

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

TAMIRES DOS SANTOS PEREIRA

**Filmes multicamadas para materiais fertilizantes
baseados em carboximetilcelulose/quitosana/zeólitas-
fertilizantes**

Pirassununga

2020

TAMIRES DOS SANTOS PEREIRA

**Filmes multicamadas para materiais fertilizantes baseados
em carboximetilcelulose/quitosana/zeólitas-fertilizantes**

[Versão corrigida]

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

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

Orientador: Profa. Dra. Roselena Faez.

Pirassununga

2020

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha mãe, Sonia, por todo amor que me deu durante toda a minha vida, por todas as vezes em que desistiu de seus sonhos para ver os meus serem realizados e por todas as dificuldades que uma mãe solteira enfrenta para criar sozinha suas filhas. Obrigada por todo o apoio e conselhos, obrigada por me ensinar que grandes conquistas requerem grandes sacrifícios.

As minhas irmãs e irmão, Lucia, Tamara e Marcio, que são meus parceiros e cúmplices, que dividem comigo as melhores lembranças de uma infância repleta de alegria e amor.

A minha namorada Camila, por ser a melhor companheira que a vida poderia me dar, por dividir nos últimos 5 anos não apenas suas alegrias e tristezas, mas também por dividir seus sonhos e sua vida. Que possamos andar juntas e que nosso amor seja uma revolução diante desse mundo desprovido de afeto.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Roselena Faez por todas as orientações e ensinamentos, acredito que ao longo desse tempo aprendemos muitas coisas juntas e sou grata por cada aprendizado. Ao Prof^o. Dr. Claudinei Fonseca Souza por todas as orientações relacionadas a área agrícola e ao uso do TDR.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes, Camila, Débora, Lucas, Heitor, Luciana, Vilma, Gabriela, Gabriella, Felipe e Larissa. O companheirismo e cumplicidade de vocês foram valiosos. Obrigada por cada café ou CS da tarde.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG EnCiMat) da FZEA/USP. Aos técnicos dos laboratórios da UFSCar-CCA pela contribuição em análises e caracterizações dos materiais, em especial as Técnicas Juliana, Priscila e Camila.

À Celta Brasil, por ceder gentilmente a Zeólita Clinoptilolita-Na.

Aos órgãos de fomentos CAPES e FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado (2018/03235-2).

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram a concluir esse trabalho.

E por fim agradeço a todos aqueles que tentaram atravancar meu caminho, eles passarão e eu passarinho.

Epígrafe

Todos os dias quando acordo
Não tenho mais
O tempo que passou
Mas tenho muito tempo
Temos todo o tempo do mundo

Todos os dias
Antes de dormir
Lembro e esqueço
Como foi o dia
Sempre em frente
Não temos tempo a perder

Temos nosso próprio tempo

(Legião Urbana)

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

158f Pereira, Tamires dos Santos
 Filmes multicamadas para materiais
 fertilizantes baseados em
 carboximetilcelulose/quitosana/zeólitas-
 fertilizantes / Tamires dos Santos Pereira ;
 orientadora Roselena Faez. -- Pirassununga, 2020.
 89 f.

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

 1. Agricultura Sustentável. 2. Fertilizante de
 Eficiência Melhorada. 3. Zeólita. 4. Quitosana. 5.
 Carboximetilcelulose. I. Faez, Roselena, orient.
 II. Título.

Resumo

PEREIRA, T. S. Filmes multicamadas para materiais fertilizantes baseados em carboximetilcelulose/quitosana/zeólitas-fertilizantes

A comunidade científica tem intensificado os estudos sobre novos materiais a fim de utilizar suas propriedades na fabricação de fertilizantes de eficiência melhorada. Estes materiais são atrativos, pois liberam os nutrientes essenciais às plantas de forma prolongada. Além disso, diminuem os danos ambientais, aumentam a praticidade durante a aplicação, reduzem o consumo de fertilizantes e aumentam a produtividade. Dessa forma, este trabalho visou obter e caracterizar fertilizantes de eficiência melhorada baseados em zeólita (Ze) natural adsorvida com macro e micronutrientes, carboximetilcelulose (CMC) e quitosana (Ch). Inicialmente, buscou-se avaliar a capacidade de adsorção da Ze em relação aos nutrientes potássio (KNO_3), cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Estudos de cinética e isotermas de adsorção foram realizados. Após o processo de adsorção, a Ze enriquecida pelos nutrientes foi incorporada à solução de CMC para a obtenção de filmes mono e multielementares por evaporação de solvente (*casting*). Adicionalmente, foram preparados filmes multicamadas contendo Ch ou CMC-Ze-micronutrientes. Verificou-se que Ze apresenta maior seletividade pelos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} em detrimento aos íons Fe^{2+} e Mn^{2+} estando de acordo com as propriedades físico-químicas dos íons. Filmes multicamada multielementares contendo apenas CMC diminuíram significativamente a liberação em água para todos os nutrientes utilizados. Na segunda etapa realizou-se ensaios de liberação em solo. Os filmes multicamadas mono e multielementar foram produzidos por prensagem. As análises em solo tiveram duração de 80 dias. Concomitantemente, o fertilizante comercial Basacote® também foi avaliado com objetivo de comparar os dados de liberação entre os materiais propostos. Os resultados demonstraram que os materiais desenvolvidos apresentam resultados similares ao produto comercial em relação a liberação de macro e micronutrientes. Os filmes obtidos nesse trabalho têm potencial de aplicação comercial, devido ao baixo custo e simplicidade de produção, atribuindo aos materiais valor agregado e ambiental, pois os mesmos contribuem para práticas agrícolas mais sustentáveis.

Palavras-Chaves: Agricultura Sustentável; Fertilizante de Eficiência Melhorada; Macro e Micronutrientes; TDR; Zeólita; Quitosana; Carboximetilcelulose.

Abstract

PEREIRA, T. S. **Multilayer films for fertirelease materials based on carboxymethylcellulose / chitosan / zeolites-fertilizers**

The scientific community has intensified studies on new materials to use their properties in the manufacture of enhanced efficiency fertilizers. These materials are attractive because they release the essential nutrients to plants on a prolonged way. In addition, they reduce environmental damage, increase practicality during the application, reduce fertilizer consumption and increase productivity. Thus, this work aimed to obtain and characterize enhanced efficiency fertilizers based on natural zeolite (Ze) adsorbed with macro and micronutrients, carboxymethylcellulose (CMC) and chitosan (Ch). Initially, we evaluate the adsorption capacity of Ze in relation to the potassium (KNO_3), copper ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), manganese ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and iron ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nutrients. Additionally, kinetic studies and adsorption isotherms were performed. After the adsorption process, nutrient-enriched Ze was incorporated into the CMC solution to obtain mono and multi-elemental films by solvent evaporation (casting). Additionally, multilayer films containing Ch or CMC-Ze-micronutrients were prepared. Ze shows higher selectivity for Cu^{2+} and Zn^{2+} ions over Fe^{2+} and Mn^{2+} ions, in agreement with the physicochemical properties of the ions. Multilayer composite films containing only CMC significantly decreased water release for all nutrients used. In the second stage, soil release tests were performed. The single and multi-element multilayer films were produced by pressing. Soil analyzes lasted 80 days. The Basacote® commercial fertilizer was also evaluated with the objective of comparing the release data between the proposed materials. The results showed that the developed materials present similar results to the commercial one in relation to the release of macro and micronutrients. The films obtained in this work have the potential of commercial application, due to the low cost and simplicity of production, giving to the materials added value and environmental, because they contribute to more sustainable agricultural practices.

Keywords: Sustainable Agriculture; Enhanced Efficiency Fertilizer; Macro and Micronutrients; TDR; Zeolite; Chitosan; Carboxymethylcellulose.

Lista de Figuras

Figura 1. Unidades fundamentais de construção secundária.....	17
Figura 2. Unidade fundamental de construção secundária tipo 4-4=1	18
Figura 3. Estrutura tridimensional da clinoptilolita.....	18
Figura 4. Esquema para trocas iônicas de Ze	18
Figura 5. Estrutura química da Ch.....	20
Figura 6. Estrutura Química CMC	21
Figura 7. Curvas de porcentagem de adsorção de K^+ em função da massa de Ze	28
Figura 8. Curvas de porcentagem de adsorção (A) e capacidade de adsorção (B) de 5, 10 e 15 g L^{-1} de K^+ em 2 g Ze.....	29
Figura 9. Curva de capacidade de adsorção de K^+ em Ze com tamanho de partícula de 0,4 e 0,25 mm em 5 g L^{-1} de K^+ com 2 g Ze.....	30
Figura 10. Curva de porcentagem de adsorção de micronutrientes em Ze.....	31
Figura 11. Isotermas de adsorção e ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich para macronutrientes (A) e micronutrientes (B). Cinética de adsorção e ajuste para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para macronutrientes (C) e micronutrientes (D)...	33
Figura 12. Obtenção de filmes Ch/CMC-ZeK/Ch.....	38
Figura 13. Obtenção dos filmes CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti.....	39
Figura 14. Fotografia de filmes preparados com 2, 3 e 5 mL de CMC-ZeK	43
Figura 15. Fotografia dos filmes CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe	43
Figura 16. Fotografia dos filmes de Ch/CMC-ZeK/Ch contendo 1, 2 e 3 mL de Ch	44
Figura 17. Gráfico de ponto de carga zero para Ze	44
Figura 18. Curvas de DRX para os materiais Ze, ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu	46
Figura 19. Curvas de DRX para CMC, KNO_3 , Ze, CMC-K e CMC-ZeK.....	47
Figura 20. Curvas de DRX dos filmes CMC-ZeCu (A), CMC-ZeMn (B), CMC-ZeZn (C), CMC-ZeFe (D)	48
Figura 21. Curvas de DRX para os materiais CMC, Ze, CMC-ZeMulti e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti.....	49
Figura 22. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), ZeK (b), ZeCu (c), ZeMn (d), ZeZn (e), ZeFe (f).....	50
Figura 23. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), CMC (b), Ch (c), ZeK (d), CMC-K (e), CMC-ZeK (f), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti (g) e Ch/CMC-ZeK/Ch (h).....	51

Figura 24. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), CMC (b), CMC-ZeCu (c), CMC-ZeMn (d), CMC-ZeZn (e), CMC-ZeFe (f) e CMC-ZeMulti (g).....	52
Figura 25. MEV para os materiais, Ze (A), Ze (B-EDS), CMC/K (A), CMC/K mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), CMC-ZeK (A), CMC-ZeK mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), Ch/CMC-ZeK/Ch (A), Ch/CMC-ZeK/Ch mapeamento elementar (B-Fratura e superfície).....	54
Figura 26. MEV para os materiais, CMC-ZeCu (A), CMC-ZeCu mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), CMC-ZeMn (A), CMC-ZeMn mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), CMC-ZeZn (A), CMC-ZeZn mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), CMC-ZeFe (A), CMC-ZeFe mapeamento elementar (B-Fratura e superfície), CMC-ZeMulti (A), CMC-ZeMulti mapeamento elementar (B-Fratura e superfície).....	56
Figura 27. MEV para os materiais, CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti (A-fratura), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti (B-Fratura e superfície) e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti mapeamento elementar (C-Fratura e superfície).....	57
Figura 28. Curvas de liberação de KNO ₃ em água.....	58
Figura 29. Curvas de liberação do K ⁺ : (A) influência do tamanho de partículas e (B) influência da multicamada.....	59
Figura 30. Curvas de liberação de K ⁺ em água para os filmes CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti pelo período de 312 h.....	60
Figura 31. Curvas de liberação para os micronutrientes: (A) Ze-Micronutriente, (B) Ze-Multi, (C) CMC-Ze-micronutriente, (D) CMC-ZeMulti, (E) CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti e (F) EEF comercial.....	61
Figura 32. Esquema representativo da preparação dos filmes Ch/CMC-ZeK/Ch e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch por prensagem e corte.....	64
Figura 33. Otimização dos parâmetros de prensagem dos filmes Ch/CMC-ZeK/Ch.....	65
Figura 34. Organização das sondas utilizadas no teste de liberação do solo pela técnica TDR; Recipiente (A), Sonda (B), Extrator (C), Extrator em solo (D), Disposição do material em solo (E), sonda central (E1) e sondas laterais (E2), Disposição das Sondas e extrator no recipiente (F).	66
Figura 35. Curvas de liberação de em água para os filmes casting CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti e filmes por prensagem Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® pelo período de 312 horas.....	69
Figura 36. Curvas de liberação de em água para os filmes CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® pelo período de 312 h.....	70
Figura 37. Perfil de condutividade elétrica do solo para os materiais Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (A), Ch/CMC-ZeK/Ch (B), Basacote® (C) e testemunha(D). Perfil de umidade do solo (E).....	72

Figura 38. Perfil de liberação em solo para os íons (A) K^+ e (B) NO_3^-	74
Figura 39. Perfil de liberação em solo para micronutrientes	75
Figura 40. Fotografia dos materiais, Ch/CMC-ZeK/Ch (A), Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (B), Basacote® (C) e após ensaio de liberação em solo Ch/CMC-ZeK/Ch (D), Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (E) e Basacote® (F).....	79
Figura 41. Composição de camadas do material Basacote®.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição elementar da zeólita clinoptilolita.....	24
Tabela 2: Propriedades físico-químicas da zeólita clinoptilolita.....	25
Tabela 3. Resultados de capacidade de adsorção de K^+ em função da massa Ze.....	28
Tabela 4. Capacidade de adsorção de micronutrientes em Ze.....	31
Tabela 5. Parâmetros de ajuste de isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich para os íons K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}	34
Tabela 6. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os íons K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}	34
Tabela 7. Composição das amostras desenvolvidas	40
Tabela 8. Parâmetros de rede para os materiais Ze, ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu	46
Tabela 9. Porcentagem de K^+ liberado em água e solo para os materiais Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®	73
Tabela 10. Porcentagem de micronutrientes liberados em água e solo para os materiais, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®	76
Tabela 11. Parâmetros de ajuste da cinética de liberação do K^+ para os modelos Fickiano, e Parabólica e Intumescimento.....	77

