começou a aumentar após 168 horas e continuou aumentando até o final do período de incubação (672 horas), com

concentração máxima de P disponível de 95 mg-P kg⁻¹. Esse último processo pode ser atribuído à liberação prolongada de P que proporcionou maiores níveis de P por períodos mais longos após a fertilização do solo.

Em resumo, os resultados mostraram que o revestimento do DAP com PU à base de óleo de mamona apresentou um significativo "controle/retardo" na liberação de fósforo, ajudando no controle da "retenção/imobilização" do mesmo pelo solo. Os resultados sugerem que esse efeito foi influenciado pela espessura do revestimento, pois o uso de revestimentos finos resultou em baixa qualidade superficial, como resultado da irregularidade dos grânulos e a formação de trincas no revestimento, causando liberação comparativamente menos lenta de fósforo. Os resultados sugeriram, também, que revestimentos mais espessos são mais homogêneos e proporcionam controle satisfatório da liberação de P, levando à maior disponibilidade de P no solo por períodos mais longos.

4.1.1. O uso de zeínas na liberação de fertilizante fosfatado

O uso de poliuretanas mostrou-se altamente eficiente, quanto ao controle de liberação de fertilizantes. No entanto, o processo de polimerização envolve mais que um reagente. Assim, buscou-se avaliar um biopolímero capaz de deposição direta, sem a necessidade de outras etapas reacionais, para fins de comparação entre seus desempenhos. Entre os possíveis materiais, optou-se pelas zeínas, por sua baixa higroscopicidade e capacidade filmogênica, propriedades essas similares às observadas nos revestimentos de PU. Assim, investigou-se o efeito das zeínas como barreira para a liberação de fósforo, proveniente do MAP. A Tabela 6 apresenta as nomenclaturas dos fertilizantes MAP revestidos com as zeínas.

Tabela 6. Formulação e nomenclatura dos fertilizantes MAP revestidos com diferentes teores de zeínas.

Formulação	Nomenclatura
MAP sem revestimento	MAP
MAP + Zeínas 2,5%	MAPZ 2,5%
MAP + Zeínas 5,0%	MAPZ 5,0%
MAP + Zeínas 7,5%	MAPZ 7,5%
MAP + Zeínas 10,0%	MAPZ 10,0%

No mesmo contexto dos sistemas uretânicos, foram feitas, inicialmente, as caracterizações do biomaterial. De acordo com o espectro de FTIR da Figura 31, destacam-se três regiões que estão ligadas às bandas I, II e III de amida das zeínas, bem como essas bandas são as mais intensas para esse material. A primeira região encontra-se na faixa de 1643 cm^{-1} , na qual se observa o estiramento da ligação C=O dos grupos peptídicos em conjunto com contribuições do estiramento C-N, enquanto a segunda região se refere à banda II de amida, na faixa de 1537 cm^{-1} , caracterizada pelas deformações no plano da ligação N-H dos grupos peptídicos (LAEMMLI, 1970). Já a terceira região está associada à banda III de amida e aos grupos peptídicos presentes nas zeínas, assim como correspondem a diferentes conformações devido à decomposição desses grupos em um conjunto de estruturas secundárias, na região de 1242 cm^{-1} .

Figura 31. Espectro vibracional, na região do infravermelho, das zeínas usadas na formação do biopolímero.

Também, a partir da Figura 31, observa-se uma banda em $3288,5 \text{ cm}^{-1}$ característica de estiramento da ligação N-H, bem como um conjunto de bandas na faixa de 3100 a 2800 cm^{-1} que estão associadas às vibrações C-H de grupos funcionais CH_3 e CH_2 , provenientes de ácidos graxos e/ou cadeias laterais de alguns aminoácidos.

É importante ressaltar que as bandas de amina das proteínas correspondem, geralmente, a sobreposições de diversas bandas componentes de diferentes estruturas secundárias de proteínas como as hélices- α e folhas- β , por exemplo (DUODU, 2001).

O comportamento de degradação térmica do revestimento e sua estabilidade térmica foram avaliados pelas curvas TG e DTG, apresentadas na Figura 32, a partir das quais nota-se que as zeínas apresentam três eventos de perda de massa, o qual a curva DSC sugere que o terceiro evento se divide em duas etapas sobrepostas. O segundo evento é responsável pela maior perda de massa,

aproximadamente 60%. O primeiro evento de perda está associado à perda de etanol adsorvido no material (54°C), enquanto os demais eventos de perda são causados pela degradação da estrutura das proteínas (322°C, 506°C e 563°C), com, aproximadamente, 60, 20 e 10%, respectivamente (ROSA et al., 2015).

Figura 32. Curva TG e DTG das zeínas empregadas como revestimento.

A Figura 33, curva DSC, mostra um pico em 89,6°C que é atribuído à perda de etanol, visualizado na curva TG (Figura 32). Também, pode-se destacar a presença da Tg em 159,7°C, como apresentado na Figura 33 (ALI et al., 2014).

Figura 33. Curva DSC do filme de zeínas.

A Figura 34 mostra os picos de difração de raios X do filme de zeínas, destacando-se duas regiões com reflexão em $2\theta = 9,6^\circ$ e $19,6^\circ$. De acordo com Liu et al., 2016, o menor valor de reflexão é característico da estrutura α -hélice das zeínas ($2\theta = 9,6^\circ$), enquanto o maior ângulo de difração ($2\theta = 19,6^\circ$) está relacionado ao espaçamento entre as hélices, isto é, à aproximação das hélices vizinhas, cujos valores de espaçamento (d) são 9,2 e 4,5 Å, respectivamente (CHEN; SUBIRADE, 2009; HAN et al., 2014; LI; YAO, 2012).

Figura 34. DRX do biopolímero usado como revestimento.

Para as análises morfológicas do grânulo com o material de revestimento, foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como apresentadas nas Figuras 35 e 36. A preparação do grânulo para posterior ruptura seguiu a mesma metodologia de imersão em N_2 líquido, descrita no item 4.1. do tópico Resultados e Discussões.

A partir das imagens de MEV é possível notar a formação de um filme uniforme, com espessura de aproximadamente 50 μm , sobre o grânulo, cuja fratura indica a região de interface entre o filme e o grânulo de MAP. Nesse caso, não se

considera que essa fratura esteja presente no material recoberto, mas que seja uma espécie de descolamento, originado durante o processo de preparo das amostras, pois ao inserir os grânulos revestidos em nitrogênio líquido, ocorre a retração dos materiais. Como essa retração apresenta comportamento distinto para o MAP e o biopolímero, ocorre o rompimento da linha adesiva do revestimento.

Figura 35. Micrografia da secção contendo a interface entre MAP e zeínas.

Figura 36. Micrografia da secção contendo a interface entre o fertilizante e o revestimento de zeínas com aumento de 2000x.

Os resultados de liberação em água, Figura 37a, mostram que a variação no teor de revestimento tem correlação direta com o perfil de liberação. Deve-se, também, notar que, para todos os materiais, a quantidade de fósforo liberado foi acima de 80% do valor total revestido, e o comportamento somente estabilizou acima de 50 horas em todos os casos, caracterizando um comportamento de liberação controlada.

Também, observa-se que materiais contendo baixos teores de zeínas (2,5%) apresentam leve retardo na liberação do fertilizante, atingindo dissolução de 70-80% acima de 60 horas. Enquanto o fertilizante sem revestimento atingiu, aproximadamente, 85% de fósforo liberado em 2,5 horas. Assim, as zeínas possuem capacidade significativa de retardar a liberação de fósforo.

Figura 37. Curvas médias de liberação de fósforo do MAP revestido com diferentes teores de zeínas em (a) água e (b) meio ácido.

A partir da Figura 37a, nota-se que o perfil de liberação para revestimentos mais espessos que 7,5% apresentaram leve retardo nas primeiras 60 horas, liberando cerca de 65% do nutriente. No entanto, o efeito da barreira física torna-se significativo, permitindo atingir liberação total em 500 horas.

Complementando os testes de liberação de imersão, determinou-se a liberação do fertilizante em ácido cítrico (2% m/v), a fim de mimetizar os ácidos orgânicos presentes no solo (MANGRICH et al., 2001). Os resultados das curvas de liberação em ácido cítrico, Figura 37b, mostraram que a acidificação do meio acelera a liberação do fertilizante, quando revestido com teores de zeínas menores que 5%. Esse fato pode ser evidenciado tomando a liberação de 70% de fósforo, como exemplo, em que os materiais com baixo teor de biopolímero atingiram essa liberação em 50 horas (proporções de 2,5 e 5,0%) em água (Figura 37a). Já na Figura 37b, que apresenta os perfis de liberação em meio ácido, o mesmo conteúdo de fósforo liberado, para ambos os materiais, não atingiu 24 horas.

No entanto, a acidificação do meio não interfere significativamente em revestimentos com maior espessura (nesse caso, abordou-se a liberação em ácido cítrico do MAP revestido com 10,0% em massa). Nesse caso, os grânulos revestidos com 10% de zeínas atingiram 70% de liberação, por exemplo, em, aproximadamente, 100 horas, em ambas as condições de ensaio de imersão. Isso se deve ao fato de que a barreira física gerada por maiores teores de zeínas apresente melhor uniformidade e, conseqüentemente, menores falhas, evitando a rápida solubilização do fertilizante.

Da mesma maneira que se investigou o comportamento de liberação para cada um dos fertilizantes DAP revestidos com PU, fez-se o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir da modelagem, seguindo o modelo proposto por Ritger-Peppas

(RITGER; PEPPAS, 1987). Os valores dos parâmetros para liberação de fósforo estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do modelo adaptado de Ritger-Peppas para liberação de fósforo em água e em meio ácido (solução de ácido cítrico 2,0% m/v).