Sumário

Estrutura da Dissertação	14
Capítulo 1 – Introdução Geral	14
1.1 Contextualização da pesquisa desenvolvida.....	14
1.2 Revisão Bibliográfica	15
1.2.1 Fertilizantes de eficiência melhorada (EEFs)	15
1.2.2 Zeólitas.....	16
1.2.3 Zeólita Clinoptilolita.....	17
1.2.4 Macro e micronutrientes	19
1.2.5 Filmes de Quitosana e Carboximetilcelulose.....	20
1.2.6 Avaliação de liberação em solo	21
1.2.7 Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR).....	22
1.3 Objetivos.....	23
Capítulo 2 - Uso de zeólitas como carreador de macro e micronutrientes	24
2.1 Introdução.....	24
2.2 Material e métodos	24
2.2.1 Reagentes	24
2.2.2 Enriquecimento de Ze com macro e micronutrientes	25
2.2.3 Avaliação da cinética e isothermas de adsorção	26
2.3 Resultados e Discussão.....	28
2.3.1 Adsorção de KNO_3 em Ze	28
2.3.2 Adsorção dos micronutrientes em Ze	30
2.3.3 Cinética e isothermas de adsorção	31
2.4 Conclusão	35
Capítulo 3 - Filmes obtidos por <i>casting</i> como fertilizantes de eficiência melhorada.....	36
3.1 Introdução.....	36
3.2 Material e Métodos.....	36
3.2.1 Preparo das dispersões dos filmes mono e multielementar (CMC-Ze-nutrientes)	36
3.2.1.1 Otimização do teor de Ze-nutriente para a dispersão	36
3.2.1.2 Preparo da dispersão multielementar de CMC/Ze-micronutrientes.....	36
3.2.2 Filmes monocamadas CMC-Ze-nutrientes.....	37
3.2.2.1 Filmes monoelementares (CMC-ZeK, CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe)	37
3.2.2.2 Filmes multielementares (CMC-ZeMulti)	37

3.2.3 Filmes multicamadas	37
3.2.3.1 Filmes monoelementares de Ch/CMC-ZeK/Ch.....	37
3.2.3.2 Filmes multielementares de CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti.....	38
3.2.4 Teores de macro e micronutrientes	39
3.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	40
3.2.6 Ensaio de liberação em água.....	41
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.2.9 Difração de Raios X (DRX).....	41
3.3 Resultados e Discussão.....	42
3.3.1 Otimização do preparo dos filmes monoelementares de CMC-ZeK, CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe	42
3.3.2 Filme multicamada Ch/CMC-ZeK/Ch.....	43
3.3.3 Difração de Raios X.....	45
3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.3.6 Ensaio de Liberação dos nutrientes em água	57
3.4 Conclusão	62
Capítulo 4 – Filmes obtidos por <i>casting</i> /prensagem como fertilizantes de eficiência melhorada	63
4.1 Introdução.....	63
4.2 Material e Métodos	63
4.2.1 Preparo de filmes multicamadas monoelementares e multielementares.....	63
4.2.2 Ensaio de liberação em solo	65
4.2.3 Modelagem matemática dos perfis de liberação.....	67
4.2.4 Biodegradação	68
4.3 Resultados e Discussão.....	68
4.3.1 Ensaio de liberação dos nutrientes em água	68
4.3.2 Liberação via extrator de solução de solo.....	73
4.3.3 Modelagem matemática para os ensaios de liberação	76
4.3.4 Biodegradação em solo	77
4.4 Conclusão	80
Considerações Finais	81
Perspectivas Futuras	81
Referências	82

Estrutura da Dissertação

Com objetivo de facilitar a leitura e o entendimento dessa dissertação, optamos por escrevê-la em 4 capítulos. Cada capítulo tem por finalidade abordar os diferentes aspectos de obtenção de um novo fertilizante de eficiência melhorada baseado em zeólitas, biopolímero e macro e micronutrientes. Desta forma, o **Capítulo 1** aborda a contextualização geral da pesquisa desenvolvida, revisão bibliográfica e objetivos. Os demais capítulos (**Capítulo 2, Capítulo 3 e Capítulo 4**) são compostos por uma introdução que descreve sucintamente o que foi realizado, material e métodos, resultados e discussão e a conclusão referente à cada etapa.

Capítulo 1 – Introdução Geral

1.1 Contextualização da pesquisa desenvolvida

Nas últimas décadas a população mundial tem apresentado um crescimento constante. De acordo com o relatório divulgado pela ONU (UNITED NATIONS, 2017), as estimativas indicam um aumento populacional de 53%, chegando a 11,2 bilhões de pessoas no ano de 2100. Desta forma, para alimentar este contingente populacional, será necessário que a produção de alimentos tenha um acréscimo de 70% (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2009). Concomitantemente, as áreas destinadas para produção de alimentos estão cada vez mais escassas, devido à urbanização, industrialização, desertificação e desastres naturais (JIE et al., 2002).

A produção agrícola moderna para atingir alta produtividade, baseia-se na intensificação da produção de alimentos utilizando altas quantidades de insumos agrícolas, como fertilizantes, defensivos agrícolas e energia mecânica (ERB et al., 2008). Estes fatores tornam-se responsáveis pela geração de impactos ambientais negativos, como o aumento das emissões de gases de efeito estufa, acidificação do solo, eutrofização e redução da agrobiodiversidade (KLEIJN et al., 2009). Neste contexto, de acordo com o anuário estatístico publicado pela associação nacional para difusão de adubos, em 2017 o consumo de fertilizantes no Brasil foi de 32 milhões de toneladas (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 2017). Entretanto, a adubação convencional pode provocar inúmeros impactos ambientais relacionados à lixiviação, erosão e volatilização (AZEEM et al., 2014).

Em muitos países a intensificação do setor agrícola para a produção de mais alimentos tem como desafio a limitação de usar apenas áreas agricultáveis já existentes. Para alcançar maior produtividade sustentável, na mesma extensão territorial disponível, estudos indicam três

estratégias: (i) inovações tecnológicas, como desenvolvimento de novas variedades com melhoramento genético, fertilizantes mais eficientes e novas práticas de manejo; (ii) inovação em manejo de recursos naturais, como o reflorestamento e controle de erosão e (iii) inovação institucional, onde, novas políticas de infraestrutura, bem social, acesso a serviços e financiamentos possam contribuir para a intensificação (PRETTY; TOULMIN; WILLIAMS, 2011; SCHUT et al., 2016; TITTONELL, 2014).

Neste trabalho, objetivou-se o desenvolvimento de inovações no ramo de fertilizantes, de forma que o material desenvolvido possa ser mais eficiente e sustentável do que os vendidos comercialmente, atribuindo ao material valor agregado econômico e ambiental.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Fertilizantes de eficiência melhorada (EEFs)

Torna-se evidente a necessidade em desenvolver novas alternativas sustentáveis para auxiliarem a maior geração de alimentos e que, simultaneamente, reduzam a externalidade negativa gerada pelos insumos agrícolas (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009). Trabalhos da literatura reportam que uma das estratégias para resolver esta problemática é o uso de EEFs (BERNARDI et al., 2016; SHAVIV, 2001; TIMILSENA et al., 2015). De modo geral os EEFs são materiais que realizem liberação de nutrientes de forma lenta ou controlada (AZEEM et al., 2014; YAMAMOTO et al., 2016; ZHONG et al., 2013). A liberação lenta indica que o perfil de liberação é o mesmo que do fertilizante comum, entretanto o teor liberado é menor prolongando por maior período a disponibilidade do nutriente (RIBEIRO e CARMO, 2019). O sistema de entrega da liberação controlada é influenciado por fatores externos, como umidade, pH, temperatura, trocas iônicas ou qualquer outra condição que afete o mecanismo de difusão (RIBEIRO e CARMO, 2019).

Pode-se dividir em três grupos os diversos compostos utilizados na obtenção de materiais EEFs (AZEEM et al., 2014; TRENKEL, 2010; WU e LIU, 2008a). O primeiro grupo enquadra-se os compostos orgânicos como ureia formaldeído, isobutiledeno-diureia e ureia acetaldeído/ciclo diureia (AZEEM et al., 2014; TRENKEL, 2010; WU e LIU, 2008a). O segundo é representado por fertilizantes encapsulados/recobertos por matriz polimérica, enxofre e minerais. O terceiro utiliza compostos inorgânicos de baixa solubilidade, destaca-se fosfatos metálicos de amônio (AZEEM et al., 2014). As vantagens do uso destas três classes de

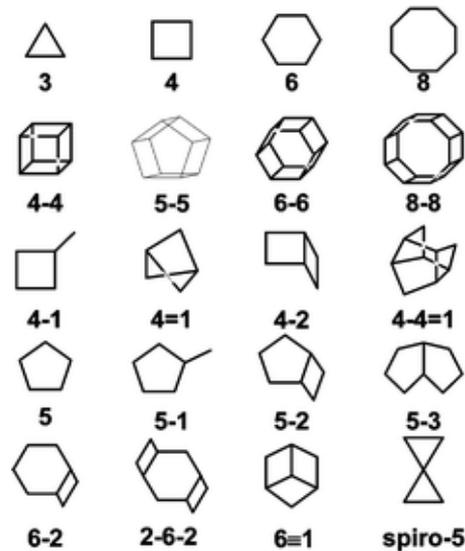
materiais relacionam-se a economia e praticidade durante aplicação em campo, além de minimizar danos ambientais (BERNARDI et al., 2016).

Atualmente, os compostos orgânicos usados em fertilizantes de maior eficiência foram substituídos por compósitos baseados em fertilizante/enxofre e fertilizante/polímero em decorrência da menor toxicidade e alta produção em países como China e Canadá (TRENKEL, 2010). Apesar de dominarem o mercado, os materiais fertilizantes que usam enxofre ou polímero não biodegradáveis ainda não são a melhor alternativa. Entre as desvantagens, os materiais de enxofre têm maior custo em relação ao nutriente convencional, a liberação inicial é rápida o que pode comprometer o desenvolvimento das culturas e o uso excessivo causa aumento na acidez do solo (DETRICK, 1997; TRENKEL, 2010). As limitações no uso de polímeros aos EEFs referem-se a alta complexidade de produção e uso de vastos reagentes. Adicionalmente, muitos polímeros que têm sido utilizados não são biodegradáveis e possuem objeções ambientais como, a necessidade de solventes orgânicos para atingir a solubilidade e o tempo prolongado de decomposição, que resulta no acúmulo de resíduos no solo (AZEEM et al., 2014; PEREZ e FRANCOIS, 2016). Tais fatores corroboram para alto custo e baixa aplicação comercial.

1.2.2 Zeólitas

Diante das limitações do uso de bases poliméricas não biodegradáveis e de enxofre para a produção de fertilizantes de maior eficiência, torna-se necessário o desenvolvimento e exploração de novas matrizes ecologicamente amigáveis, que atendam a finalidade de EEFs. Nesta perspectiva destacam-se as zeólitas, que são definidas como aluminossilicatos, sendo constituídas por redes cristalinas tridimensionais de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados entre si por oxigênios (BERNARDI et al., 2016; MASCARENHAS et al., 2001). A literatura apresenta diversas maneiras de classificar as zeólitas, as quais muitas se baseiam no trabalho de Breck (BRECK, 1975), que denomina os arranjos tetraedros como unidades de construção primária e as ligações entre os tetraedros resultam em 20 unidades fundamentais de construção secundária (Figura 1). Portanto, pode-se classificar as zeólitas minerais em sete grupos, organizados em relação às unidades fundamentais de construção secundária que possuem estruturas tridimensionais (BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 1. Unidades fundamentais de construção secundária



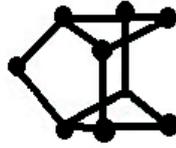
Fonte: Domínio público

As zeólitas são constituídas por canais e cavidades com dimensões de 0,3 a 1 nm de diâmetro interconectadas (LATIFAH et al., 2017). Ao longo dessas estruturas tridimensionais encontram-se íons de compensação, moléculas de água e sais (ERIKSSON, 2008; ZIMMERMANN e HARANCZYK, 2016). Os arranjos atômicos tridimensionais das zeólitas formam estruturas de peneiras moleculares, sendo possível utilizar suas cavidades para realizar o transporte de matéria entre os espaços intracristalinos sem afetar a cristalinidade da zeólita (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Portanto, as zeólitas apresentam características interessantes como mesoporosidade e capacidade em realizar troca iônica, podendo ser usada no transporte e liberação de ativos desejados.

1.2.3 Zeólita Clinoptilolita

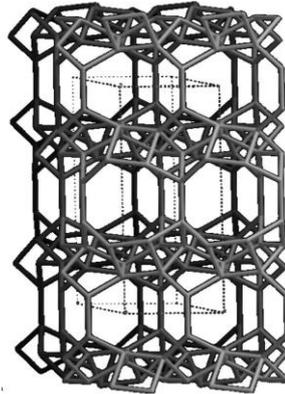
O número expressivo e a variedade de zeólitas naturais despertam o interesse em potenciais aplicações desses minerais na indústria e na agricultura (BERNARDI et al., 2016). Destaca-se entre os estudos das zeólitas naturais a clinoptilolita (Ze) pertencente à classe das heulanditas. A zeólita clinoptilolita apresenta unidades fundamentais de construção secundária do tipo 4-4=1, apresentando um duplo anel T4 com um átomo T adicional ligante (Figura 2), onde T pode ser Si ou Al localizado nos vértices da estrutura. A ligação das unidades 4-4=1 formam a estrutura tridimensional da clinoptilolita (Figura 3) (BAERLOCHER e MCCUSKER, [s.d.]).

Figura 2. Unidade fundamental de construção secundária tipo 4-4=1



Fonte: autora

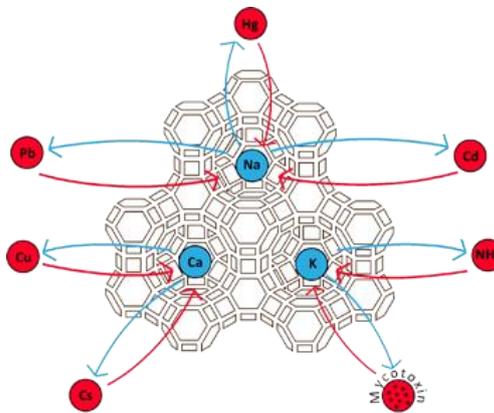
Figura 3. Estrutura tridimensional da clinoptilolita



Fonte: iza-structure.org/databases

As aplicações da clinoptilolita são justificadas devido sua alta capacidade de troca iônica, ser abundante na natureza e o seu baixo custo (CARVALHO et al., 2015). A clinoptilolita apresenta mesoporos com diâmetros de 78 a 115 Å, que atribui a este aluminossilicato uma elevada área superficial podendo variar de 8 a 72 m² g⁻¹. Estas propriedades influenciam positivamente na capacidade de troca catiônica e, de acordo com a literatura, possui uma capacidade de troca de 3 meq g⁻¹ (BERNARDI et al., 2016). A Figura 4 apresenta um esquema das possíveis trocas iônicas que podem ocorrer na clinoptilolita (ROTA MINING CORPORATION, [s.d.]).

Figura 4. Esquema para trocas iônicas de Ze



Fonte: Domínio público

Entre as aplicações na agricultura a clinoptilolita é habitualmente empregada como permutador de baixo custo para íons de NH_4^+ pois diminui a taxa de lixiviação e volatilização, proporcionando melhor aproveitamento de absorção de nutriente pelas raízes das plantas (LATIFAH et al., 2017; LI, 2003). Adicionalmente, pesquisas sobre o uso da clinoptilolita como material de liberação controlada é limitada aos nutrientes de NH_4^+ , K^+ e P. TSINTSKALADZE et al., (2016) realizaram a nanomodificação deste mineral e estudaram a liberação de nitrogênio e fósforo em solo. Observaram que o uso da clinoptilolita-nutriente em comparação com a adubação convencional promoveu aumento no peso médio da massa de alho e cebolas (TSINTSKALADZE et al., 2016). Apesar da utilização da clinoptilolita como permutador ou como suporte para fertilizantes de liberação o seu uso ainda é muito incipiente, sobretudo na preparação de compósitos poliméricos. Desta forma, existe perspectivas e potencialidades quando se refere a preparação de EEFs com macro e micronutrientes, além dos que já são descritos na literatura para uso na agricultura.

1.2.4 Macro e micronutrientes

Para a produção agrícola é necessário que as culturas recebam quantidades adequadas de nutrientes que permitam que as plantas completem, de forma eficiente, seu ciclo de vida e produzam alimentos em quantidades nutricionais apropriadas para o consumo. Os fertilizantes desempenham um papel fundamental neste contexto. Eles são classificados em dois grandes grupos, macro e micronutriente. A denominação está relacionada a quantidade encontrada nos tecidos das plantas (SFREDO e CARRAO-PANIZZI, 1990). Os fertilizantes que se apresentam em maiores teores são denominados como macronutrientes, sendo eles N, P, K, Ca, Mg e S. Já os fertilizantes que se encontram em menores concentrações são os micronutrientes, sendo eles Cl, Mn, B, Zn, Fe, Cu, Ni e Mo (WARAICH et al., 2011; LIN et al., 2014; MALAVOLTA, 2006).

Nos últimos anos, os pesquisadores têm reportado trabalhos aos quais o foco é voltado para a obtenção de EEFs constituídos de macronutrientes (GIROTO et al., 2018; LIU et al., 2019; SAID et al., 2018), mas ainda há poucos trabalhos em relação a liberação controlada ou lenta de micronutrientes (KABIRI et al., 2017; QI et al., 2019). Sabe-se que os micronutrientes são fundamentais para o ciclo de vida das plantas, embora seja necessário o uso de pequenas concentrações (KABIRI et al., 2017). Recentemente, trabalhos na relataram que em um sistema de adubação multielementar, a presença de micronutrientes favorece a maior absorção de macronutrientes pelas plantas (DIMKPA e BINDRABAN, 2016; QI et al., 2019). Desta forma,

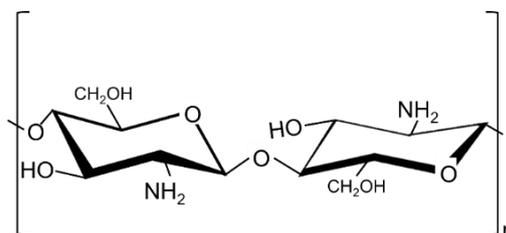
torna-se interessante o desenvolvimento e estratégias para combinar macro e micronutrientes em EEFs.

1.2.5 Filmes de Quitosana e Carboximetilcelulose

Diversos materiais são utilizados na obtenção de EEFs, os quais promovem a diminuição da liberação de nutrientes e aumentam a eficiência do uso de fertilizantes. Ao avaliar estes materiais aplicados por longos períodos na agricultura, deve-se considerar que os mesmos podem deixar resíduos no ambiente após aplicação. Desta forma, a busca por materiais ecologicamente amigáveis torna-se necessário (CHEN et al., 2018). Destaca-se a utilização de biopolímeros provenientes de fontes naturais. Esses materiais apresentam vantagens como disponibilidade, não serem tóxicos, biodegradabilidade e relativo baixo custo (CHEN et al., 2018).

A quitosana (Ch) é um biopolímero catiônico classificado como um polissacarídeo e possui em sua estrutura química grupos funcionais amino e hidroxilas (Figura 5). A quitosana deriva da quitina, segundo polímero mais abundante na natureza, e é encontrada em exoesqueletos de insetos e crustáceos que ao passar por um processo de desacetilação em meio alcalino ou por hidrólise enzimática tem como produto a quitosana (GEORGE e ABRAHAM, 2006; KRAJEWSKA, 2004; PEREZ e FRANCOIS, 2016). Dentre as propriedades que são atraentes para aplicabilidade na agricultura, destaca-se, biodegradável, não-tóxica e baixo custo quando comparado a outros polímeros (PEREZ e FRANCOIS, 2016). A quitosana devido suas características é um biopolímero promissor para a obtenção de filmes com boa permeabilidade seletiva, entretanto forma filmes frágeis.

Figura 5. Estrutura química da Ch

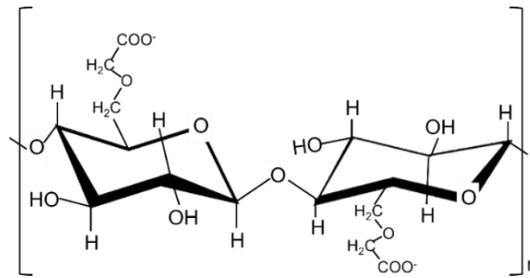


Fonte: Autora

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter derivado da celulose, não tóxico, além de ser comercialmente barato (TABARI, 2017). A CMC possui em sua estrutura química grupos funcionais tais como, hidroxilas e ácidos carboxílicos que promovem sua solubilidade em água, Figura 6 (EBRAHIMZADEH et al., 2016). É amplamente estudada devido sua capacidade de

formar filmes com propriedades de resistência moderada, boa aparência, transparência e que atuam como barreiras de oxigênio, lipídios e vapor d'água (EBRAHIMZADEH et al., 2016; GHANBARZADEH e ALMASI, 2011; KAMTHAI e MAGARAPHAN, 2017; TABARI, 2017).

Figura 6. Estrutura Química CMC



Fonte: Autora

A escolha do uso de Ch e CMC neste trabalho é justificada pelas características ambientalmente amigáveis. Ambas são provenientes de fontes renováveis, não são tóxicas, são biodegradáveis, solúveis em solventes verdes e apresentam baixo custo quando comparados a outros polímeros. Portanto, o uso de Ch e a CMC na agricultura é interessante e viável.

Trabalhos na literatura reportam o uso da Ch em aplicações de obtenção de EEFs (FRANÇA et al., 2018; MESSA et al., 2019; SANTOS et al., 2015; WU e LIU, 2008). WU e LIU (2008) revestiram grânulos de fertilizantes com Ch como revestimento interno, e o polímero superabsorvente poli(ácido acrílico-co-acrilamida) como revestimento externo. Os autores observaram que as porcentagens liberadas em solo foram de 79, 62 e 69% para N, P e K nos 30 dias, respectivamente (WU; LIU, 2008). A CMC também foi utilizada para obtenção de EEFs (BAJPAI et al., 2007; QI et al., 2019a; SKRZYPCZAK et al., 2019). QI et al., (2019) desenvolveram microesferas baseadas em CMC e β -ciclodextrina reticulados com e epiclorigrina. A uréia foi incorporada nas microesferas por processos de adsorção. Os resultados em solo indicaram que o material proposto apresentou menor taxa de liberação que a uréia pura (QI et al., 2019).

1.2.6 Avaliação de liberação em solo

Um das etapas mais importantes na formulação de novos EEFs é a avaliação do seu desempenho em solo. Diversos trabalhos na literatura utilizam da avaliação do material em solo para obtenção de informações relevantes que não podem ser extraídas das análises de liberação em água. LIANG et al., (2009) desenvolveram EEF superabsorvente baseado em fibra obtidas

a partir de palha de trigo e ácido acrílico. A ureia foi incorporada ao material pelo processo de adsorção. Nos ensaios de liberação em água o fertilizante foi liberado completamente em 60 min. Entretanto, no solo, 16,3%, 60,2% e 78,5% da ureia foram liberados aos 1, 5 e 10 dias, respectivamente (LIANG et al., 2009). Os autores concluíram que a diferença no comportamento de liberação no solo e na água pode ser devida aos vários tipos de íons existentes no solo. Estes íons são adsorvidos pelo material no processo de inchaço e dificultam a difusão da ureia, promovendo diminuição da taxa de liberação do fertilizante. González et al. obtiveram um EEF baseado em biocarvão, ureia e polímeros polissacarídeos (alginato de sódio, acetato de celulose e etil celulose) (GONZÁLEZ et al., 2015). Os resultados evidenciaram que o material diminuiu a taxa de liberação de nutrientes no solo e os polímeros retardaram a hidrólise do fertilizante (GONZÁLEZ et al., 2015). No entanto, o rendimento das culturas foi afetado negativamente pelas formulações desenvolvidas em comparação ao fertilizante comercial. Os autores concluíram que a eficiência do EEF depende da cultura, fertilização, características do solo e fatores de manejo (CHEN et al., 2008; GONZÁLEZ et al., 2015), indicando a importância da avaliação em solo. MESSA et al., (2019) avaliaram microesferas baseadas em quitosana, argila e fertilizante nitrato de potássio obtidas pela técnica de secagem por atomização (*spray drying*). O material mais promissor encontrado pelos autores apresentava liberação em água de 75% do nutriente em 3 h. Entretanto, os ensaios em solo com duração de 40 dias demonstraram que as micropartículas foram capazes de retardar a liberação de potássio no solo por longos períodos de tempo (MESSA et al., 2019).

Além disso, vale ressaltar que vários fatores físicos e químicos afetam a mobilidade de nutrientes no solo. Entre os fatores físicos, destacam-se o tamanho dos poros e o grau de saturação (DIEROLF et al., 1997). Os fatores químicos incluem concentração da solução do solo (ISHIGURO et al., 1992), pH, capacidade de troca catiônica e reações de dissolução/precipitação (AKINREMI e CHO, 1991). Considera-se que os ensaios de liberação do solo são fundamentais para definir a eficiência dos materiais EEFs, pois os testes de água não podem oferecer condições experimentais que influenciam a liberação de fertilizantes em sua aplicação real.

1.2.7 Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR)

A Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) determina a constante dielétrica, medindo o tempo de propagação das ondas eletromagnéticas, enviadas de um gerador de pulsos de um testador de cabo imerso em um meio. As ondas eletromagnéticas se propagam através

de um cabo coaxial para uma sonda TDR, que geralmente é uma haste, feita de aço inoxidável ou latão. Parte de uma onda eletromagnética incidente é refletida no início da sonda devido à diferença de impedância entre o cabo e a sonda. O restante da onda se propaga através da sonda até atingir o final da sonda, onde a onda é refletida. O tempo de ida e volta (t) da onda, do início ao fim da sonda pode ser medido por um osciloscópio de amostragem no testador de cabos.

A TDR pode ser utilizada para avaliar o movimento do soluto através do solo, proporcionando uma melhor compreensão da dinâmica dos nutrientes (BIZARI et al., 2014; FRANÇA et al., 2018; SOUZA et al., 2017). Como a técnica é baseada no cálculo da condutividade elétrica do solo em tempo real (DALTON et al., 1984; JONES et al., 2002; SOUZA et al., 2004; TOPP et al. 1980), ela pode relacionar essa condutividade com a concentração de íons liberados no solo. As vantagens da técnica TDR são a precisão nas medições, é um método não destrutivo que permite realizar uma leitura simultânea de vários sistemas, cobrindo diferentes profundidades, sofre pouca influência da textura, densidade e salinidade (MALLANTS et al., 1994; SOUZA et al., 1989; VANCLOOSTER et al., 1993). Portanto, é possível avaliar o perfil de liberação e o transporte de nutrientes (NOBORIO, 2001; VANCLOOSTER et al., 1993).

1.3 Objetivos

Obtenção e caracterização de fertilizantes de eficiência melhorada baseados em filmes multicamadas de carboximetilcelulose/quitosana/zeólita contendo macro e micronutrientes.

1.3.1 Objetivos específicos:

- Desenvolver e otimizar a metodologia de incorporação dos nutrientes, em diferentes teores, nas cavidades e poros da zeólita;
- Determinar os parâmetros cinéticos de adsorção para macro e micronutrientes (K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+});
- Avaliar os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar e otimizar os parâmetros de obtenção de filmes mono e multicamadas por *casting*;
- Avaliar e otimizar formas de produzir filmes de fácil manejo em média escala;
- Avaliar a liberação dos nutrientes em água e solo;
- Comparar os resultados de liberação entre os filmes e o fertilizante comercial.