Tratamento	Liberação em água			Liberação em meio ácido		
	$k \text{ (h}^{-1}\text{)} \times 10^{-3}$	n	$t_0 \text{ (h)}$	$k \text{ (h}^{-1}\text{)} \times 10^{-3}$	n	$t_0 \text{ (h)}$
MAP	82,5	$0,81 \pm 0,05$	0	105,8	$0,80 \pm 0,06$	0
MAPZ 2,5%	43,4	$0,73 \pm 0,09$	0,5	92,3	$0,81 \pm 0,08$	0,5
MAPZ 5,0%	17,9	$0,91 \pm 0,09$	0,5	27,8	$0,82 \pm 0,09$	0,5
MAPZ 7,5%	15,3	$0,81 \pm 0,09$	3,0	19,2	$0,86 \pm 0,06$	2,0
MAPZ 10,0%	6,42	$1,1 \pm 0,2$	4,0	7,20	$1,1 \pm 0,2$	4,0

É importante ressaltar que valores de n entre 0,5 e 1,0 indicam uma liberação Fickiana, isto é, a difusão através do revestimento (como uma membrana semipermeável) é predominante, enquanto $n > 1,0$ indica que a liberação é governada pela estrutura do revestimento que muda durante o processo, permitindo a difusão do nutriente por canais ou poros estruturais.

Os parâmetros sugerem que existe uma relação direta entre o comportamento de liberação e a espessura do revestimento. No caso da liberação de fósforo com zeínas, o modelo cinético indica que os materiais MAPZ 2,5% a MAPZ 7,5% têm características difusionais semelhantes com o fertilizante não revestido (MAP), com valores n de 0,5 a 1,0. No entanto, nota-se que o meio ácido reduz a variação entre as diferentes condições de revestimento, com exceção do MAPZ 10,0%, que também mostrou condição de liberação mais lenta em meio neutro (água).

Essa é uma característica importante do sistema revestido, uma vez que indica que a liberação é favorecida por condições ácidas, como esperado pela

produção de ácido orgânico nas raízes, quando o nutriente é facilmente absorvido pelas plantas. Portanto, a fonte de fosfato é efetivamente protegida pelo revestimento mesmo em condições úmidas, evitando a dissociação rápida e, consequentemente, a imobilização.

Por outro lado, para o MAPZ 10,0% observou-se um comportamento não-Fickiano ($n > 1,0$), indicando que a liberação ocorre somente após algumas modificações na estrutura de revestimento. Como as zeínas são pouco solúveis em água (FORATO et al., 2013), isso pode indicar que a liberação ocorrerá apenas após certo grau de inchaço dos grânulos, por meio de pequenos poros na superfície da camada de zeínas, que podem danificar o revestimento, resultando na formação de fissuras para liberação. Em adição, valores de n para MAPZ 10,0% na liberação de fósforo (1,1) indicam que o revestimento impõe uma barreira de difusão contínua para a dissolução do fosfato. Vale ressaltar que os fertilizantes revestidos diferem, principalmente, em valores de k , indicando que essa velocidade de processo é governada pela espessura do revestimento.

De fato, pode-se notar que o aumento da espessura do revestimento reduz a taxa de liberação de fósforo. Isso indica que a liberação ocorre através da porosidade aberta, mas há menor número de poros/rachaduras para a dissolução da MAP com o aumento da espessura do revestimento. Em qualquer caso, isso pode estar acontecendo somente após um tempo significativo, o que indica um bom comportamento de proteção dos grânulos de fertilizantes. O tempo de retenção inicial (t_0) também aumenta significativamente para MAPZ 7,5% e MAPZ 10,0%, indicando que o revestimento precisa mudar sua estrutura para permitir a liberação do fertilizante.

Em resumo, o uso de zeínas por deposição direta apresentou capacidade satisfatória para a formação de filmes sobre os grânulos do fertilizante. Embora o biopolímero tenha exercido o efeito de barreira à liberação rápida do nutriente, optou-se em avaliar o efeito de nanomateriais lamelares na matriz polimérica de poliuretana, visto que esses materiais se permitem ser dispersos na estrutura do filme, além de introduzirem uma nova variável (cargas positivas e negativas).

4.2. Avaliação do efeito de nanoargilas como modificadores da matriz polimérica no controle da liberação de fertilizantes

No segundo tópico desse trabalho experimental, investigou-se a possibilidade de modificar a matriz de poliuretana e o efeito dessas modificações na liberação de nutrientes. Dessa forma, optou-se em estudar a dispersão de duas cargas – materiais lamelares – na matriz polimérica, sendo uma aniônica (hidrotalcita - HDL) e outra catiônica (montmorilonita - MMT). O interesse em investigar essas duas cargas decorre das propriedades atribuídas a esses materiais lamelares. A primeira hipótese que se espera é que a estrutura das lamelas atue como barreira física, com mesmo efeito do observado para a poliuretana, dificultando a permeação do fertilizante. Também, e como segunda hipótese, espera-se que esses materiais lamelares permitam a troca de íons (ânions ou cátions) com o nutriente liberado, dependendo da sua afinidade com o material modificador, visto que apresentam carga residual em sua estrutura (positiva para montmorilonita e negativa para hidrotalcita) (HOSNI; SRASRA, 2010; BERNARDO et al., 2018; PEREIRA et al., 2017).

Dessa forma, foram preparados grânulos de MAP revestidos com poliuretana e cada um dos materiais lamelares (dispersos na matriz polimérica). Como já discutido anteriormente, o MAP é um fertilizante fosfatado solúvel que, em contato

com a água, libera íons PO_4^{3-} carregados negativamente para o meio. Assim, esperava-se que a hidrotalcita interagisse com os íons fosfatos, devido aos espaços interlamelares com deficiência de carga negativa estrutural, isto é, balanço de cargas majoritariamente positivas na superfície, retardando a liberação de maneira significativa desse nutriente.

Também, da mesma forma, e para fins comparativos, foi investigado o efeito da montmorilonita (MMT) quando dispersa na matriz polimérica. No entanto, a MMT apresenta capacidade de troca catiônica, pois a distribuição de carga em sua superfície lamelar é majoritariamente negativa, refletindo a sua afinidade por cátions. Assim, espera-se uma interação da MMT com a ureia liberada, devido à ureia apresentar caráter alcalino em sua liberação. A Tabela 8 apresenta as nomenclaturas dos fertilizantes revestidos com a matriz de poliuretana, juntamente, com a argila empregada.

Tabela 8. Formulação e nomenclatura dos fertilizantes nitrogenados e fosfatados revestidos com poliuretana e montmorilonita ou hidrotalcita.

Formulação	Nomenclatura
MAP sem revestimento	MAP
MAP + PU 4,0%	MPU
MAP + PU 4,0% + MMT 5,0%	MMMT 5,0%
MAP + PU 4,0% + HDL 2,0%	MHDL 2,0%
MAP + PU 4,0% + HDL 3,5%	MHDL 3,5%
MAP + PU 4,0% + HDL 5,0%	MHDL 5,0%
Ureia sem revestimento	Ureia
Ureia + PU 4,0%	UPU
Ureia + PU 4,0% + MMT 2,0%	UMMT 2,0%
Ureia + PU 4,0% + MMT 3,5%	UMMT 3,5%
Ureia + PU 4,0% + MMT 5,0%	UMMT 5,0%

Após o preparo dos grânulos revestidos, optou-se por avaliar e caracterizar a estabilidade térmica e o perfil de degradação térmica do polímero, em conjunto à argila dispersa em sua matriz. Dessa forma, partiu-se da análise termogravimétrica dos materiais utilizados, sendo as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) apresentadas nas Figuras 38 e 39 para as matrizes de poliuretana com diferentes teores de hidrotalcita (HDL) e montmorilonita (MMT), respectivamente.

A partir das curvas apresentadas na Figura 38, podem-se destacar três processos de perda de massa para o material aniônico (HDL), sendo o primeiro processo, entre 150-250°C, referente à dessorção de água da superfície do material, bem como a remoção de água interlamelar (dentro da estrutura). O segundo processo de perda de massa pode ser atribuído à desidroxilação da estrutura da hidrotalcita, com máximo em 309,4°C, e, também, nota-se um último processo em 430,2°C, que corresponde à perda de CO₂, como relatado em outros trabalhos (GRISHCHENKO et al., 2013; PALMER et al., 2009). Esses processos são responsáveis por 13,6%, 10,5% e 16,2% da perda de massa, respectivamente, na hidrotalcita.

A Tabela 9, também, apresenta os valores máximos de temperatura de cada processo de perda de massa e a porcentagem residual para os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de HDL.

Figura 38. (a) curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a hidrotalcita pura (HDL) e os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de HDL (2,0%, 3,5% e 5,0% em massa).

Tabela 9. Valores máximos de temperatura de cada processo de perda de massa e porcentagem residual para os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de HDL.