Capítulo 2 - Uso de zeólitas como carreador de macro e micronutrientes

2.1 Introdução

Neste capítulo abordamos a obtenção de zeólitas clinoptilolita carregadas com macro e micronutrientes. Temos como hipótese que a forma como cada nutriente é adsorvido pela zeólita poderá influenciar no processo de liberação. Desta forma, o objetivo foi compreender o mecanismo de adsorção. Em relação a cinética de adsorção dois modelos foram avaliados, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Após obtenção dos dados experimentais os modelos foram ajustados aos dados por meio de regressões matemáticas. Além disso, também foi avaliado isotermas de adsorção, ao qual os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentes por meio de regressões matemáticas.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Reagentes

Zeólita clinoptilolita-Na (Ze, cedida pela Celta Brasil), quitosana em pó (Polymar, grau de desacetilação 85% e massa molar média $1,8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), carboximetilcelulose (Synth), ácido cítrico (Synth), nitrato de potássio (Yara Brasil), sulfato de cobre - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99% (Synth), sulfato de manganês - $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98% (Synth), sulfato de zinco - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99% (Synth) e sulfato de ferro - $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 97% (Synth) e água Milli-q (Millipore). Todos os reagentes serão utilizados sem prévia purificação. A Tabela 1 mostra a composição elementar da zeólita e a Tabela 2 as propriedades físico-químicas.

Tabela 1: Composição elementar da zeólita clinoptilolita

Porcentagem (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Outros
74,01	11,56	5,10	2,45	2,62	0,81	1,89	0,44	0,65	0,08	<1,00

Fonte: www.celtabrasil.com.br

Tabela 2: Propriedades físico-químicas da zeólita clinoptilolita

Características	Valor
pH	7,4
Densidade	0,98 g L ⁻¹
Área superficial	40 m ² g ⁻¹
Volume do poro	51,1%
Capacidade de troca de cátions	1,57 mg g ⁻¹

Fonte: www.celtabrazil.com.br

2.2.2 Enriquecimento de Ze com macro e micronutrientes

Na etapa de adsorção de fertilizantes pela Ze empregou-se a metodologia adaptada dos trabalhos de Li e Lateef (LATEEF et al., 2016; LI, 2003). Em um Erlenmeyer de 250 mL foi adicionado diferentes massas de Ze (tamanho de partícula 0,4 mm e 0,25 mm) em 100 mL de solução com concentrações de 13,38 g L⁻¹ KNO₃ (equivalente a 5 g L⁻¹ de K⁺), 0,40 g L⁻¹ CuSO₄ (equivalente a 0,1 g L⁻¹ de Cu²⁺), 0,30 g L⁻¹ MnSO₄·H₂O (equivalente a 0,1 g L⁻¹ de Mn²⁺), 0,43 g L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O (equivalente a 0,1 g L⁻¹ de Zn²⁺) e 0,50 g L⁻¹ FeSO₄·H₂O (equivalente a 0,1 g L⁻¹ de Fe²⁺).

A dispersão foi realizada em uma mesa de agitação (200 RPM) pelo intervalo de tempo de 1 a 5 h. Após, para obtenção do pó (Ze-nutrientes) a dispersão foi vertida em placas de petri e secas em estufa a 100 °C durante 1 h. Vale ressaltar que para preparação dos filmes utilizou-se não apenas o nutriente sorvido, mas também todo o excesso que ficou sobre a superfície da Ze. A zeólita incorporada com K⁺ foi denominada como ZeK, já o mineral incorporado com os micronutrientes, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ e Fe²⁺ foi denominado de ZeCu, ZeMn, ZeZn e ZeFe, respectivamente.

O teor de nutriente sorvido foi avaliado pela análise de alíquotas da solução em tempos pré-determinados (de 1 a 5 h, a cada hora). As dispersões foram adicionadas a tubos falcon de 100 mL e centrifugadas durante 5 min a 5000 rpm. Posteriormente, as soluções sobrenadantes foram avaliadas por Fotometria de Emissão por Chama (Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes – UFSCar – CCA) e os micronutrientes foram avaliadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer- PINAACLE 900T, no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA). A partir da diferença entre a concentração da solução inicial e final, foi possível estabelecer em qual tempo de agitação a adsorção atingiu

um patamar máximo de saturação. Adicionalmente, a capacidade de adsorção máxima foi calculada a partir da Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_i)}{m} \times v \quad (\text{Eq 1})$$

onde q capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_0 e C_i são as concentrações inicial e final das soluções de K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa de Ze (g).

2.2.3 Avaliação da cinética e isotermas de adsorção

A cinética foi avaliada através de testes de adsorção ao longo do tempo. A metodologia utilizada foi adaptada de trabalhos anteriores relatados na literatura. (LI et al., 2019; MILANI et al., 2018). Foram colocados 20 g de zeólita em 1 L da solução, com uma concentração de 5 g L^{-1} de macronutriente (K^+) e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de micronutrientes (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}). As soluções permaneceram sob agitação por 120 min. Em tempos predeterminados (10, 20, 30, 60, 120 e 1440 min), foram removidas alíquotas de 1 mL para análise da adsorção dos elementos em Ze. Separadamente, os íons foram analisados por fotometria de chama e espectrometria de absorção atômica.

Os modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram ajustados aos dados. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 2) é baseado na equação de Lagergren (LAGERGREN; S., 1898), que descreve um sistema de adsorção reversível adequado para um tempo de interação de 20 a 30 min (HO e MCKAY, 1999; MCKAY et al., 1999).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde Q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}), Q_t é a quantidade de soluto adsorvido no tempo t (min), k_1 é a constante da velocidade da pseudo-primeira ordem e t é o tempo (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 3) estabelece que a taxa de adsorção é proporcional à concentração de soluto na solução e o número de locais de superfície livre restantes. O modelo é geralmente baseado na equação de Ho e McKay (MCKAY et al., 1999).

$$Q_t = K_2 Q_e^2 t / (1 + K_2 Q_e t) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde Q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}), Q_t é a quantidade de soluto adsorvido no tempo t (min), k_2 é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Na avaliação dos modelos isotérmicos de adsorção, foram colocados 20 g de Ze em 1 L da solução, com concentração de 5 a 0,1 g L^{-1} de macro (K^+) e 0,1 a 0,01 g L^{-1} de micronutrientes (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe). As soluções permaneceram sob agitação por 120 min. As soluções foram centrifugadas a 10000 rpm por 5 min. Separadamente, os íons foram analisados por Fotometria de Emissão por Chama (Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes – UFSCar – CCA) e por Espectroscopia de UV-Vis. Os micronutrientes foram avaliados por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer- PINAACLE 900T, no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA).

Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Langmuir assume algumas condições para seu modelo (Equação 4) (LANGMUIR, 1918), onde a superfície do material que realiza a sorção é homogênea, que cada local adsorve uma única molécula/íon, todos os locais são independentes e que a adsorção possui uma capacidade limitada, resultando em uma monocamada (SYAFIUDDIN et al., 2018; LIMOUSIN et al., 2007).

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde Q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), K_L é a constante de interação entre adsorvente-adsorvente (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Freundlich assume algumas condições para seu modelo (Equação 5) (FREUNDLICH, 1907). A superfície do material é heterogênea e os locais de adsorção são distintos. A não uniformidade promove multicamadas nas quais moléculas/íons com maior força de ligação são primeiro adsorvidas (SYAFIUDDIN et al., 2018; LIMOUSIN et al., 2007).

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde, $1/n$ é a capacidade e a força de adsorção e K_F é constante a capacidade de adsorção de Freundlich (L g^{-1}).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Adsorção de KNO_3 em Ze

Inicialmente, avaliou-se diferentes quantidades em massa de Ze no processo de adsorção para o fertilizante KNO_3 . Nesta etapa utilizou-se Ze com tamanho de partículas de 0,4 mm e solução de 5 g L^{-1} de K^+ . A Figura 7 mostra o gráfico da porcentagem de adsorção do íon K^+ em função do tempo para as diferentes massas de Ze. Evidencia-se que quanto maior a massa de Ze utilizada maior foi a porcentagem de adsorção, o que era esperado. Entretanto, observa-se que a capacidade máxima de adsorção, é inversamente proporcional à massa utilizada (Tabela 3). O uso de 2 g Ze mostrou maior capacidade de adsorção, $54,3 \text{ mg g}^{-1}$, sendo maior que o observado em trabalhos anteriores com adsorção de $20,09 \text{ mg g}^{-1}$ (JASKŪNAS et al., 2015). Portanto, nesta etapa pôde-se otimizar e definir a massa de Ze utilizada nos processos de adsorção deste trabalho.

Figura 7. Curvas de porcentagem de adsorção de K^+ em função da massa de Ze

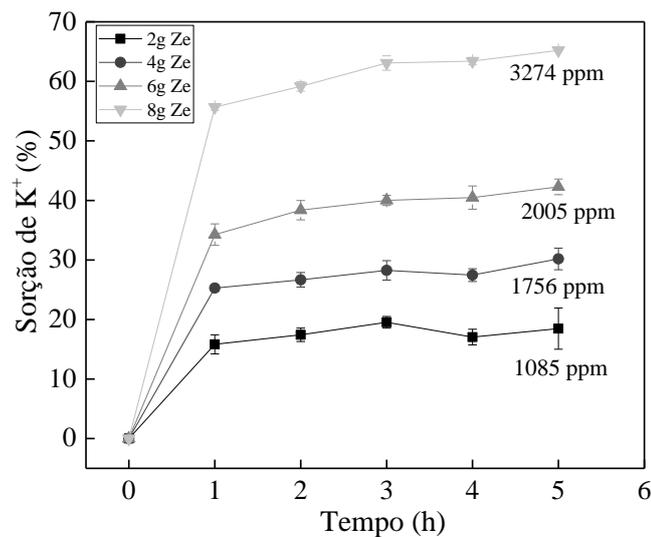
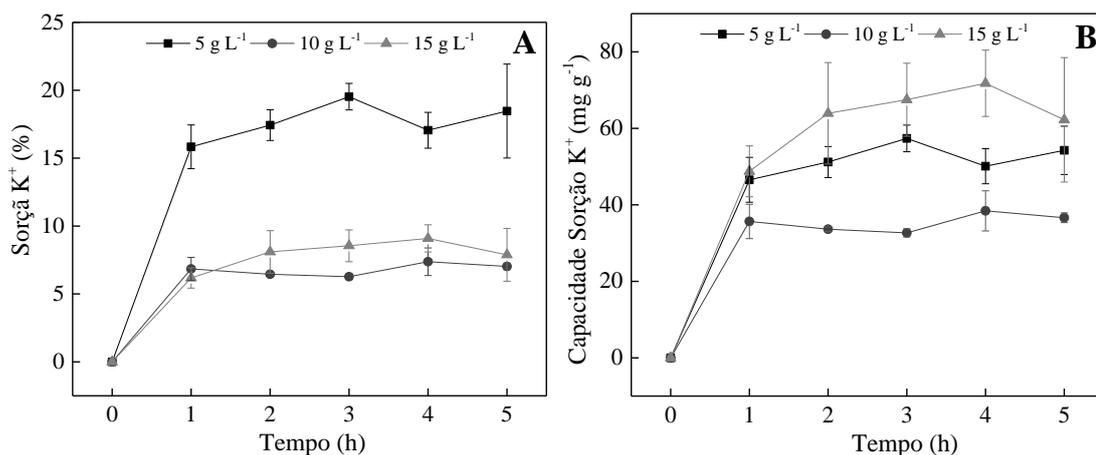


Tabela 3. Resultados de capacidade de adsorção de K^+ em função da massa Ze

Amostra (g de Ze)	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})
2	54,3 ($\pm 6,30$)
4	43,9 ($\pm 3,31$)
6	33,4 ($\pm 1,94$)
8	27,8 ($\pm 0,01$)

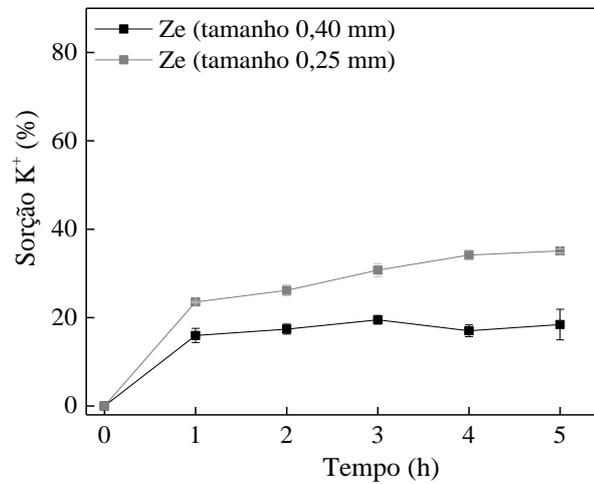
Além do teor de Ze, a concentração da solução de KNO_3 também é um fator importante a ser determinado no processo de adsorção. Neste ensaio utilizou-se 2 g de Ze com tamanho de partículas de 0,4 mm e a concentração da solução inicial de K^+ variou entre 5, 10 e 15 g L^{-1} . A Figura 8A mostra o gráfico da porcentagem de adsorção do K^+ em função do tempo e Figura 8B a capacidade de adsorção em função do tempo. Não houve linearidade no processo de adsorção em relação a concentração da solução. A maior capacidade de adsorção ocorreu em solução de maior concentração ($q = 62,24 \text{ mg g}^{-1}$), seguida pela solução de concentração de 5 g L^{-1} ($q = 54,26 \text{ mg g}^{-1}$). Pensando em desenvolver metodologias sustentáveis e levando-se em consideração que a diferença da capacidade de adsorção entre as soluções de 5 e 15 g L^{-1} foi inferior a 15%, optou-se por utilizar nos ensaios de adsorção a solução com menor teor de K^+ .

Figura 8. Curvas de porcentagem de adsorção (A) e capacidade de adsorção (B) de 5, 10 e 15 g L^{-1} de K^+ em 2 g Ze



Adicionalmente, avaliou-se a influência do tamanho da partícula de Ze usada no processo de adsorção. Observa-se que menores tamanho de partícula resultou em maior capacidade de adsorção, Figura 9. O resultado está de acordo com os trabalhos de JASKŪNAS et al., (2015) que identificaram que durante as primeiras 7 h, a adsorção de potássio é inversamente proporcional ao tamanho de partícula do zeólita. Entretanto, em ensaios de adsorção com tempos superiores a 20 h, esse fenômeno se torna imperceptível sendo que o tamanho de partícula não influencia o processo de adsorção. JASKŪNAS et al., (2015) sugeriram que, inicialmente, os íons de potássio adsorvem nos poros da superfície da zeólita, e somente depois os íons são sorvidos por cavidades e poros mais profundos do mineral, conseqüentemente, todo o processo torna-se controlado pela difusão.

Figura 9. Curva de capacidade de adsorção de K^+ em Ze com tamanho de partícula de 0,4 e 0,25 mm em 5 g L^{-1} de K^+ com 2 g Ze



2.3.2 Adsorção dos micronutrientes em Ze

Foi avaliado a adsorção dos micronutrientes em 2 g Ze com tamanho de partícula de 0,25 mm e solução de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de Cu, Mn, Zn e Fe. Esta metodologia foi adaptada do trabalho de Erdem (ERDEM et al., 2004). A Figura 10 mostra o gráfico de porcentagem de adsorção para os íons Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} em função do tempo e a Tabela 4 a capacidade de adsorção para cada micronutriente após adsorção. Verifica-se que os resultados apresentados são superiores aos encontrados na literatura para os mesmos íons em condições experimentais semelhantes (ERDEM et al., 2004; SPRYNSKY, 2009). Evidencia-se que a seletividade da Ze segue a ordem $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn}$. Trabalhos reportam que parâmetros relacionados às características dos íons como raio hidratado do íon, tendência a formar hidrocomplexos em meio aquoso, energia de desidratação e mobilidade iônica, podem afetar a capacidade adsorção. Isso ocorre pois os cátions com menor energia de desidratação, menor raio de hidratação e maior mobilidade são favorecidos no processo de adsorção (ERDEM et al., 2004; MIHALY-COZMUTA et al., 2014).

Como todas as cargas dos cátions metálicos usados nesse trabalho são as mesmas (+2), o processo de adsorção é dependente dos raios dos cátions hidratados, logo Mn^{2+} apresenta o maior raio hidratado (0,217 nm), seguido por Fe^{2+} (0,210 nm), Zn^{2+} (0,209 nm) e Cu^{2+} (0,198 nm) (ERDEM et al., 2004; MARCUS, 1988). Outro fator a ser considerado é a energia de desidratação, metais bivalentes com baixa energia de hidratação possuem maior favorecimento no processo de adsorção em comparação aos cátions com altas energias de hidratação. Logo, Cu^{2+} apresenta a menor energia de hidratação mais negativa ($-2099 \text{ kJ mol}^{-1}$), seguido por Zn^{2+}

(-2047 kJ mol⁻¹), Fe²⁺ (-1950 kJ mol⁻¹) e Mn²⁺ (-1851 kJ mol⁻¹) (SMITH, 1977; WINGENFELDER et al., 2005).

Portanto, os fatores apresentados corroboram para justificar os resultados de seletividade dos micronutrientes pela Ze, uma vez que essas propriedades afetam a mobilidade através dos canais nas estruturas internas do mineral (MIHALY-COZMUTA et al., 2014).

Figura 10. Curva de porcentagem de adsorção de micronutrientes em Ze

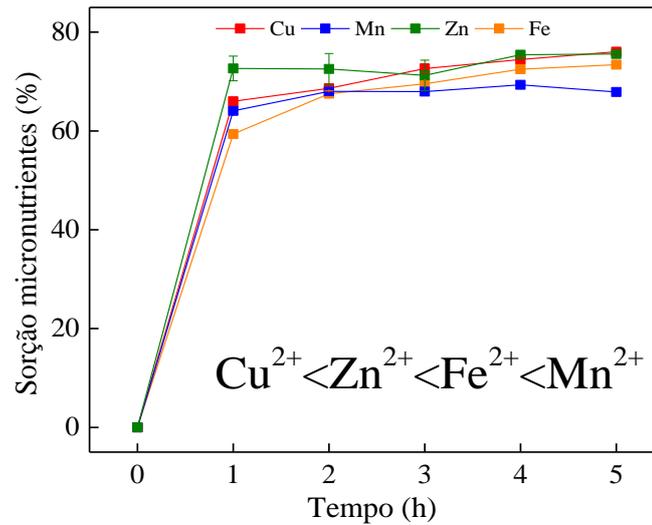


Tabela 4. Capacidade de adsorção de micronutrientes em Ze

Amostra	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)
Cu ²⁺	3,80 (± 0,01)
Zn ²⁺	3,77 (± 0,01)
Fe ²⁺	3,67 (± 0,03)
Mn ²⁺	3,39 (± 0,03)

2.3.3 Cinética e isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção e os parâmetros de ajuste correspondentes aos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Figura 11 e Tabela 5, respectivamente. Para todos os íons estudados foi possível observar que o coeficiente de correlação r^2 indica que o modelo Langmuir fornece um melhor ajuste aos dados experimentais. Resultados semelhantes em relação ao ajuste da isoterma para o K⁺ foram encontrados na literatura (JASKŪNAS et al., 2015). No trabalho de LI et al., (2019), os autores avaliaram que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os íons Zn²⁺ e Cu²⁺. Ambos os modelos apresentaram valores de capacidade máxima de adsorção teórica muito próximas aos valores experimentais obtidos (Tabela 5). O ajuste ao modelo de Langmuir nos permite assumir que o processo de adsorção

ocorre pela formação de uma monocamada na superfície da zeólita, que todos os sítios de adsorção são iguais retendo um único íon e que os locais de adsorção são energética e estereoquimicamente independentes da quantidade adsorvida. Além disso, é possível avaliar o perfil da curva das isothermas de adsorção de acordo com a modelagem geral proposta por Giles (GILES et al., 1974). O perfil das curvas de adsorção para o macronutriente se encaixam na classificação do tipo “L1”, isso significa que a zeólita é saturada progressivamente, a curva atinge um platô assintótico estrito, indicando que o sólido tem uma capacidade de adsorção limitada (GILES et al., 1974; LIMOUSIN et al., 2007). Os micronutrientes Mn^{2+} e Zn^{2+} apresentaram curvas de isothermas do tipo “L2”, assim como o tipo “L1” pode-se atribuir a este modelo que a zeólita também é saturada progressivamente, porém a curva não atinge seu platô, o sólido não apresenta claramente sua limitação em relação a capacidade de adsorção (GILES et al., 1974; LIMOUSIN et al., 2007). Os micronutrientes Cu^{2+} e Fe^{2+} apresentaram curvas com perfis de isothermas do tipo “C”, o que indica uma curva linear em que a razão entre a concentração dos íons remanescentes no meio líquido e adsorvida na superfície da zeólita é a mesma em qualquer concentração, não apresentando para a faixa estudada uma limitação ou saturação dos sítios de adsorção da matriz (GILES et al., 1974; LIMOUSIN et al., 2007).

A cinética de adsorção e os parâmetros de ajuste para o macro e micronutriente são apresentados na Figura 11 e Tabela 6, respectivamente. Para o macronutriente observamos que o coeficiente de determinação (r^2), a constante (k_1) e o q_e do modelo de pseudo-primeira ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. Os processos cinéticos de primeira ordem indicam que as interações são do tipo reversíveis, ao qual o equilíbrio é estabelecido entre a fase líquida e sólida por interações físicas (LOW et al., 2000; SEN GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). Para os micronutrientes observamos que o coeficiente de determinação (r^2), a constante (k_2) e o q_e do modelo de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. As capacidades de adsorção no equilíbrio ajustadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram mais próximas aos resultados experimentais. Os processos cinéticos de segunda ordem indicam que as interações entre os íons e a superfície da zeólita ocorra por meio de ligações química. Portanto, processos que se ajustam a este modelo possuem limitação de adsorção, sendo dependentes da quantidade de sítios aditivos disponíveis para formarem uma ligação química (DING et al., 2007; MILANI et al., 2018; SEN GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Figura 11. Isotermas de adsorção e ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich para macronutrientes (A) e micronutrientes (B). Cinética de adsorção e ajuste para modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para macronutrientes (C) e micronutrientes (D)

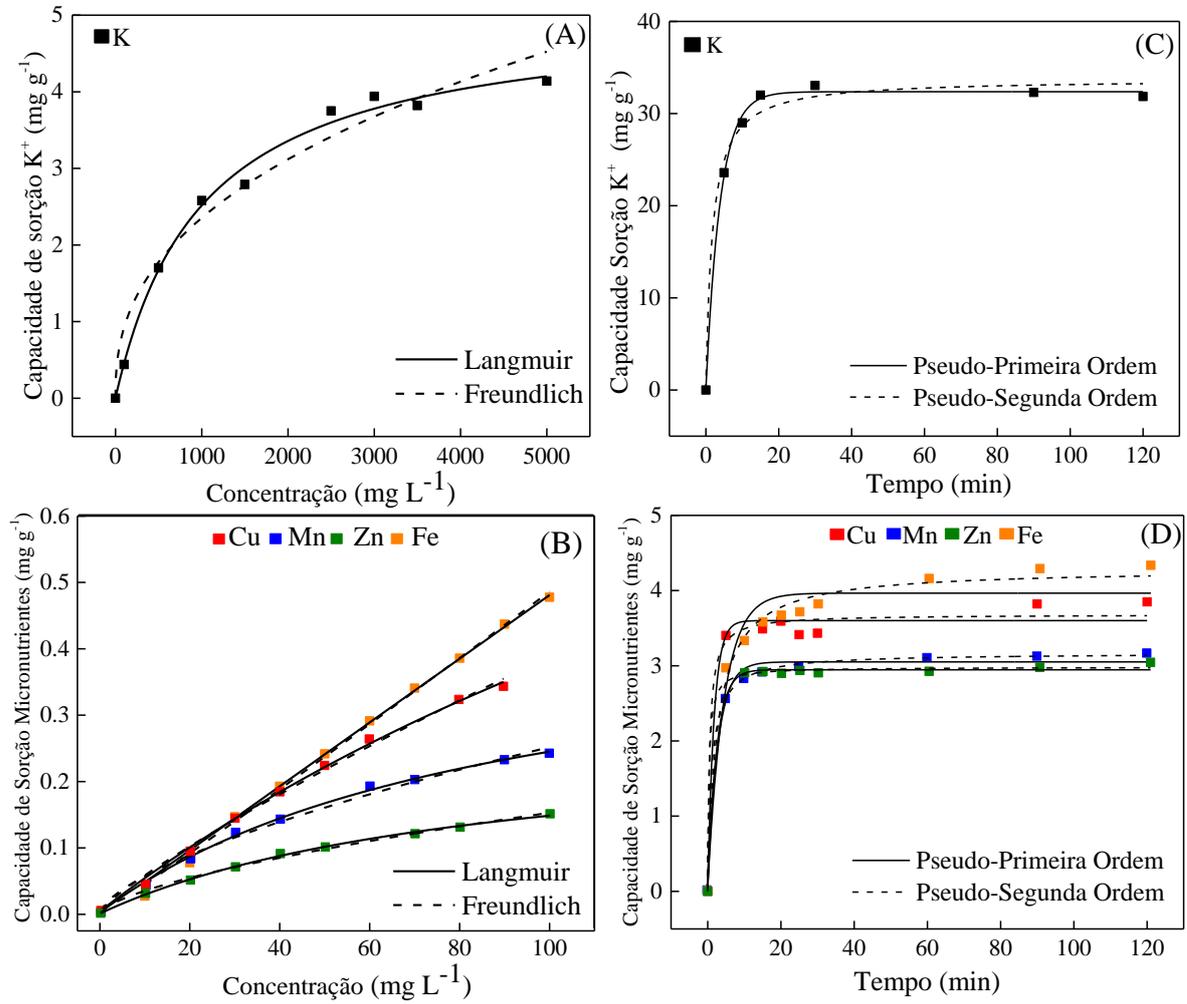


Tabela 5. Parâmetros de ajuste de isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich para os íons K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}

Parâmetros	K^+	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}
Langmuir					
q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	4,14	0,34	0,24	0,15	0,47
q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	4,20	0,34	0,24	0,15	0,48
K_L ($L\ mg^{-1}$)	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
r^2	0,9928	0,9975	0,9979	0,9979	0,9961
Freundlich					
q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	4,10	0,34	0,24	0,15	0,47
q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	4,52	0,35	0,25	0,15	0,49
K_f ($L\ mg^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
r^2	0,9625	0,9941	0,9888	0,9951	0,9954

Tabela 6. Parâmetros de ajuste da cinética de adsorção para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os íons K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+}

Íons	q_e, exp ($mg\ g^{-1}$)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	r^2
K^+	33,0	32,3	0,253	0,9980	33,7	0,016	0,9891
Cu^{2+}	3,85	3,60	0,578	0,9836	3,68	0,497	0,9876
Mn^{2+}	3,14	3,02	0,344	0,9925	3,15	0,261	0,9996
Zn^{2+}	3,02	2,92	0,419	0,9979	2,96	0,967	0,9986
Fe^{2+}	4,68	4,28	0,228	0,9574	4,63	0,805	0,9911

2.4 Conclusão

Os parâmetros do processo de adsorção foram avaliados. Desta forma, a quantidade otimizada de Ze e o tamanho de partícula ideais são de 2 g e 0,25mm, respectivamente. A adsorção dos micronutrientes possuem uma seletividade que se baseiam em parâmetros físico-químicos, como a energia de desidratação e raio de hidratação. Desta forma, a seletividade de Ze tem a seguinte preferência, $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Os modelos de isotermas e cinética de adsorção foram avaliados. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de isotermas para todos os íons estudados. Adicionalmente, a cinética de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste para aos dados experimentais do macronutriente e o modelo de pseudo-segunda ordem para os micronutrientes. Ao relacionar os resultados obtidos de isotermas e cinética de adsorção com a aplicação do material, consideramos que para o propósito de liberação controlada, os íons que estabeleçam interações mais forte com a matriz possam proporcionar maior tempo de liberação. No entanto é válido ressaltar que se o caráter for fortemente irreversível os íons podem não ser liberados, corroborando para a falta de fornecimento de nutriente para a planta. Isso em solo poderia ser contornado pela troca catiônica dos íons bivalente usados nesse trabalho por íons trivalente encontrado no solo.