Materiais	Temperatura máxima dos processos de perda de massa (°C)			Residual (%)
	Primeiro	Segundo	Terceiro	
MPU	312,8	464,6	564,8	-
MHDL 2,0%	320,5	470,6	558,7	2,01
MHDL 3,5%	317,4	476,3	558,9	3,46
MHDL 5,0%	316,4	466,6	548,4	5,00

Do mesmo modo, pretendeu-se avaliar o comportamento de degradação da poliuretana (PU) com e sem a adição de HDL, sendo as curvas TG e DTG apresentadas na Figura 38. Comparando-se as curvas DTG (Figura 38b), é possível notar que os processos de perda de massa são próximos, visto que a quantidade de argila adicionada à PU é relativamente baixa (maior teor aplicado foi de 5,0% em massa de HDL na PU). No entanto, nota-se o aumento de 3-8°C e 6-12°C nos dois primeiros processos de perda de massa, sugerindo que a interação com a hidrotalcita aumentou a cristalinidade do polímero, em alguns segmentos. E, também, o último processo de degradação mostrou uma redução significativa de, aproximadamente, 16°C, o que sugere que a presença de HDL afeta a estrutura da matriz polimérica facilitando a sua degradação, mesmo em proporções pequenas. É importante ressaltar que a presença de material residual nas curvas TG dos polímeros é referente ao HDL que não sofreu degradação.

Da mesma forma, avaliou-se o comportamento de degradação da poliuretana (PU) com e sem a adição de montmorilonita (MMT), sendo as curvas TG e DTG apresentadas na Figura 39. Diferentemente da hidrotalcita, a montmorilonita apresentou apenas um processo de perda de massa que, também, pode ser associado à perda de água em sua estrutura. Esse processo de perda de água entre 25 e 110°C pode ser atribuído à perda de água não constitucional (adsorvida), intercalada e estrutural (coordenada com cátions trocáveis), bem como corresponde a 12,2% da perda de massa. Em consideração à MMT dispersa na matriz polimérica, notou-se um comportamento similar ao observado para a hidrotalcita nos dois primeiros processos de perda de massa. Assim como na adição de hidrotalcita, notou-se o aumento nos dois primeiros processos de perda de massa da estrutura polimérica com montmorilonita, 1-4°C e 1-10°C, respectivamente. Da mesma forma,

esse deslocamento sugere que a dispersão da MMT na matriz de poliuretana aumenta a cristalinidade, em alguns segmentos, do polímero. Também, notou-se para o terceiro processo uma redução significativa na temperatura, na ordem de 20-27°C, sugerindo que a presença da MMT afeta a estrutura da matriz polimérica, bem como esse deslocamento na temperatura foi maior para os polímeros contendo montmorilonita em relação à hidrotalcita. Em adição, é importante notar que em todos os nanocompósitos o conteúdo residual em 700°C corresponde à porcentagem de MMT adicionada no polímero. A Tabela 10 apresenta os valores máximos de temperatura para cada processo de perda de massa, bem como a porcentagem residual.

Tabela 10. Valores máximos de temperatura de cada processo de perda de massa e porcentagem residual para os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de MMT.

Materiais	Temperatura máxima dos processos de perda de massa (°C)			Residual (%)
	Primeiro	Segundo	Terceiro	
UPU	310,8	452,6	564,9	-
UMMT 2,0%	314,9	463,1	544,4	2,12
UMMT 3,5%	312,7	453,9	542,5	3,43
UMMT 5,0%	312,4	456,5	537,3	5,19

Figura 39. (a) curva termogravimétrica (TG) e (b) sua derivada (DTG) para a montmorilonita pura (MMT) e os revestimentos de poliuretana contendo diferentes teores de MMT (2,0%, 3,5% e 5,0% em massa).

Após a caracterização, revestiram-se grânulos de MAP com apenas poliuretana e poliuretana com cada uma das argilas (MMT e HDL). Visando estudar, inicialmente, o efeito de ambos os materiais lamelares na liberação de fósforo, optou-se em preparar o revestimento polimérico com as diferentes proporções de hidrotalcita, bem como se preparou uma formulação de PU com MMT (nessa

condição adotou-se apenas o teor de 5,0% de MMT). Assim, foram feitos os ensaios de liberação em água desses materiais, sendo as curvas médias apresentadas na Figura 40.

Figura 40. Curvas médias de liberação de fósforo em água para o MAP sem revestimento e revestido com poliuretano e diferentes teores de materiais lamelares.

A partir dos resultados é possível notar que as liberações dos materiais revestidos diferem significativamente do fertilizante sem revestimento. Também, nota-se que o perfil de liberação para os grânulos com montmorilonita (MMMT 5,0%) foi similar ao do fertilizante revestido apenas com o polímero (MPU). Isso sugere que o efeito de retenção na liberação de P, para os grânulos revestidos apenas com PU e MMT, é proveniente apenas da barreira polimérica.

No entanto, ao analisar os resultados dos revestimentos poliméricos, contendo HDL, foi possível notar uma redução significativa na velocidade de liberação. Os resultados indicam que a presença da hidrotalcita no revestimento

(matriz polimérica) pode alterar a funcionalidade do revestimento, e, nesse caso, embora haja o retardo proveniente da PU, também, tem-se a interação (dentro da matriz polimérica) dos íons fosfatos (carregados negativamente) com os sítios eletropositivos na superfície da hidrotalcita, retardando ainda mais a difusão do fósforo pelo revestimento. Esse fenômeno da hidrotalcita em interagir na liberação de fósforo pode ser relatado como a soma de dois fatores. O primeiro fator pode ser atribuído à estrutura lamelar da hidrotalcita na matriz polimérica que atua como barreira física, prevenindo a exposição do fertilizante com a água, bem como reduz a taxa de solubilização. E o segundo fator pode ser relacionado à retenção por adsorção dos íons fosfato (PO_4^{3-}), visto que a hidrotalcita é eletricamente balanceada por ânions, podendo ser trocada com íons carbonato (CO_3^{2-}) em sua estrutura, promovendo um efeito de retenção. É importante notar que esse efeito de retenção é capaz de ocorrer quando se empregam quantidades relativamente baixas de hidrotalcita, permitindo reduzir a liberação de fósforo de 80% para 30% em 300 horas para o MPU e MHDL 5,0%, respectivamente.

Em continuidade ao estudo do efeito de modificantes na matriz de poliuretana à base de óleo de mamona, revestiram-se grânulos de ureia para melhor compreender a ação de um modificador (no caso a MMT) com capacidade de troca catiônica. Com base nos resultados obtidos na Figura 40, em que se observou apenas evidências de interações entre a hidrotalcita e o nutriente, optou-se em revestir os grânulos de ureia com diferentes teores de montmorilonita, deixando de investigar o uso de hidrotalcita. Da mesma forma como apresentado anteriormente, foram feitos ensaios de liberação em água visando avaliar o efeito da interação da MMT com a ureia, lembrando que a ureia é uma molécula com caráter básico e propicia a interação com os sítios catiônicos presentes na estrutura da MMT.

As curvas médias da liberação de ureia estão apresentadas na Figura 41, a partir das quais é possível notar que os fertilizantes revestidos diferem significativamente da ureia sem revestimento, que atingiu liberação acima de 90% em 4 horas. Da mesma forma, também, pode-se notar a diferença entre os materiais revestidos com e sem a presença da montmorilonita. Os grânulos revestidos apenas com a poliuretana (UPU) apresentaram perfil de liberação lenta proveniente da difusão da ureia através da barreira física formada pelo polímero, como relatado por Bortoletto-Santos e colaboradores (2016). No entanto, a presença de MMT no revestimento aplicado foi capaz de retardar ainda mais a liberação da ureia. Essa redução na taxa de liberação se mostrou diretamente proporcional ao aumento no teor de MMT utilizada. Esses resultados indicam que, além da MMT atuar como barreira física, ela também interage com o fertilizante, permitindo que a ureia permaneça por maiores tempos no revestimento.

Outro aspecto a ser observado é que esses compósitos, seja empregando montmorilonita ou hidrotalcita, apresentaram mudanças significativas na funcionalidade do revestimento, mesmo com baixos teores de argila, sendo um indicativo que esses sistemas podem propiciar as mesmas condições e os mesmos perfis de liberação com menos polímero. Também, ao se introduzir esses nanoparticulados na estrutura do filme de revestimento tem-se um ganho de desempenho considerável, devido, principalmente, à interação com o fertilizante dentro da camada de recobrimento. Uma vantagem adicional se deve ao fato de que esses materiais se inserem na química verde (*Green Chemistry*), uma vez que são abundantes, não tóxicos, e com custo relativamente baixo, por se tratarem de fontes de matérias-primas naturais, bem como suas superfícies permitem ser facilmente

modificadas, acarretando em sistemas com requisitos mínimos e máxima eficiência (WITHERS et al., 2015).

Figura 41. Curvas médias de liberação de ureia em água para os grânulos sem revestimento (Ureia) e revestido com poliuretano (UPU) e com diferentes teores de montmorilonita (UMMT2,0%, UMMT3,5% e UMMT5,0%).

4.3. Avaliação do efeito de revestimentos na dinâmica de conversão de nitrogênio: estudo da relação de emissão de óxido nitroso e nitrogênio absorvido em plantio de milho

Considerando-se que filmes de revestimento efetivamente modificam a cinética de liberação de nutrientes, é possível que outros efeitos – associados à dinâmica de transformação do nutriente no solo, principalmente, pela oxidação de nitrogênio – ocorram pela variação na disponibilidade. É importante ressaltar que essa dinâmica de transformação no solo ocorre, principalmente, pela ação de microrganismos. Assim, o efeito dos revestimentos é, a princípio, indireto, e não

pode ser desconsiderado. Portanto, buscou-se investigar o comportamento de filmes a partir de poliuretana derivada de óleo de mamona na liberação de ureia e sua conversão a N_2O em condições agronômicas, em um experimento de campo com milho. Esses experimentos foram desenvolvidos nos Estados Unidos no Beltsville Agricultural Research Center (BARC), no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Department of Agriculture – USDA), no período de julho a dezembro de 2017. O intuito de explorar esse tipo de sistema para o controle da liberação de ureia se deve ao fato que as suas transformações no solo possibilitam significativas perdas, como a volatilização de amônia e a emissão de óxido nitroso (N_2O), sendo que esse último apresenta efeito direto no efeito estufa com um potencial de aquecimento global 350 vezes maior que o gás carbônico (CO_2) (FORSTER 2007; HYATT et al. 2010).