Capítulo 3 - Filmes obtidos por *casting* como fertilizantes de eficiência melhorada

3.1 Introdução

Neste capítulo abordamos a obtenção de filmes mono e multicamadas incorporados com zeólitas enriquecidas com macro e micronutrientes. Desta forma, temos como hipótese que filmes multicamadas de Ch/CMC possam contribuir para menor taxa de liberação de fertilizantes que foram incorporados nas cavidades das zeólitas. O objetivo deste capítulo é avaliar a eficiência de filmes com diferentes arquiteturas em relação ao retardamento da liberação de fertilizantes em água.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Preparo das dispersões dos filmes mono e multielementar (CMC-Ze-nutrientes)

3.2.1.1 Otimização do teor de Ze-nutriente para a dispersão

A solução aquosa de 1% (m/V) de CMC foi obtida pela solubilização de 1 g de CMC em 100 mL de água destilada por agitação magnética durante 24 h. Inicialmente, preparou-se soluções contendo somente ZeK. Diferentes proporções (0,25:10; 0,50:10; 0,75:10 e 1:10) de ZeK (m/V) foram dispersas na solução de CMC em agitador magnético por 1 h. Vale ressaltar que para preparação dos filmes utilizou-se não apenas o K sorvido, mas todo o fertilizante que ficou sobre a superfície da Ze. Determinou-se visualmente que a proporção com maior homogeneidade foi a de 1 g de Ze em 10 mL de CMC, desta forma, todos os filmes foram preparados respeitando esta condição. Após otimização da melhor proporção entre a zeólita e polímero, as dispersões com os micronutrientes foram realizadas usando a mesma metodologia.

3.2.1.2 Preparo da dispersão multielementar de CMC/Ze-micronutrientes

Preparou-se solução de CMC 1% (m/V), em que 1 g de CMC foi solubilizada em 100 mL de água deionizada por agitação magnética durante 24 h. Para obtenção da dispersão multielementar 0,25 g de ZeCu, ZeMn, ZeZn e ZeFe foi adicionado à solução de CMC, totalizando 1 g de sólidos em 10 mL de solução, e deixado em agitação magnética por 1h. O filme de CMC contendo Ze e os quatro micronutrientes foi denominado de ZeMulti.

3.2.2 Filmes monocamadas CMC-Ze-nutrientes

3.2.2.1 Filmes monoelementares (CMC-ZeK, CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe)

Os filmes foram preparados pela técnica de casting. Inicialmente utilizou-se somente a dispersão de CMC-ZeK na proporção 1:10 para formação de filmes. A dispersão foi depositada em placas redondas de poliestireno com diâmetros de 50 mm. As seguintes variáveis foram avaliadas: (i) volume da dispersão para obtenção de um filme de ~0,25 mm; (ii) temperatura de secagem de 100 °C e 40 °C e (iii) tempo de secagem. A escolha das melhores condições foi determinada, a partir de aspectos visuais, de acordo com a homogeneidade e fragilidade dos filmes. As melhores condições foram: 5 mL de solução e temperatura de secagem de 40 °C por 4 h. Após otimização dos parâmetros, os filmes monoelementares com micronutrientes foram preparados, sendo denominados de CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe. Adicionalmente, um filme CMC-K, foi preparado baseando-se nos parâmetros otimizados, a finalidade de aferir a influência de Ze no material, portanto, o filme de CMC-K é tido como um controle na etapa de liberação em água.

3.2.2.2 Filmes multielementares (CMC-ZeMulti)

Baseando-se nos parâmetros otimizados do item anterior (3.2.2.1), filmes de CMC-ZeMulti foram preparados. 5 mL da dispersão de CMC-ZeMulti foi depositada em placas. Os filmes CMC-ZeMulti foram secos em estufa a 40 °C por 4 h.

3.2.3 Filmes multicamadas

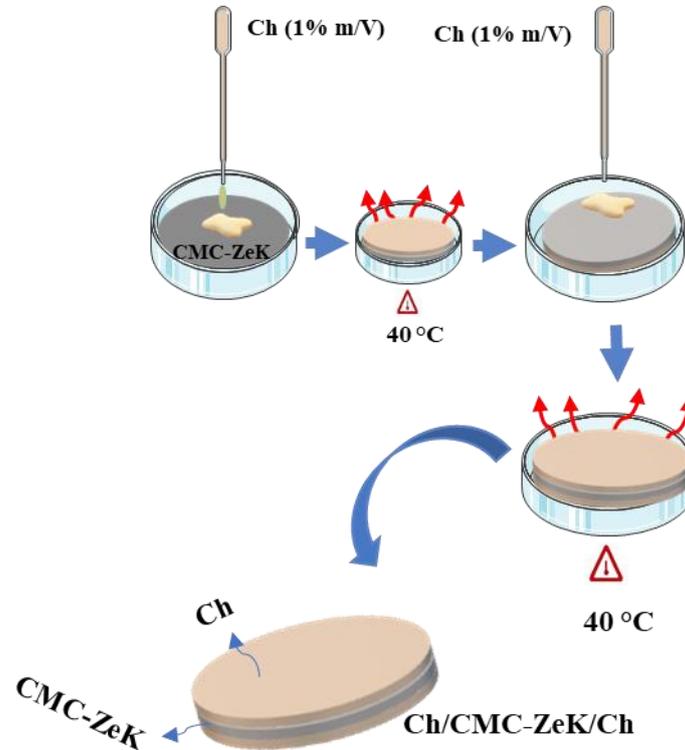
3.2.3.1 Filmes monoelementares de Ch/CMC-ZeK/Ch

Para a obtenção de filme multicamada monoelementar foi preparado o filme de CMC-ZeK (camada interna) em que a dispersão foi depositada em placas antiaderentes flexíveis de poliestireno, no formato de bordas quadradas com base redonda, nas dimensões 24 mm x 85 mm x 85mm. A camada interna e Ch na camada externa foram preparados a partir da deposição de uma solução de 1% Ch solubilizada em 1% de ácido acético, em ambos os lados, sobre o filme de CMC-ZeK.

Posteriormente, diferentes volumes (1, 2 e 3 mL) da solução de Ch foi depositada sobre todas as faces do filme CMC-ZeK (filme camada interna). O filme foi seco em estufa a 40 °C por 4 h. A Figura 12 mostra o esquema do processo de obtenção dos filmes de Ch/CMC-

ZeK/Ch, ou seja, filme multicamadas, contendo em sua camada interna CMC-ZeK e nas camadas externas Ch em ambas as faces do filme.

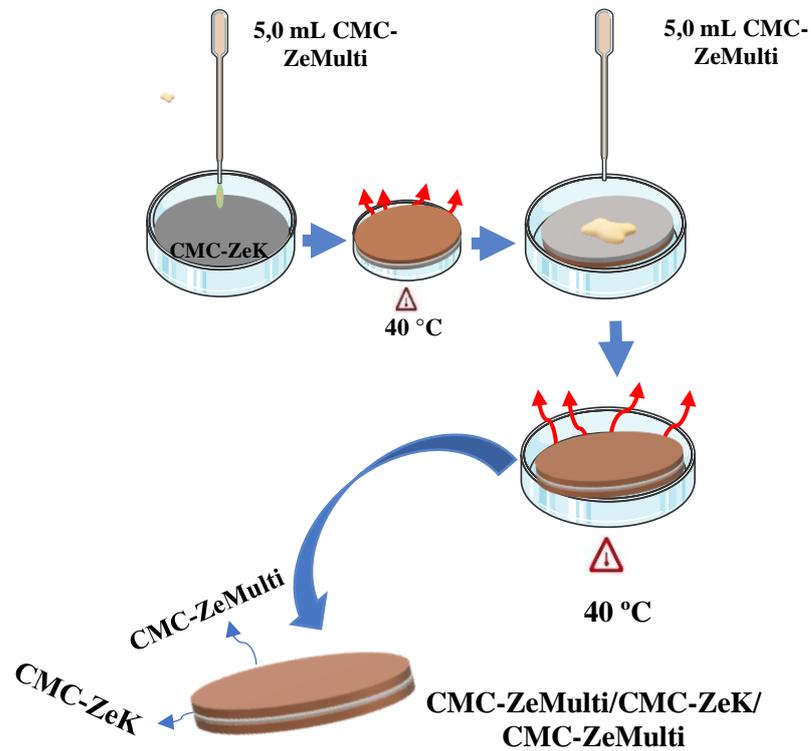
Figura 12. Obtenção de filmes Ch/CMC-ZeK/Ch



3.2.3.2 Filmes multielementares de CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti

Para a obtenção de filmes multicamadas constituídas de macro e micronutrientes, foi preparado inicialmente o filme de CMC-ZeK (camada interna) em que a dispersão foi depositada em placas. Antes da completa secagem do filme interno foi adicionado 5 mL da dispersão de CMC-ZeMulti em uma face de CMC-ZeK e seco em estufa a 40 °C. Após total secagem, a face do filme que já estava com camada externa foi virado para baixo e, novamente, 5 mL da dispersão CMC-ZeMulti foi depositado. Os filmes CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti foram secos em estufa a 40 °C por 4 h, Figura 13.

Figura 13. Obtenção dos filmes CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti



3.2.4 Teores de macro e micronutrientes

Os teores de macro e micronutrientes escolhidos para esse trabalho baseou-se no produto comercial Basacote® Mini 3M. Este produto é um dos fertilizantes de liberação controlada mais usados, quando se refere a liberação de macro e micronutrientes. A Tabela 7 mostra a composição do Basacote® Mini 3M e dos materiais desenvolvidos neste trabalho. Vale ressaltar que o material que mais se aproxima da composição encontrada comercialmente é o material CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti.

Tabela 7. Composição das amostras desenvolvidas

Produtos	Macronutrientes (%)		Micronutrientes (%)				Representação esquemática
	N	K ₂ O	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	
Basacote®	13	16	0,05	0,06	0,02	0,15	
CMC/K	10	27	-	-	-	-	
CMC-ZeK	10	27	-	-	-	-	
CMC-ZeCu	-	-	0,45	-	-	-	
CMC-ZeMn	-	-	-	0,45	-	-	
CMC-ZeZn	-	-	-	-	0,45	-	
CMC-ZeFe	-	-	-	-	-	0,45	
Ch/CMC-ZeK/Ch	9,5	26,20	-	-	-	-	
CMC-ZeMulti	-	-	0,11	0,11	0,11	0,11	
CMC-ZeMulti/ CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti	10	14	0,11	0,11	0,11	0,11	
Ch/CMC-ZeMulti/ CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti/Ch	10	14	0,11	0,11	0,11	0,11	

3.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Define-se como ponto de carga zero (PCZ) quando a superfície de um sólido apresenta carga neutra mediante a uma solução com um determinado pH. A metodologia para determinação do PCZ foi baseado no trabalho de PRAHAS et al., (2008). O PCZ foi determinado a partir da dispersão de 20 mg de Ze em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1

mol L⁻¹ em diferentes pHs (de 1,0 a 11 ajustado com HCl 0,1 e 0,01 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 e 0,01 mol L⁻¹). Sequencialmente, as amostras foram deixadas sob agitação (200 RPM) em mesa vibratória por 24 h. Após, mediu-se o pH das soluções e construiu um gráfico de pH_{final} por pH_{inicial}.

3.2.6 Ensaio de liberação em água

Foram avaliados os perfis de liberação dos filmes em água, uma massa padronizada de cada material foi colocada em sache semipermeável de tecido TNT (dimensões 7 cm x 5 cm) e, sequencialmente, foram submersos em 50 mL de água deionizada, os testes foram realizados em triplicata. A cada intervalo de tempo pré-estabelecido (0,5; 1; 3; 6; 24 e 48 h) os saches foram retirados e recolocados em outros recipientes contendo o mesmo volume de água. A liberação de potássio foi monitorada por análises de fotometria, realizadas em um Fotômetro de Emissão por Chama modelo Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes – UFSCar – CCA. A liberação dos micronutrientes foram avaliadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer- PINAACLE 900T), no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Inspect S50 com elétrons secundários (SE) e retrodispersos (BSE), em acelerações de tensão entre 15 e 30 kV, em diferentes ampliações. Para o mapeamento elementar usou-se o equipamento Philip XL-30 FEG com elétrons secundários (SE) e retrodispersos (BSE), em acelerações de tensão entre 25 kV. Avaliou-se a superfície e a fratura dos filmes, todas as amostras foram metalizadas com ouro.

3.2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Espectrômetro TERSOR II (Bruker) disponível na Universidade Federal de São Carlos – campus Araras. As condições de análise foram varredura na região de 400 a 4000 cm⁻¹, acúmulo de 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

3.2.9 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro de Raio X MiniFlex600 (Rigaku), disponível na Universidade Federal de São Carlos – campus Araras. As condições de análise

foram varredura na faixa angular de 2θ (2 a 90°), com passo angular de $10^\circ \text{ min}^{-1}$, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) tensão de 45 kV e corrente de ânodo de 40 mA.

Adicionalmente, para avaliar alterações nos parâmetros de rede da célula unitária monoclinica de Ze, antes e após a adsorção dos nutrientes, usou-se a metodologia descrita por Holland e Redfern (HOLLAND e REDFERN, 1997). A partir dos índices hkl e os ângulo de inclinação de 2θ dos principais picos foi possível calcular os parâmetros de rede a, b, c e β , com o uso do *software* “Unit cell”. Basicamente este programa computacional refina os parâmetros d das células a partir de um método de mínimos quadrados não lineares e permite que o refinamento seja realizado nos dados reais observados nas análises de DRX.