Assim, após revestir os grânulos de ureia com poliuretana, avaliaram-se a morfologia da superfície dos grânulos de ureia revestidos com o polímero à base de óleo de mamona, bem como os grânulos sem revestimento. Para isso, foram tomadas imagens de microtomografia de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), como apresentado na Figura 42. A partir dessas imagens, pode-se notar que o revestimento polimérico apresenta boa adesividade e uniformidade sob a superfície do grânulo. As Figuras 42b a 42e apresentam uma espécie de descolamento na linha adesiva entre o fertilizante e o revestimento, originado durante o processo de preparo das amostras, pois ao inserir os grânulos revestidos em nitrogênio líquido, ocorre a retração dos materiais. Como essa retração apresenta comportamento distinto para a ureia e o polímero, ocorre o rompimento da linha adesiva do revestimento. Também, é possível distinguir nitidamente a região de contato entre o revestimento e o fertilizante, permitindo observar uma significativa

interação entre os materiais, bem como as imagens de MEV (Figura 42a a 42e), também, revelam que o revestimento apresenta espessura variável entre 25 (UPU2% e UPU4%) e 50 μm (UPU6% e UPU8%).

Figura 42. Micrografias de MEV para (a) ureia sem revestimento e (b-e) secção contendo a interface entre a ureia e a poliuretana com 2, 4, 6 e 8% em massa, respectivamente. Também, imagem de microtomografia de raios X para (f) ureia sem revestimento e (g) grânulo de ureia revestida com 8% em massa de poliuretana (UPU8%). A poliuretana formada está destacada em amarelo nas imagens.

Após a caracterização do revestimento dos grânulos de ureia, iniciou-se o ensaio de liberação em imersão em água. A Figura 43 mostra as curvas de liberação de ureia em água para os diferentes teores de revestimento (UPU2% a UPU8%), bem como para o fertilizante sem revestimento (Ureia).

A partir dos resultados, nota-se que a variação no teor de revestimento tem correlação direta com o perfil de liberação. Também, pode-se notar que o perfil de liberação para materiais com revestimentos mais espessos liberaram menos que 100% de ureia após 40 dias (por exemplo, 80% de ureia liberada em 42,5 dias para o UPU6%). Entretanto, quando se aplicam revestimentos mais finos, como, por exemplo, 2,0% em massa de polímero (UPU2%), tem-se a taxa de liberação similar ao da ureia sem revestimento. Esse fato evidencia que, nessas condições (de baixa quantidade e espessura de polímero), podem-se ter falhas do revestimento na superfície dos grânulos, ocasionando desempenho inferior (liberando mais em relação ao tempo) no controle da liberação.

Figura 43. Curvas médias de liberação de ureia em ensaio de imersão em água com seus respectivos desvios padrões.

Visando complementar os ensaios de liberação de ureia, bem como avaliar o efeito de um polímero hidrofóbico à base de óleo vegetal, conduziu-se um experimento em campo (semeado com milho) para avaliar a dinâmica de liberação dos fertilizantes revestidos. Sob as condições de campo, avaliaram-se as emissões de óxido nitroso (N_2O), um dos gases com efeito direto no efeito estufa.

As curvas médias de emissão de N_2O dos grânulos de ureia com e sem revestimento são apresentadas na Figura 44. De acordo com os resultados, é possível notar que a espessura do revestimento tem impacto direto nas emissões. Assim, nota-se que as maiores emissões de N_2O foram observadas para a Ureia, UPU2% e UPU4%, em relação aos demais materiais, logo após a aplicação dos fertilizantes no solo (0 a 40 dias após o plantio). Como exemplo, destacam-se as emissões de N_2O após 8 dias da aplicação dos fertilizantes (26 de julho), que atingiram 680 ± 101 ; 620 ± 78 e $466 \pm 44 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente, para Ureia, UPU2% e UPU4%. No entanto, as emissões de óxido nitroso nos tratamentos UPU6% e UPU8% foram substancialmente menores (266 ± 61 e $177 \pm 8 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente) e não foram diferentes dos dois tratamentos controle (SC e V6).

Figura 44. Perfis de emissão de N_2O em experimento de campo semeado com milho com aplicação de ureia sem revestimento, ureia revestida com diferentes teores de PU (2% a 8% em massa), um tratamento de controle do solo (SC) sem fertilizante aplicado, e um tratamento em que a ureia foi aplicada quando o milho estava no estágio de crescimento V6 (V6). A taxa de aplicação de N foi de 160 kg-N ha^{-1} para todos os tratamentos, exceto o tratamento SC.

Outro fator que se deve ressaltar nos processos de conversão de ureia para N_2O , além da quantidade de fertilizante no solo, é a influência de outros fatores como tipo de solo, clima, umidade do solo e índices pluviométricos (FERNÁNDEZ-LUQUEÑO et al., 2009; PEREIRA et al., 2015). Dessa maneira, fez-se o monitoramento da umidade do solo durante todo o experimento. Como os padrões de umidade do solo foram muito semelhantes entre todos os tratamentos, optou-se em apresentar o valor médio das parcelas na Figura 45.

Figura 45. Conteúdo volumétrico médio de água ($m^3_{H_2O} m^{-3}_{solo}$) para todas as parcelas medidas durante o experimento. Valores numéricos acima das curvas de umidade do solo indicam seis diferentes períodos de tempo em que os dados de emissões de N_2O foram somados para facilitar as comparações estatísticas, conforme apresentado na Tabela 11.

As Figuras 44 e 45, também, mostram claramente que as maiores emissões de N_2O coincidem com os períodos de alta umidade do solo durante a fase de crescimento do milho, ou seja, após os eventos de precipitação. Isso ocorre, principalmente, devido ao fato do N_2O ser produzido por bactérias nitrificantes e

desnitrificantes sob condições de baixo oxigênio, que ocorrem durante períodos com alta umidade do solo, visto que a taxa de consumo de oxigênio pelos organismos do solo é maior que a taxa de difusão de oxigênio da atmosfera para o solo (DAVIDSON, 1991). Também, é evidente, a partir dos resultados apresentados nas Figuras 44 e 45, que a umidade do solo (isoladamente) não é condição suficiente para promover a emissão de N_2O , de modo que as emissões são baixas em todos os tratamentos (exceto V6) entre 45 e 75 dias após o plantio, quando a umidade do solo era relativamente alta em numerosas ocasiões. Esse fenômeno acontece porque tanto as bactérias nitrificantes, como as desnitrificadoras, também, requerem a presença de substratos, como íons amônio (NH_4) para nitrificação e nitrato (NO_3) para desnitrificação (DAVIDSON, 1991). Isso reforça o que foi mencionado anteriormente, sendo que as condições de baixo oxigênio do solo e alto teor de N mineral promoveram elevada emissão de N_2O para os tratamentos Ureia, UPU2% e UPU4%.

Em complemento, as taxas de absorção de N pelo milho aumentaram consideravelmente após 30 dias do plantio, como relatado por Hanway, 1966, de modo que o teor de nitrogênio no solo é geralmente baixo por vários meses, o que resulta em baixas emissões de N_2O , independentemente das condições de umidade do solo. No entanto, o tratamento V6 mostra um perfil de emissão de N_2O substancialmente diferente, sem picos significativos até 40 dias (29 de agosto), mesmo durante períodos relativamente úmidos. Essa diferença no perfil de emissão de N_2O se deve ao N mineral ter sido maior para o V6 do que nos outros tratamentos, uma vez que a ureia, nesse tratamento, foi aplicada com 33 dias após o plantio (17 de agosto). Embora a adubação tardia seja uma estratégia para aumentar a sincronia temporal entre o tempo de aplicação de N e a absorção desse

elemento, podem ocorrer às emissões de N_2O , pois grande parte do nitrogênio liberado pela ureia permaneceu no solo sem ser absorvido pelo milho. Ainda mais, pelo fato do solo se manter úmido, o que aumenta a atividade biológica no solo e, conseqüentemente, a conversão de formas minerais de N em formas gasosas (PEREIRA et al., 2015, DÍAZ-ROJAS et al., 2014; FERNÁNDEZ-LUQUEÑO et al., 2009; KEENEY, 1982).

Em geral, é interessante notar que altas emissões de N_2O continuaram após cada evento de precipitação em quase todos os tratamentos, mesmo quando a umidade do solo declinou rapidamente nesse solo arenoso.

Estatisticamente, para comparar os resultados das emissões de N_2O , dividiu-se o período experimental de 106 dias em seis períodos definidos pelos padrões de umidade do solo e N_2O , conforme ilustrado na Figura 45 e definido na Tabela 11. A Tabela 11 mostra que, no primeiro e no segundo período, as emissões de N_2O foram maiores para os tratamentos Ureia, UPU2% e UPU4%, intermediária para o tratamento UPU6%, e menores nos tratamentos UPU8%, SC e V6. Esses resultados refletem os padrões descritos acima, em que os materiais com taxas mais rápidas de liberação de ureia promoveram maiores emissões de N_2O no início do experimento, sugerindo que a liberação de N ocorreu antes da absorção de N pelo milho ser substancial. Por outro lado, os grânulos de ureia com menores espessuras de revestimento (UPU2% e UPU4%) apresentaram, significativamente, menores emissões de N_2O do que a ureia não revestida, como observado durante o terceiro período.

Tabela 11. Emissões cumulativas de N₂O no solo, ao longo dos seis períodos de amostragem (ver Figura 45) em experimento de campo plantado com milho e fertilizado com ureia e ureia revestida com diferentes teores de polímero[†].

Período de amostragem	Dias	Emissão de N ₂ O (g ha ⁻¹)						
		Ureia	UPU2%	UPU4%	UPU6%	UPU8%	SC [‡]	V6 [§]
1	18 Jul - 28 Jul	680 a [¶]	620 a	466 ab	266 bc	177 d	142 d	222 cd
2	28 Ago - 07 Ago	1402 a	900 a	1323 a	308 b	76 c	50 c	51 c
3	07 Ago - 15 Ago	1003 a	343 b	575 ab	376 b	108 d	52 e	45 e
4	15 Ago - 01 Set	682 a	213 cd	380 ac	528 ab	233 bc	84 e	97 de
5	01 Set - 04 Out	165 c	127 c	156 c	410 b	316 b	93 c	2175 a
6	04 Out - 03 Nov	54 c	52 b	54 b	208 a	177 a	48 b	106 a
Cumulativo	106 dias	3986 a	2254 b	2954 ab	2096 b	1087 c	469 d	2696 ab

† UPU2% a UPU8% indica os teores de polímeros de 2, 4, 6, ou 8% em massa.

‡ SC é o tratamento controle, sem aplicação de fertilizante.

§ V6 se refere ao tratamento que a ureia foi aplicada após o plantio quando o milho estava no estágio de crescimento V6.

¶ Valores seguidos pela mesma letra em uma linha não são estatisticamente diferentes em P = 0,05.

As emissões de N₂O nos tratamentos UPU6% e UPU8% foram menores do que para a ureia sem revestimento até o terceiro período de amostragem, sugerindo que a liberação de N foi significativamente reduzida antes do milho iniciar o consumo substancial de N. Da mesma forma, as emissões de N₂O para UPU6% foram semelhantes às da ureia sem revestimento durante o período 4, bem como as emissões foram maiores para UPU6% e UPU8% em comparação aos demais tratamentos, com exceção do V6, durante os períodos 5 e 6. No entanto, deve-se ressaltar que os valores de emissões durante esses dois períodos (5 e 6) foram relativamente baixos.

As emissões cumulativas de N_2O , durante o experimento completo de cultivo de milho, mostram um padrão geral de redução das emissões com o aumento da espessura do revestimento polimérico. As emissões para UPU2% e UPU6% foram reduzidas em quase 50%, enquanto as emissões para UPU8% foram reduzidas em cerca de 70% em comparação com a ureia não revestida. O fator de emissão (do inglês Emission Factor, EF) de N_2O para a ureia, que foi calculado após a subtração das emissões de N_2O do tratamento SC de todos os outros tratamentos, foi de 2,2, indicando que 2,2% do N aplicado no fertilizante foi emitido como N_2O . Esse é um EF duas vezes maior do que o sugerido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (IPCC) para fertilizantes nitrogenados, mas dentro da faixa de incerteza do IPCC de 0,3-3% (EGGLESTON et al., 2006). Também, UPU2% e UPU6% reduziram a EF em cerca de 50%, enquanto UPU4% reduziu a EF em apenas 29%, quando comparadas à EF da ureia sem revestimento. Em contrapartida, UPU8% reduziu a EF em 82%. Assim, todos os materiais revestidos com poliuretana, exceto UPU4%, reduziram o EF em maiores proporções do que o tratamento V6, que reduziu a EF em 35%. Esses resultados são consistentes com as curvas de liberação em água, apresentadas na Figura 43, em que o uso de um revestimento mais espesso resultou em liberação mais lenta de ureia, o que limitaria o excesso de N no solo e, portanto, diminuiria a transformação para N_2O .

Embora os grânulos revestidos, particularmente com UPU8%, tenham sido eficazes na redução das emissões de N_2O do solo, isso só é um benefício se eles, também, forem fertilizantes nitrogenados eficazes. Assim, os resultados, a partir da Tabela 12, de rendimento na produção de milho, absorção de nitrogênio e recuperação de nitrogênio mostram que todos os quatro materiais revestidos foram tão eficientes quanto à ureia no fornecimento de nitrogênio. O rendimento médio de

grãos de milho, a absorção de N e a recuperação de N foram os mesmos para todos os grânulos, revestidos e não revestidos (Tabela 12). Isso indica que a liberação mais lenta de N dos grânulos revestidos, em comparação com a ureia não revestida, sugerida pelos resultados de N_2O , não impediu a absorção de N pelo milho, bem como a liberação de N por esses materiais foram melhor sincronizadas com a incorporação de N pelo milho quando comparada à ureia sem revestimento. As emissões de N_2O significativamente reduzidas e o desempenho similar de rendimento do milho para o tratamento UPU8% indicam uma sincronia substancialmente melhorada entre a liberação de N e a absorção de N pelo milho. Essa relação pode ser quantificada expressando-se a emissão de N_2O em relação ao rendimento de grãos, como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Absorção e recuperação de nitrogênio pelo milho, rendimento de grãos de milho e fator de emissão de N_2O após a colheita de milho em experimento de campo fertilizado com ureia e ureia revestida com diferentes teores de polímero[†].

Tratamento	N absorvido (kg-N ha ⁻¹)	N recuperado (%)	Rendimento de grãos de milho (Mg ha ⁻¹)	Cum. N_2O -N (g ha ⁻¹) / rendimento de grãos (kg ha ⁻¹)
Ureia	139 ± 19 a [‡]	53 ± 12 ns	8,5 ± 0,9 a	0,5 ± 0,2 a
UPU2%	135 ± 11 a	50 ± 7ns	8,5 ± 0,5 a	0,26 ± 0,04 ab
UPU4%	145 ± 15 a	56 ± 10 ns	8,8 ± 0,9 a	0,34 ± 0,07 ab
UPU6%	155 ± 14 a	63 ± 9 ns	8,9 ± 0,9 a	0,24 ± 0,05 bc
UPU8%	148 ± 12 a	59 ± 8 ns	8,2 ± 0,7 a	0,14 ± 0,04 c
SC	66 ± 4 b	-	3,9 ± 0,5 b	0,13 ± 0,03 c
V6	133 ± 33 a	49 ± 21 ns	6,7 ± 0,6 ab	0,42 ± 0,08 ab

[†] UPU2% a UPU8% indica os teores de polímeros de 2, 4, 6, ou 8% em massa.

[‡] Valores seguidos pela mesma letra dentro de uma coluna não são estatisticamente diferentes em P = 0,05.

Enquanto a ureia produziu quase 0,5 g de N_2O -N por kg de grãos, UPU6% e UPU8% reduziram esse valor em cerca de 50% e 70%, respectivamente. Em adição, o valor para UPU8% não foi diferente do tratamento SC, indicando que a emissão de N_2O dessa condição é provavelmente insignificante. Já os tratamentos UPU2%, UPU4% e V6 não foram significativamente diferentes da ureia sem revestimento, mas os valores mais baixos sugerem uma tendência confirmada por UPU6% e UPU8%.

Embora a aplicação tardia de ureia (tratamento V6) melhore, frequentemente, a eficiência do uso de N e possa reduzir a produção de N_2O por kg de grãos, não foi possível notar esse efeito (EAGLE et al., 2017). Assim, o uso de fertilizantes revestidos, nesse experimento em campo, superou a uniformidade da ureia, fornecendo uma alternativa de gerenciamento que poderia eliminar a necessidade de duas aplicações de N em um ano para o milho.

Uma preocupação com os fertilizantes de liberação lenta é que a liberação de nitrogênio pode ocorrer após a absorção pelo cultivo comercial, levando a potenciais perdas desse elemento após a época de cultivo do milho. Para testar a disponibilidade de nitrogênio no solo, após a colheita do milho e até a primavera de 2018 (considerando hemisfério norte), foi feito o plantio de centeio após a colheita de milho para avaliar a disponibilidade de nitrogênio no solo. A biomassa de centeio + ervas invasoras foi mais baixa em SC e similar em todos os outros tratamentos, exceto UPU8%, que teve pelo menos 40% mais biomassa do que os outros tratamentos (dados não mostrados). A absorção de nitrogênio pelo centeio + plantas daninhas, no entanto, não mostrou diferenças estatísticas entre os tratamentos. Esses resultados sugerem que a disponibilidade de nitrogênio foi semelhante em todos os tratamentos após a época de cultivo do milho. No entanto, como não foi

possível quantificar as emissões de N_2O durante esse período, não está claro se qualquer potencial atraso na liberação de ureia dos materiais revestidos pode ter contribuído para as emissões de N_2O durante o inverno e a primavera. Assim, um trabalho adicional precisa ser feito para avaliar quaisquer efeitos residuais potenciais da liberação de nitrogênio pelos fertilizantes revestidos nas emissões de N_2O do solo.

5. CONCLUSÃO

A liberação e a disponibilidade consistente de nutrientes ao longo do tempo são características desejáveis dos fertilizantes. Assim, a partir dos resultados obtidos, verificou-se que o revestimento de grânulos, em diferentes fertilizantes, com filmes poliméricos foi uma estratégia eficaz para controlar a liberação e a disponibilidade de nutrientes no solo.