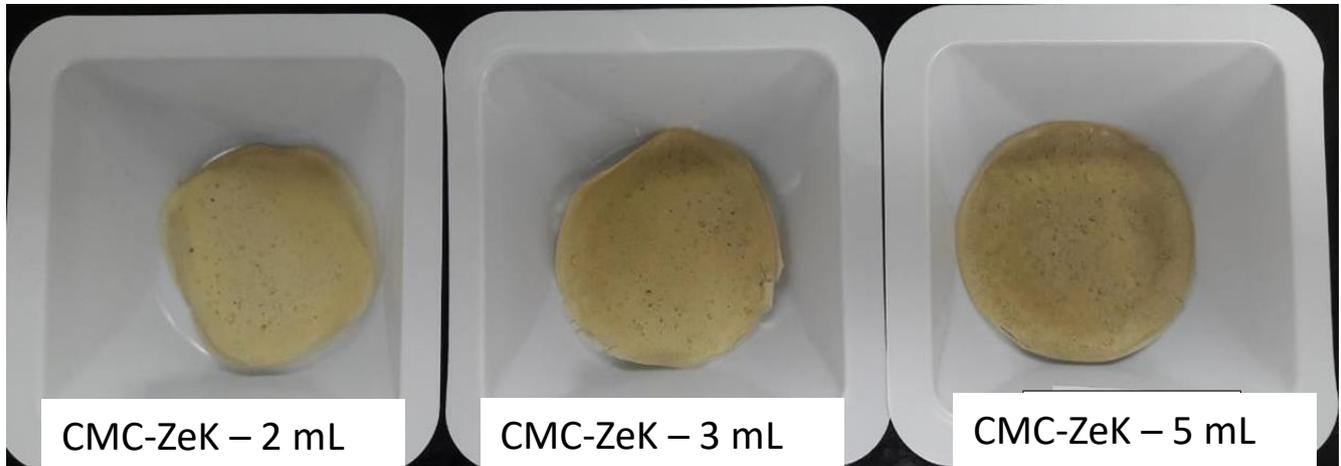
3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Otimização do preparo dos filmes monoelementares de CMC-ZeK, CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe

Para otimizar a formação dos filmes CMC-ZeK a proporção de mineral e polímero, o volume vertido nas placas e a temperatura de secagem foram avaliados. Verificou-se, visualmente, que dispersões contendo 1 g de Ze para 10 mL de CMC formaram filmes mais homogêneos. Após, foi investigado o volume de solução ideal para a obtenção de filmes. O volume da dispersão também afeta tanto a homogeneidade quanto a espessura do filme o que interfere na formação de fissuras após secagem. A Figura 14 mostra fotografias dos filmes obtidos com 2, 3 e 5 mL de solução de CMC-ZeK. Verifica-se que os filmes com maior volume apresentam maior diâmetro, maior espessura e melhor aspecto visual em relação a homogeneidade. Em relação a temperatura de secagem, observou-se que temperaturas mais elevadas, provocaram a rápida evaporação do solvente (água), gerando filmes heterogêneos, com aspecto craquelado e com trincas, como observados por SOUZA (2017). Desta forma, foi possível verificar que as condições mais adequadas para o preparo dos filmes de $\sim 0,25$ mm de espessura são: (i) proporção 1:10; (ii) volume de dispersão de 5 mL e; (iii) temperatura de secagem de 40°C . Os filmes de CMC-K foram obtidos também nessas condições. Utilizando-se dos parâmetros (proporção, volume e temperatura) otimizados, filmes de CMC-ZeK, foram preparados com Ze 0,25 mm. A homogeneidade foi melhor comparada aos filmes produzidos com tamanho de partículas maiores. Baseando-se nos resultados e nos parâmetros otimizados, os filmes de CMC contendo ZeCu, ZeMn, ZeZn e ZeFe foram preparados com Ze 0,25 mm.

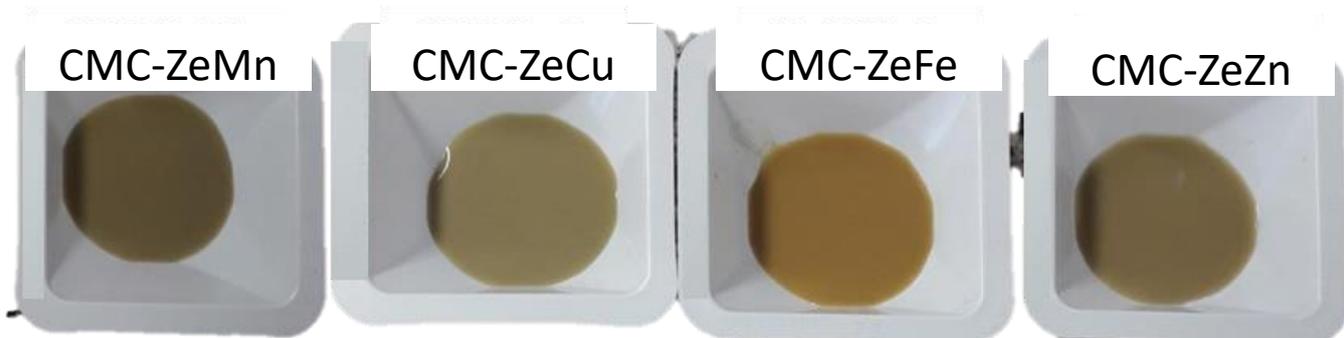
Além disso, verificou-se que a presença de micronutrientes gerou filmes com colorações variadas (Figura 15).

Figura 14. Fotografia de filmes preparados com 2, 3 e 5 mL de CMC-ZeK



Fonte: Autora

Figura 15. Fotografia dos filmes CMC-ZeCu, CMC-ZeMn, CMC-ZeZn e CMC-ZeFe



Fonte: Autora

3.3.2 Filme multicamada Ch/CMC-ZeK/Ch

Os filmes de CMC-ZeK (Ze com tamanho de partículas 0,40 mm) foram recobertos em ambas as faces usando volumes variados de solução de Ch (Figura 16). Verificou-se que a superfície dos filmes após secagem ficou esbranquiçada, sugerindo migração do fertilizante para as extremidades do material. Como a solução de Ch é ácida (pH ~3) hipotetizou-se que neste pH haja interação da Ch com o sal e, portanto, diminua a interação com a Ze. Para o melhor entendimento das interações presentes foi determinado o ponto de carga zero afim de avaliar a presença de cargas na superfície da Ze em diferentes pH.

3.3.3 Difração de Raios X

A Figura 18 mostra as curvas de DRX da Ze pura e modificada com os nutrientes (ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu). Observa-se que a Ze possui uma estrutura altamente cristalina com a presença de picos característicos de heulandita-Na ($2\theta = 9,85^\circ$) e de clinoptilolita ligadas a sódio ($2\theta = 11,18^\circ, 13,46^\circ$ e $17,31^\circ$) e cálcio ($2\theta = 22,31^\circ$). A associação de ambos os minerais juntos é comum e, embora a clinoptilolita e heulandita apresentem estruturas parecidas a relação Si/Al (óxidos) são distintas, possibilitando identificar cada mineral (COOMBS et al., 1997; JOHAN et al., 2015).

Verifica-se que não há alterações relevantes após processo de adsorção dos macro e micronutrientes assim como observado em outros trabalhos, i.e., a adsorção de metais não afeta a estrutura cristalina da Ze (CASTALDI et al., 2008; LI et al., 2019). Entretanto, verifica-se na Figura 18 um sutil, mas significativo, deslocamento de picos indicando que houve alteração nos parâmetros de rede para a célula unitária monoclinica de Ze (CARVALHO et al., 2015), sendo possível calcular as alterações nos parâmetros de rede para cada fertilizante sorvido. A Tabela 8 mostra os valores dos parâmetros de rede para Ze, ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu, com intervalo de confiança de 95%. Houve alteração para todos os nutrientes sorvidos, porém os íons que possuem menores energias de hidratação provocaram maiores alterações nos parâmetros de rede. Como explicado anteriormente, a menor energia do íon hidratado gera maior seletividade afetando de forma mais efetiva a célula unitária monoclinica.

O difratograma da CMC (Figura 19) exhibe uma curva com característica amorfa com um halo alargado ($2\theta = 20$ a 30°). A curva de KNO_3 demonstra alta cristalinidade, com os principais picos bem definidos, o que é padrão para sais. Ao avaliar o filme CMC/K é possível observar a influência da amorficidade do polímero, além disso, está presente na curva os picos $2\theta = 33,94^\circ, 44,17^\circ$ e $46,78^\circ$ característicos do fertilizante. Para a curva do filme CMC-ZeK, percebe-se que a fase polimérica sobrepõe alguns os picos característicos de Ze na faixa de $2\theta = 0$ a 30° , além disso, o aparecimento dos picos referentes ao KNO_3 ($2\theta = 23,70^\circ, 33,94^\circ, 41,11^\circ, 44,17^\circ$ e $46,78^\circ$) e a Ze ($2\theta = 20$ a 30°). Portanto, pode-se considerar que os filmes com polímero, nutriente e Ze apresentam picos padrão dos três constituintes, entretanto, não exibiu indícios de formação de novas fases cristalinas ou deslocamentos.

Figura 18. Curvas de DRX para os materiais Ze, ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu

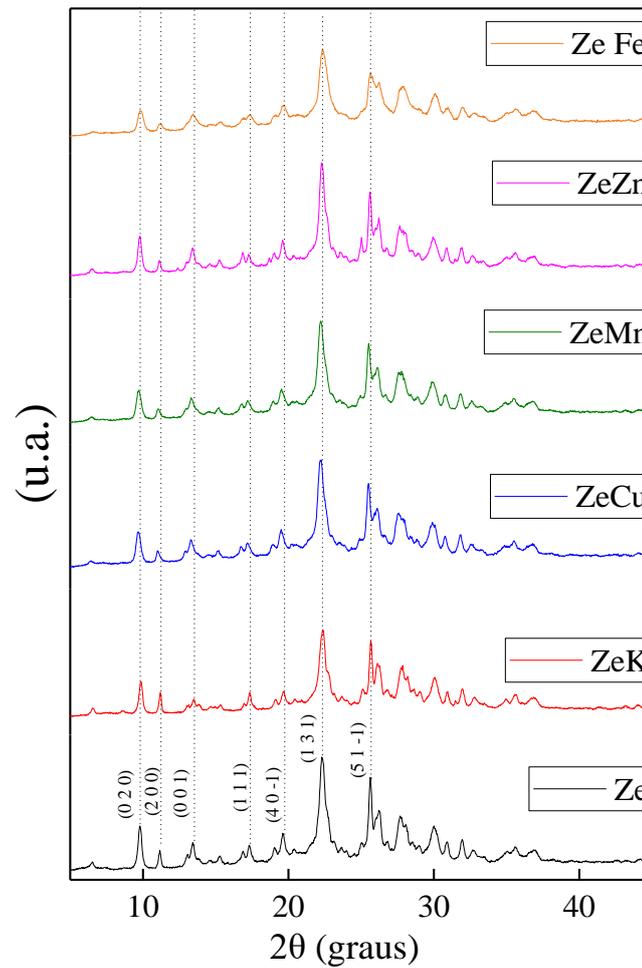
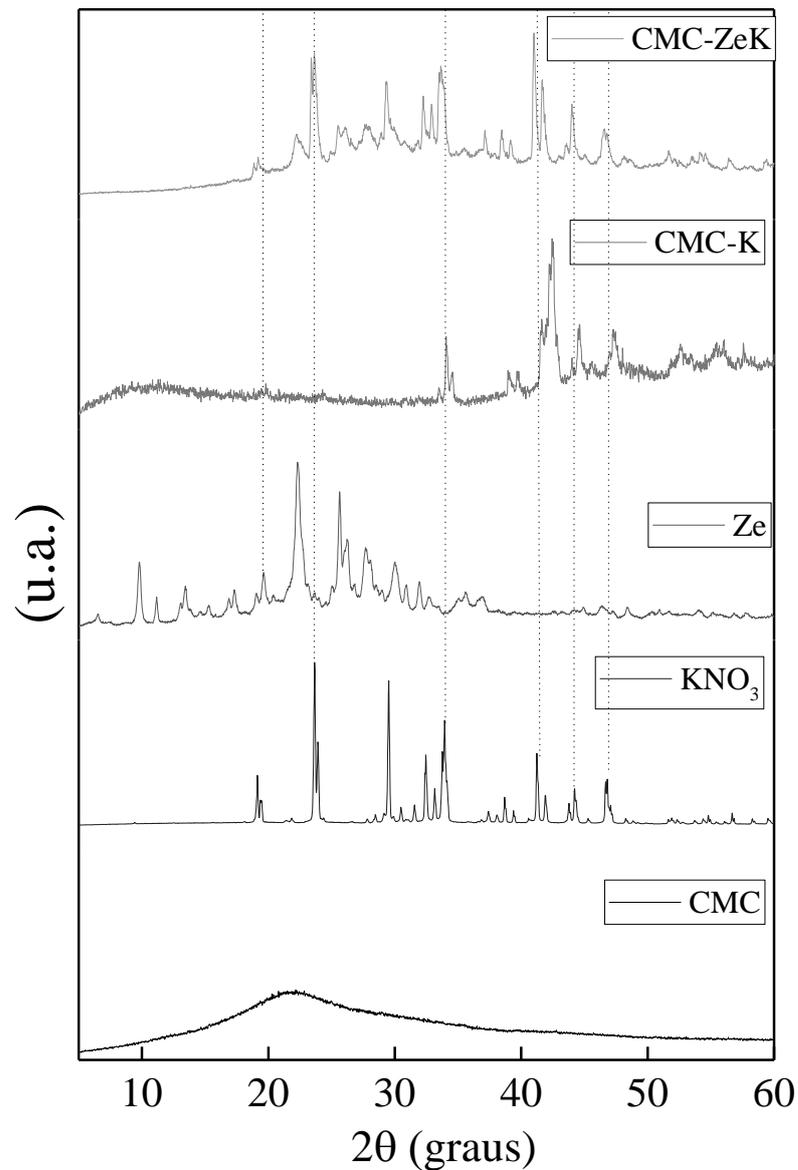


Tabela 8. Parâmetros de rede para os materiais Ze, ZeK, ZeMn, ZeFe, ZeZn e ZeCu

Parâmetros de rede	Ze	ZeK	ZeMn	ZeFe	ZeZn	ZeCu
a (Å)	17,660	17,642	17,649	17,670	17,711	17,740
b (Å)	17,988	17,935	17,979	18,014	18,046	18,069
c (Å)	7,4035	7,4088	7,4408	7,4125	7,4637	7,4454
B	116,40	116,38	116,42	116,45	116,43	116,59

Figura 19. Curvas de DRX para CMC, KNO₃, Ze, CMC-K e CMC-ZeK



Os resultados de DRX para os filmes de CMC-ZeCu (Figura 20 A), CMC-ZeMn (Figura 20 B), CMC-ZeZn (Figura 20 C), CMC-ZeFe (Figura 20 D), demonstram que em todos os casos ocorre mudança na linha de base, o que pode estar relacionado com a presença da CMC, em que a fase polimérica se manifesta pela presença do halo amorfo no aspecto das curvas. Verifica-se que todos os filmes apresentam picos referentes ao mineral na faixa entre $2\theta = 20$ a 30° . Em nenhum dos filmes foi possível identificar diretamente picos referentes aos fertilizantes, provavelmente estão sobrepostos aos picos de Ze. As mesmas características são encontradas nos filmes CMC-ZeMulti e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti (Figura 21), o caráter amorfo do polímero é observado pela mudança na linha de base, percebe-se os picos

do mineral encontrados nas curvas e não há a presença dos picos dos macros e/ou micronutrientes. De modo geral, para avaliar a formação de novas fases, a utilização da técnica de DRX se mostrou pouco eficiente diante da complexidade da formulação dos filmes obtidos.