O uso de poliuretana e zeínas no controle de liberação de fertilizantes se mostrou satisfatório, mostrando que o filme polimérico atuou por si só como barreira em função das suas propriedades de permeação. Além disso, foi possível conhecer o comportamento difusional (ou mecanismo) desses filmes de poliuretana e zeínas, que são difundidos através da estrutura porosa, bem como existe um tempo de indução (apresentado como t_0) que é provavelmente definido pela saturação da estrutura do filme.

O revestimento dos grânulos mostrou-se uma estratégia importante para o controle da liberação e disponibilidade dos diferentes nutrientes. Também, a cinética de liberação e as transformações no solo podem ser controladas pela espessura do revestimento no grânulo, de modo que o revestimento atue como barreira na superfície dos grânulos, impulsionando o processo de liberação por difusão através do revestimento.

Complementando os resultados obtidos, mostrou-se que a matriz polimérica sofreu modificações, com a introdução de materiais lamelares, que permitiram atingir maior funcionalidade do filme protetivo. A modificação na matriz, também, permitiu alterar o comportamento de liberação dos nutrientes de maneira significativa, sugerindo que o revestimento possibilite a interação com os nutrientes liberados, além de atuar como barreira física.

Por fim, os resultados agronômicos, também, mostram que existe uma relação entre os resultados obtidos a partir da liberação em água e em campo, de modo que os tratamentos com liberação prolongada apresentaram menores perdas. Do mesmo modo, esse sistema pode reduzir substancialmente as emissões de N_2O no solo sem afetar o rendimento de grãos de milho, a absorção e a recuperação de nitrogênio. Embora esses resultados sejam específicos para solos arenosos, na região do meio-Atlântico dos Estados Unidos, a importância desses resultados reflete o efeito do comportamento difusional de nutrientes em filmes de revestimento poliméricos, mesmo na produção generalizada de milho, que é uma cultura com alta demanda de nitrogênio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõem-se investigar novas formulações de nanocompósitos com a matriz de poliuretana, empregando diferentes modificadores, a fim de avaliar o efeito desses materiais na matriz polimérica, bem como na liberação dos nutrientes. Também, são necessárias novas tentativas de ensaios agronômicos abordando os fertilizantes fosfatados revestidos com a poliuretana, tal como o polímero modificado com argilominerais. Da mesma forma, pesquisas adicionais são necessárias para testar esses materiais em diferentes tipos de solo, regimes climáticos em períodos

de tempo mais longos, e diferentes culturas, assim como explorar testes de biodegradabilidade dos materiais.

Também, outra sugestão para ensaios futuros é investigar outro polímero de condensação à base de melamina formaldeído, principalmente, por apresentar menor custo quando comparado a sistemas PU, bem como avaliar se esse material possui características similares às PU.

7. REFERÊNCIAS

AKELAH, A. Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. **Materials Science and Engineering C**, v. 4, p. 83-98, 1996.

ALI, S.; KHATRI, Z.; OH, K. W.; KIM, I.; KIM, S. H. Zein/cellulose acetate hybrid nanofibers: electrospinning and characterization. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 9, p. 971-977, 2014.

ALI, A.; YUSOH, K.; HASANY, S. F. Synthesis and physicochemical behaviour of polyurethane-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites based on renewable castor oil polyols. **Journal of Nanomaterials**, n. 564384, p. 1-9, 2014.

ALVES, B. J. R.; SMITH, K. A.; FLORES, R. A.; CARDOSO, A. S.; OLIVEIRA, W. R. D.; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Selection of the most suitable sampling time for static chambers for the estimation of daily mean N₂O flux from soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 46, p. 129–135, 2012.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). **Estatísticas**. São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://anda.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 15 out. 2018.

ANDERSON, T. J.; LAMSAL, B. P. Zein extraction from corn, corn products, and coproducts and modifications for various applications: a review. **Cereal Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 159-173, 2011.

ARGOS, P.; PEDERSEN, K.; MARKS, M. D.; LARKINS, B. A. A structural model for maize zein proteins. **Journal of Biological Chemistry**, v. 257, n. 17, p. 9984-9990, 1982.

AZZEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BENÍCIO, L. P. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; VERGUTZ, L.; TRONTO, J.; da COSTA, L. M. Layered double hydroxides: new technology in phosphate fertilizers based on nanostructured materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 399-409, 2017.

BERNARDO, M. P.; GUIMARÃES, G. G. F.; MAJARON, V. F.; RIBEIRO, C. Controlled release of phosphate from layered double hydroxide structures: dynamics in soil and application as smart fertilizer. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 5152–5161, 2018.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 53–62, 2016.

BLOUIN, M. G.; RINDT, W. D. **Method of making sulfur-coated fertilizer pellet having a controlled dissolution rate**. US Patent nº 3295950, 03 jan. 1967.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; PLOTEGHER, F.; RONCATO, V.; MAJARON, R. F.; MAJARON, V. F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. Strategy for multinutrient application in integrated granules using zein as a coating layer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 9582-9587, 2018

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

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Culturas**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/vegetal/culturas>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

BREMNER, J. M. Nitrogen total. In: SPARKS, D.L., PAGE, A.L., HELMKE, P.A., LOEPPERT, R.H., SOLTANPOUR, P.N., TABATABAI, M.A., JOHNSTON, C.T., SUMNER, M.E. (Eds). **Methods of soil analysis**. Madison: SSSA, 1996. p. 1085-1121.

BREMNER, J. M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. **Fertilizer Research**, v. 42, p. 321-329, 1995.

BURTON, D. L.; ZEBARTH, B. J.; GILLAM, K. M.; MACLEOD, J. A. Effect of split application of fertilizer nitrogen on N₂O emissions from potatoes. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 88, n. 2, p. 229-239, 2008.

CANCELLIER, E. L.; SILVA, D. R. G.; FAQUIN, V.; GONÇALVES, B. A.; CANCELLIER, L. L.; SPEHAR, C. R. Ammonia volatilization from enhanced-efficiency urea on no-till maize in brazilian cerrado with improved soil fertility. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 2, p. 133-144, 2016.

CAMPBELL SCIENTIFIC. **Instruction manual**: CS650 and CS655 water content reflectometers, Revision 5/15. Logan, 2015. Disponível em: <<https://s.campbellsci.com/documents/us/manuals/cs650.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

CARRERES, R.; SENDRA, J.; BALLESTEROS, R.; VALIENTE, E. F.; QUESADA, A.; CARRASCO, D.; LEGANÉS, F.; CUADRA, J. G. Assessment of slow release fertilizers and nitrification inhibitors in flooded rice. **Biology and Fertility of Soils**, v. 39, p. 80-87, 2003.

CHEN, J.; LÜ, S.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; LI, X.; NING, P.; LIU, M. Environmentally friendly fertilizers: a review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 829-839, 2018.

CHEN, L.; SUBIRADE, M. Elaboration and characterization of soy/zein protein microspheres for controlled nutraceutical delivery. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 3327-3334, 2009.

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

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Série histórica de área plantada por unidades da Federação**. Brasília, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-afras/item/download/22436_154dc7dd077d4e9965d0be5d51284b46>. Acesso em: 24 out. 2018.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, p. 292, 2009.

CORREIA, C. B.; BORDADO, J. C. M. Synthesis and characterization of new polyurethane adhesives. **Materials Science Forum**, v. 514, p. 843-847, 2006.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

da CRUZ, D. F.; BORTOLETTO-SANTOS, R.; GUIMARÃES, G. G. F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. Role of polymeric coating on the phosphate availability as a fertilizer: insight from phosphate release by castor polyurethane coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p. 5890-5895, 2017.

DAVIDSON, E. A. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. In: ROGERS, J. E., WHITMAN, W. B. (Eds). **Microbial production and consumption of greenhouse gases**. Washington: American Society for Microbiology, 1991. p. 219-235.

DÍAZ-ROJAS, M.; AGUILAR-CHÁVEZ, A.; CÁRDENAS-AQUINO, M.; DEL, R.; RUÍZ-VALDIVIEZO, V. M.; HERNÁNDEZ-VALDEZ, E.; LUNA-GUIDO, M.; OLALDE-PORTUGAL, V.; DENDOOVENA, L. Effects of wastewater sludge, urea, and charcoal on greenhouse gas emissions in pots planted with wheat. **Applied Soil Ecology**, v. 73, p. 19-25, 2014.

DRUMMOND, L.; MAHER, W. Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonymolybdenum blue complex re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate. **Analytical Chimica Acta**, v. 302, p. 69-74, 1995.

DU, C. W.; ZHOU, J. M. Preparation of controlled-release fertilizer and progress made in this respect. **Soils**, v. 3, p. 127-133, 2002.

DUODU, K. G.; TANG, H.; GRANT, A.; WELLNER, N.; BELTON, P. S.; TAYLOR, J. R. N. FTIR and solid state ¹³C NMR spectroscopy of proteins of wet cooked and popped sorghum and maize. **Journal of Cereal Science**, v. 33, p. 261-269, 2001.

EAGLE, A. J.; OLANDER, L. P.; LOCKLIER, K. L.; HEFFERNAN, J. B.; BERNHARDT, E. S. Fertilizer management and environmental factors drive N₂O and NO₃ losses in corn: a meta-analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, p. 1191-1202, 2017.

EGGLESTON, H. S.; BUENDIA, L.; MIWA, K.; NGARA, T.; TANABE, K. **IPCC: guidelines for national greenhouse gas inventories**. Prepared by the National greenhouse gas inventories programme. Hayama: IGES, 2006. 5 v.

EL-AILA, H. I.; EL-SAYED, S. A. A.; Yassen, A. A. Response of spinach plants to nanoparticles fertilizer and foliar application of iron. **International Journal of Environment**, v. 4, n. 3, p. 181-185, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Embrapa em números**. Brasília, 2016. 139 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. **Structural aspects of layered double hydroxides**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

FAIRHURST, T.; LEFROY, R.; MUTERT, E.; BATJES, N. The importance, distribution and causes of P deficiency as a constraint to crop production in the tropics. **Agroforestry Forum**, v. 9, n. 4, p. 2-8, 1999.

FENN, L. B.; TAYLOR, R. M.; MATOCHA, J. E. Ammonia losses from surface-applied nitrogen fertilizer as controlled by soluble calcium and magnesium: general theory. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p. 777-781, 1981.

FERNÁNDEZ-LUQUEÑO, F.; REYES-VARELA, V.; MARTÍNEZ-SUÁREZ, C.; REYNOSO-KELLER, R. E.; MÉNDEZ-BAUTISTA, J.; RUIZ-ROMERO, E.; LÓPEZ-VALDEZ, F.; LUNA-GUIDO, M. L.; DENDOOVEN, L. Emission of CO₂ and N₂O from soil cultivated with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) fertilized with different N sources. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 4289-4296, 2009.

FERREIRA, L. H. G.; GOMES, A. S.; POSSER, C. A. **Fosfatos naturais na adubação de sistema de culturas de verão com ênfase no arroz irrigado**. Pelotas: Embrapa, 2008. 8 p.

FIDALGO, D. M.; KOLENDER, A. A.; VARELA, O. Stereoregular poly-o-methyl [m,n]-polyurethanes derived from D-mannitol. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, p. 463–470, 2013.

FIRESTONE, M.; DAVIDSON, E. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil. In: ANDREAE, M. O.; SCHIMMEL, D. S. (Eds). **Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere**. New York: John Wiley & Sons, 1989. v. 47, p. 7-21.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Fertilizer use by crop in Brazil**. Roma, 2004. Disponível em: <www.fao.org/dcrp/007/y5376e/y5376e00.htm>. Acesso em: 29 nov. 2018.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **How to Feed the World in 2050**. Roma, 2009. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf>. Acesso em: 03 out. 2018.

FORATO, L. A. **Estudos das estruturas das zeínas por RMN, FTIR e MFA**. 2000. 125 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

FORATO, L. A.; BRITTO, D.; SCRAMIN, J. A.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 42-48, 2013.

FORSTER, P.; RAMASWAMY, V.; ARTAXO, P.; BERNTSEN, T.; BETTS, R.; FAHEY, D. W.; HAYWOOD, J.; LEAN, J.; LOWE, D. C.; MYHRE, G.; NGANGA, J.; PRINN, R.; RAGA, G.; SCHULZ, M.; VAN DORLAND, R. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K. B.; TIGNOR, M.; MILLER, H. L. (Eds.). **Climate change 2007: the physical science basis**. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2007. p. 129-234.

FUNDO DE POPULAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS BRASIL (UNFPA). **População**. Brasília, 2015. Disponível em: <<http://www.unfpa.org.br/novo/index.php/populacao>>. Acesso em: 19 jan. 2016.

GIRARDI, E. A.; MOURÃO FILHO, F. A. A.; GRAF, C. C. D.; OLIC, F. B. Influence of soluble and slow-release fertilizers on vegetative growth of containerized citrus nursery trees. **Journal of Plant Nutrition**, v. 28, n. 9, p. 1465-1480, 2005.

GIROTO, A. S.; DE CAMPOS, A.; PEREIRA, E. I.; CRUZ, C. C. T.; MARCONCINI, J. M.; RIBEIRO, C. Study of a nanocomposite starch-clay for slow-release of herbicides: evidence of synergistic effects between the biodegradable matrix and exfoliated clay on herbicide release control. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, p. 41188, 2014.

GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G. F.; FOSCHINI, M.; RIBEIRO, C. Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil. **Scientific Reports**, v. 7, p. 46032, 2017.

GOMES, A. S.; FERREIRA, L. H. G.; BENDER, R. R. **Uso do fosfato natural no cultivo de arroz, soja e milho em rotação, no sistema plantio direto**. Pelotas: Embrapa, 2005. 37 p.

GOH, K. H.; LIM, T-T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1343-1368, 2008.

GRISHCHENKO, R. O.; EMELINA, A. L.; MAKAROV, P. Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 74–79, 2013.

GUIMARÃES, G. G. F.; KLAIC, R.; GIROTO, A. S.; MAJARON, V. F.; AVANSI, W.; FARINAS, C. S.; RIBEIRO, C. Smart fertilization based on sulfur–phosphate composites: synergy among materials in a structure with multiple fertilization roles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 12187-12196, 2018.

GYANESHWAR, P.; NARESH KUMAR, G.; PAREKH, L. J.; POOLE, P. S. Role of soil microorganisms in improving P nutrition of plants. **Plant and Soil**, v. 245, p. 83–93, 2002.

HAN, Y-L.; XU, Q.; LU, Z-Q.; WANG, J-Y. Preparation of transparent zein films for cell culture applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 120, p. 55-62, 2014.

HALVORSON, A. D.; DEL GROSSO, S. J.; ALLUVIONE, F. Tillage and nitrogen source effects on nitrous oxide emissions from irrigated cropping systems. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 2, p. 435–445, 2010.
HANWAY, J. J. How a corn plant develops. **Special Report**, n. 38, p. 1-21, 1966.

HOSNI, K.; SRASRA, E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. **Colloid Journal**, v. 72, p. 423–431, 2010.

HYATT, C. R.; VENTEREA, R. T.; ROSEN, C. J.; MCNEARNEY, M.; WILSON, M. L.; DOLAN, M. S. Polymer-coated urea maintains potato yields and reduces nitrous oxide emissions in a Minnesota Loamy Sand. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 2, p. 419-428, 2010.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION (IFA). **IFA Database**. Paris, 2017. Disponível em: < <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral Fertilizer use and the Environment**. Paris: IFA – International Fertilizer Industry Association, 2000. 53 p.

ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. 40787, 2014.

JESUS, J. A.; BIANCO, C. I.; ASSIS, ODILIO B. G.; BRUGNARO, C.; VERRUMA-BERNARDI, M. R. Efeito do emprego da cobertura de zeína na vida útil, características físico-químicas e aceitabilidade de maçãs Fuji. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 18, p. 31-39, 2016.

JIE, R.; TAO, Y.; HANG, L. Studies on morphologies and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone /organicmodified montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 10, p. 1145-1151, 2008.

KEENEY, D.R. Nitrogen management for maximum efficiency and minimum pollution. In: STEVENSON, F. J. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison: SSSA, 1982. p. 1-122.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3191-3198, 2002.

KHAN, S.; HANJRA, M. A. Footprints of water and energy inputs in food production – global perspectives. **Food Policy**, v. 34, p. 130-140, 2009.

KILMER, V. J.; ALEXANDER, L. T. Methods of making mechanical analysis of soils. **Soil Science**, v. 68, p. 15–24, 1949.

KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v. 10, n. 4, p. 275–335, 1995.

LAEMMLI, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. **Nature**, v. 227, p. 680-685, 1970.

LAWTON, J. W. Zein: a history of processing and use. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 1-18, 2002.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: an overview. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 84-102, 2012.

LI, X.; LI, Q.; XU, X.; SU, Y.; YUE, Q.; GAO, B. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.60, p. 564-572, 2016.

LI, Y.; YAO, C. Mineralization of hydroxyapatite crystallites on zein microspheres. **Polymer Composites**, v. 33, n. 6, p. 961- 966, 2012.

LIAO, Z. W.; LIU, K. X.; WANG, D. H.; SONG, B. Developing controlled release fertilizer with Chinese characteristics. **Review of China Agricultural Science and Technology**, v. 3, p. 71-75, 2001.

LIU, G.; WEI, D.; WANG, H.; HU, Y.; JIANG, Y. Self-assembly of zein microspheres with controllable particle size and narrow distribution using a novel built-in ultrasonic dialysis process. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1094–1105, 2016.

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. 2. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002. 159 p.

MANGRICH, A. S.; TESSARO, L. C.; ANJOS, A. D.; WYPYCH, F.; SOARES, J. F. A slow-release K^+ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. **Environmental Geology**, v. 40, p. 1030–1036, 2001.

MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E.; PERES, J. R. R. **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 174 p.

MARIANO, E.; SANT ANA FILHO, C. R.; BORTOLETTO-SANTOS, R.; BENDASSOLLI, J. A.; TRIVELIN, P. C. O. Ammonia losses following surface application of enhanced-efficiency nitrogen fertilizers and urea. **Atmospheric Environment**, v. 203, p. 242-251, 2019.

MEERA, K. M. S.; SANKAR, R. M.; PAUL, J.; JAISANKARA, S. N.; MANDAL, A. B. The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 9276-9288, 2014.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5–6, p. 207–221, 2000.

NAYAK, R. R.; RAY, G.; LENKA, S. Thermal and X-ray diffraction studies on interpenetrating polymer networks of soybean oil-based polyurethane and cardanol-based dye. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 5, p. 503-508, 2009.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical Methods. Madison: SSSA, 1996. p. 961–1010.

NI, B.; LIU, M.; LU, S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 892–898, 2009.

NOVAIS, R. F.; MELLO, J. W. V. Relação solo-planta. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 276–374.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 471-550.

OBA, C. A. I.; CHAVES, A. P. **Crítica ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2004. 25 p.

OBERSOHN, A.; FRIESEN, D. K.; RAO, I. M.; BUHLER, S.; FROSSARD, E. Phosphorus transformations in an oxisol under contrasting land- use systems: the role of the soil microbial biomass. **Plant and Soil**, v. 237, p. 197–210, 2001.

OLIET, J., PLANELLES, R., SEGURA, M. L., ARTERO, F., JACOBS, D. F. Mineral nutrition and growth of containerized *Pinus halepensis* seedlings under controlled-release fertilizer. **Scientia Horticulturae**, v. 103, p. 113-129, 2004.

OLIVEIRA, C. A.; ALVES, V. M. C.; MARRIEL, I. E.; GOMES, E. A.; SCOTTI, M. R.; CARNEIRO, N. P.; GUIMARÃES, C. T.; SCHAFFERT, R. E.; SÁ, N. M. H. Phosphate solubilizing microorganisms isolated from rhizosphere of maize cultivated in an oxisol of the Brazilian Cerrado Biome. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 1782-1787, 2009.

PAES, M. C. D. **Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Nutrição humana e ciência dos alimentos embrapa milho e sorgo**. Sete Lagoas, 2006. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/489376/1/Circ75.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2019.

PALMER, S. J.; SPRATT, H. J.; FROST, R. L. Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, p. 123-129, 2009.

PARKIN, T. B.; HATFIELD, J. L. Enhanced efficiency fertilizers: effect on nitrous oxide emissions in Iowa. **Agronomy Journal**, v. 106, n. 2, p. 694-702, 2014.

PARKIN, T. B.; VENTEREA, R. T. Sampling Protocols. Chapter 3. Chamber-based trace gas flux measurements. **SAMPLING protocols**, USDA-ARS GRACEnet Project Protocols. Ames, 2010. Disponível em: <www.ars.usda.gov/research/GRACEnet>. Acesso em: 10 jul. 2017.

PATEL, R. H.; PATEL, K. S. Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranchedpolyurethanes for nano-composite and nano-coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 283-292, 2015.

PENA-SERNA, C.; PENNA, A. L. B.; FILHO, J. F. L. Zein-based blend coatings: impact on the quality of a model cheese of short ripening period. **Journal of Food Engineering**, v. 171, p. 208-213, 2016.

PEREIRA, Elaine Inácio. **Estudo do processo de liberação lenta de fertilizantes a partir de nanocompósitos de matriz ureia**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

PEREIRA, E. I.; CRUZ, C. C. T.; SOLOMON, A.; LE, A.; CAVIGELLI, M. A.; RIBEIRO, C. Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: the impact of polymers on nanocomposite properties and function. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 3717–3725, 2015.

PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T.; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. Urea–montmorillonite-extruded nanocomposites: a novel slow-release material. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 5267–5272, 2012.

PEREIRA, E. I.; NOGUEIRA, A. R. A.; CRUZ, C. C. T.; GUIMARÃES, G. G. F.; FOSCHINI, M. M.; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C. Controlled urea release employing nanocomposites increases the efficiency of nitrogen use by forage. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 11, p. 9993–10001, 2017.

PLOTEGHER, Fábio. **Estudo da cominuição na solubilidade da rocha fosfática Bayóvar**. 2014. 86 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Characterization of single superphosphate powders – a study of milling effects on solubilization kinetics. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 98-105, 2016.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: CERES, POTAFOS, 1991. 343 p.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R. W. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. **Science**, v. 326, p. 123–125, 2009.

RAYMOND, J. E.; FOX, T. R.; STRAHM, B. D.; ZERPA, J. Ammonia volatilization following nitrogen fertilization with enhanced efficiency fertilizers and urea in loblolly pine (*Pinus taeda* L.) plantations of the southern United States. **Forest Ecology and Management**, v. 376, p. 247-255, 2016.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release I. fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. **Journal of Controlled Release**, v. 5, p. 26-36, 1987.

ROBERTSON, G. P.; VITOUSEK, P. M. Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 34, p. 97-125, 2009.

RODRIGUES, M. A. An in situ incubation technique to measure the contribution of organic nitrogen to potatoes. **Agronomie**, v. 24, p. 249-256, 2004.

ROSA, C. G. A.; MACIEL, M. V. O. B.; CARVALHO, S. M.; MELO, A. P. Z.; JUMMES, B.; SILVA, T.; MARTELLI, S. M.; VILLETTI, M. A.; BERTOLDI, F. C.; BARRETO, P. L. M. Characterization and evaluation of physicochemical and antimicrobial properties of zein nanoparticles loaded with phenolics monoterpenes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 337-344, 2015.

RUFTY JUNIOR., T. W.; ISRAEL, D. W.; VOLK, R. J.; QIU, J.; TONGMIN, S. A. Phosphate regulation of nitrate assimilation in soybean. **Journal of Experimental Botany**, v. 44, p. 879-891, 1993.

RUSER, R.; FLESSA, H.; RUSSOW, R.; SCHMIDT, G.; BUEGGER, F.; MUNCH, J. C. Emission of N₂O, N₂ and CO₂ from soil fertilized with nitrate: effect of compaction, soil moisture and rewetting. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, p. 263-274, 2006.

SANCHEZ, P. A.; SALINAS, J. G. Low input technology for managing oxisol and utisols in tropical America. **Advances in Agronomy**, v. 34, p. 279-406, 1981.

SANTOS, Ricardo Bortoletto. **Desenvolvimento de revestimentos poliméricos para liberação controlada de ureia**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

SCHMIDT, E.L. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F.J. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison: SSSA, 1982. p. 229-252.

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; FORATO, L. A.; BERNARDES-FILHO, R.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Characterisation of zein-oleic acid films and applications in fruit coating. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 10, p. 2145-2152, 2011.

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

SHIRLEY JUNIOR, A. R.; MELINE, R. S. **Production of slow release nitrogen fertilizers by improved method of coating urea with sulfur.** US Patent nº 3903333, 02 set. 1975.

SHOJI, S.; DELGADO, J.; MOSIER, A.; MIURA, Y. Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, n. 7, p. 1051-1070, 2001.

SILVA, A. G. B., SEQUEIRA, C. H., SERMARINI, R. A., OTTO, R. Urease inhibitor NBPT on ammonia volatilisation and crop productivity: a meta-analysis. **Agronomy Journal**, v. 109, p. 1-13, 2017.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2006. v. 2.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Cerrado: correção do solo e adubação**. Brasília: Embrapa, 2004. 416 p.

STALEY, D. **Analytical chemistry of the poliurethane highpolymers**. New York: Krieger Publishing, 1979. 345 p.

SUN, K. J.; LU, Q. M.; MAO, X. Y.; LIAO, Z. W. Release-controlling complex material's capability, fertilizer efficiency and coating characteristics. **Acta Pedologica Sinica**, v. 42, p. 127-133, 2005.

TABATABAI, M. A.; BREMNER, J. M. Assay of urease activity in soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 4, p. 479-487, 1972.

TANG, S.-H.; YANG, S.-H.; CHEN, J.-S.; XU, P.-Z.; ZHANG F.-B.; AI, S.-Y.; HUANG, X. Studies on the mechanism of single basal application of controlled-release fertilizers for increasing yield of rice (*Oryza sativa* L.). **Agricultural Sciences in China**, v. 6, n. 5, p. 586- 596, 2007.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Use of polysulfone in controlled-release npk fertilizer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4634-4639, 2002.

TOPP, G. C.; DAVIS, J. L.; ANNAN, A. P. Electromagnetic determination of soil water content: measurements in coaxial transmission lines. **Water Resources Research**, v. 16, n. 3, p. 574-582, 1980.

TRENKEL, M.E. **Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers**: an option for enhancing nutrients use efficiency in agriculture. Paris: IFA, 2010. 159p.

UNITED NATIONS. **World Population Ageing 2007**. New York, 2007. Disponível em: <<http://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/ageing/WorldPopulationAgeingReport2007.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990–2014**. Washington, 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2014>>. Acesso em: 11 nov. 2017.
VILAR, W. D.; MENEZES, S. M. C.; AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. I. NMR analysis of hydroxylated end groups. **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 575-561, 1994.

XU, Z.; LIU, Y.; GUO, S.; JIE, S.; LI, B. Novel polyethylene-b-polyurethane-b-polyethylene triblock copolymers: facile synthesis and application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 6, p. 42967, 2016.

YAMAMOTO, C. F.; PEREIRA, E. I.; MATTOSO, L. H.; MATSUNAKA, T.; RIBEIRO, C. Slow release fertilizers based on urea/urea–formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 390-397, 2016.

YAN, X.; JIN, J. J.; HE, P.; LIANG, M. Z. Recent advances in technology of increasing fertilizer use efficiency. **Scientia Agricultura Sinica**, v. 41, p. 450-459, 2008.

YANG, J. H.; CHUN, B. C.; CHUNG, Y. C.; CHO, J. H. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment. **Polymer**, v. 44, n. 11, p. 3251-3258, 2003.

WISSUWA, M. How do plants achieve tolerance to phosphorus deficiency? Small causes with big effects. **Plant Physiology**, v. 133, p. 1947–1958, 2003.

WITH, T. K.; PETERSEN, B.; PETERSEN, T. D. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine. **Journal of Clinical Pathology**, v. 14, p. 202–204, 1961.

WITHERS, P. J. J.; ELSER, J. J.; HILTON, J.; OHTAKE, H.; SCHIPPER, W. J.; van DIJK, K. C. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. **Green Chemistry**, v. 17, p. 2087-2099, 2015.

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