Figura 20. Curvas de DRX dos filmes CMC-ZeCu (A), CMC-ZeMn (B), CMC-ZeZn (C), CMC-ZeFe (D)

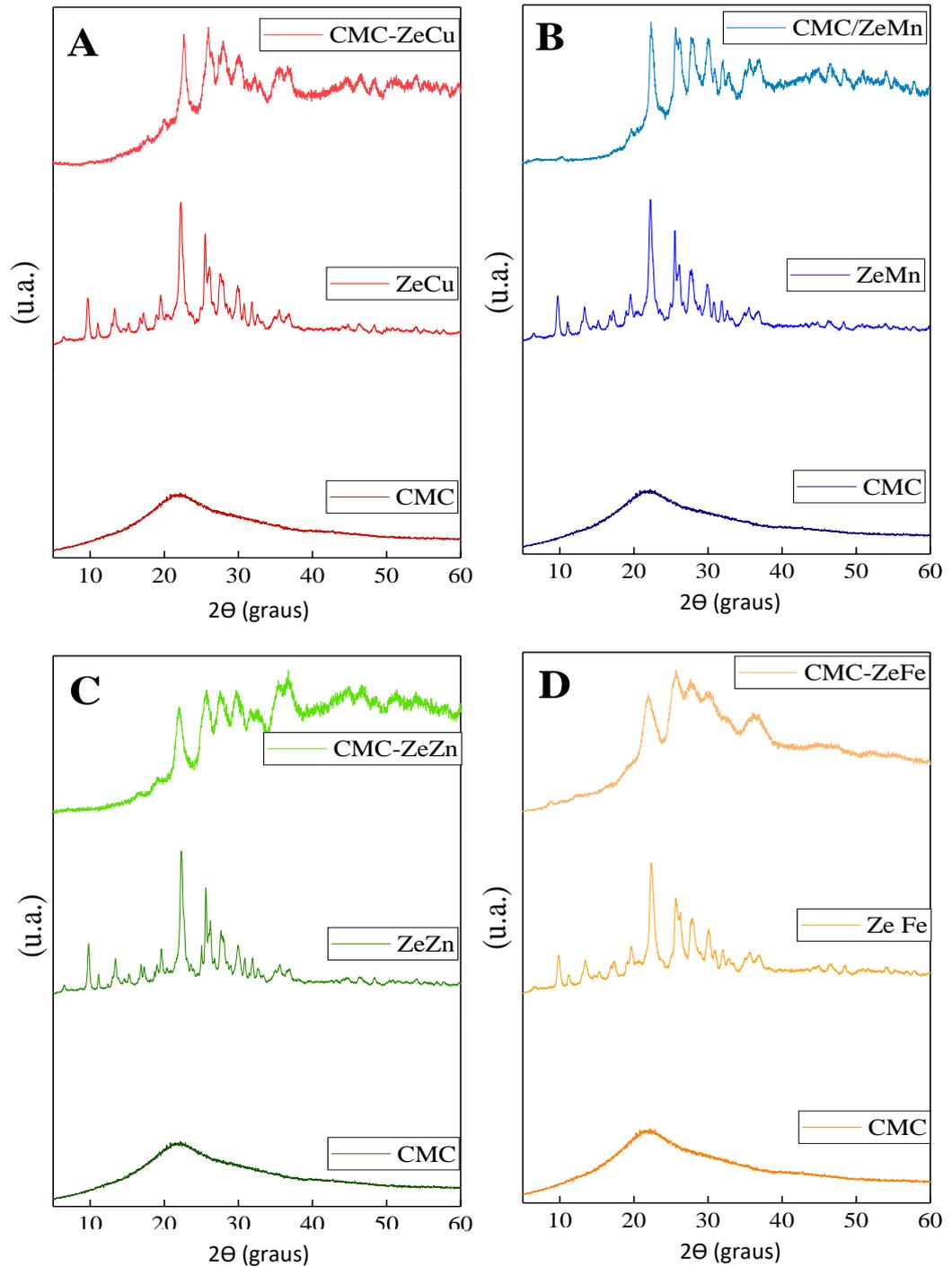
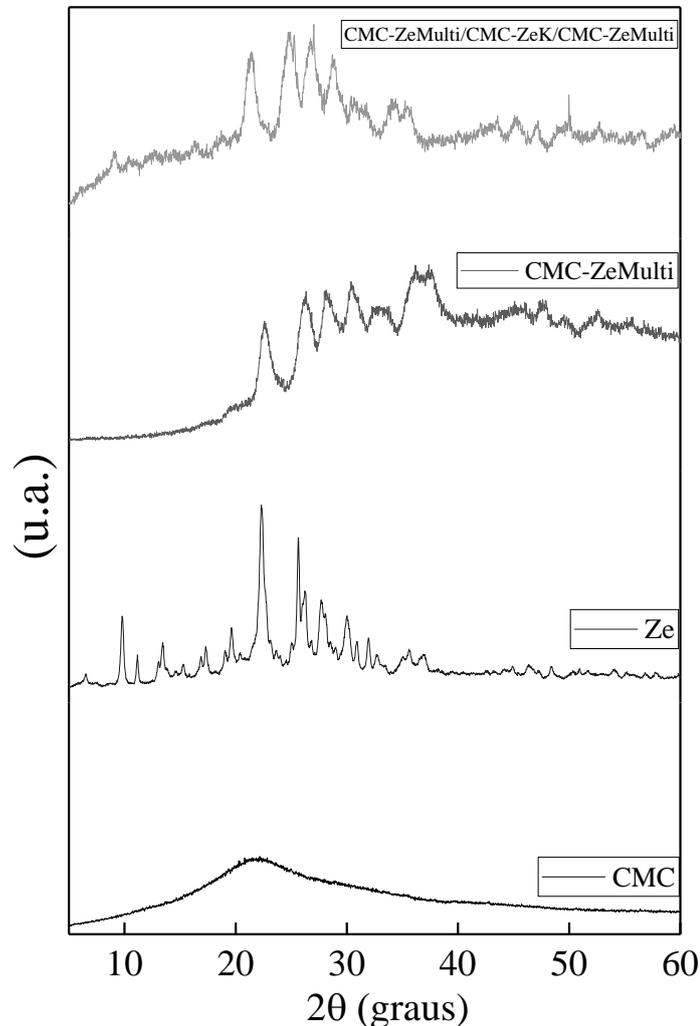


Figura 21. Curvas de DRX para os materiais CMC, Ze, CMC-ZeMulti e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti

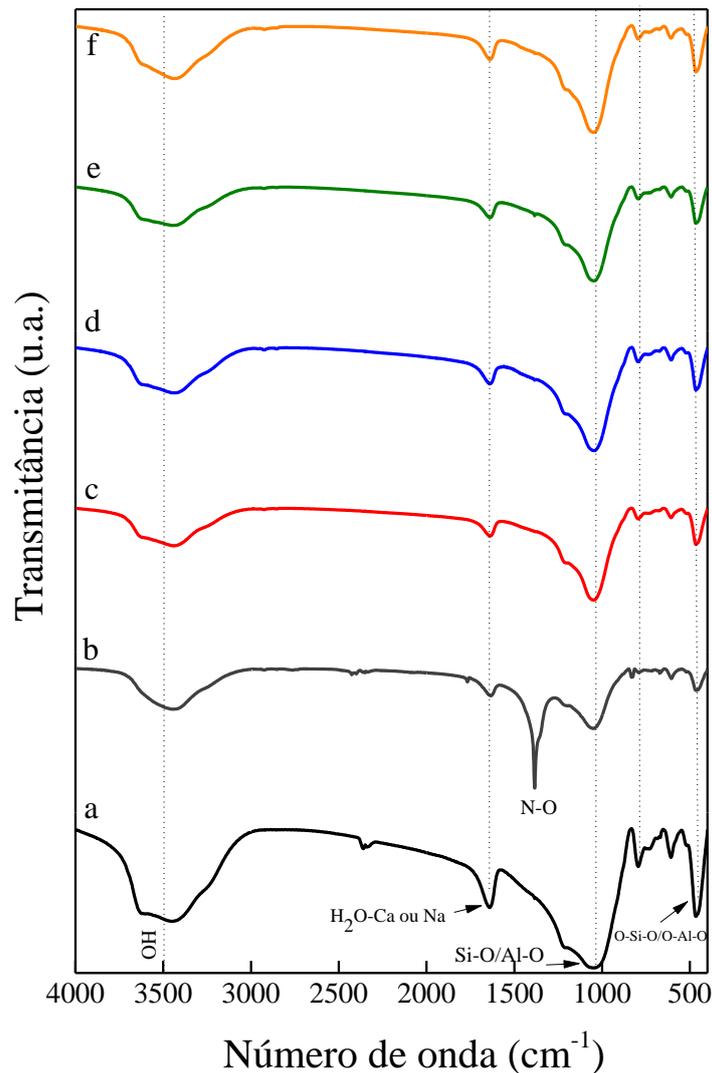


3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 22 mostra os espectros para o mineral antes e pós a adsorção de cada nutriente. A curva de Ze (Figura 22-a) apresenta banda em 3495 cm^{-1} atribuída a grupos hidroxilas (OH). Em 1640 cm^{-1} encontra-se uma banda característica referente a moléculas de água ligadas a Na e Ca nos canais de cavidades do mineral (DOULA e IOANNOU, 2003; MANSOURI et al., 2013). Zeólitas são formadas por estruturas básicas, compostas de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , e a presença desses grupos característicos são confirmados na banda 1023 cm^{-1} , onde modos de vibrações de alongamento assimétrico das ligações internas Si-O ou Al-O foram identificados. As bandas em 780 e 466 cm^{-1} referentes as vibrações de alongamento dos grupos

Al–O–Si e Si–O–Si e a vibração de flexão dos modos de grupos O–Si–O ou O–Al–O, respectivamente (DOULA e IOANNOU, 2003; MANSOURI et al., 2013). Ao avaliar os materiais após adsorção, evidencia-se que não houve alterações em relação a estrutura de Ze. Além disso, somente no material ZeK (Figura 22-b), foi possível observar banda de estiramento simétrico da ligação N–O em 1392 cm^{-1} , referente ao fertilizante KNO_3 .

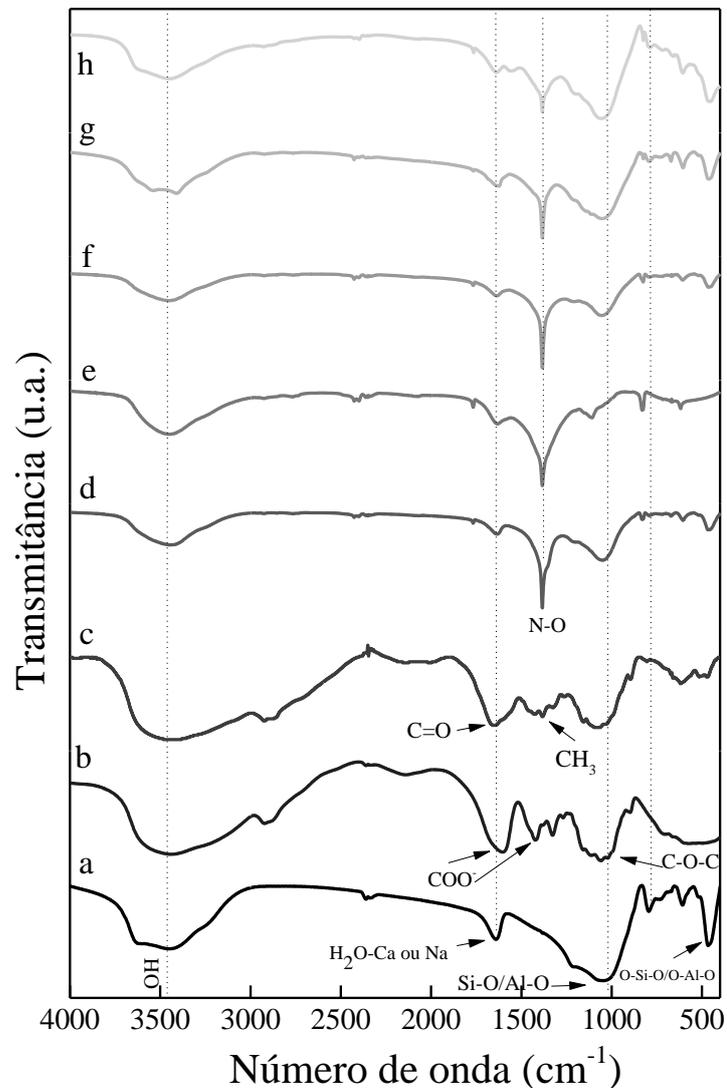
Figura 22. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), ZeK (b), ZeCu (c), ZeMn (d), ZeZn (e), ZeFe (f)



A Figura 23 mostra os espectros de FTIR para Ze (a), CMC (b), Ch (c), ZeK (d), CMC/K (e), CMC-ZeK (f), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti (g) e Ch/CMC-ZeK/Ch (h). Verifica-se as principais bandas relacionadas com a CMC, ou seja, estiramento simétrico de OH (3460 cm^{-1}), em 1607 e 1428 cm^{-1} referente ao alongamento assimétrico e simétrico de

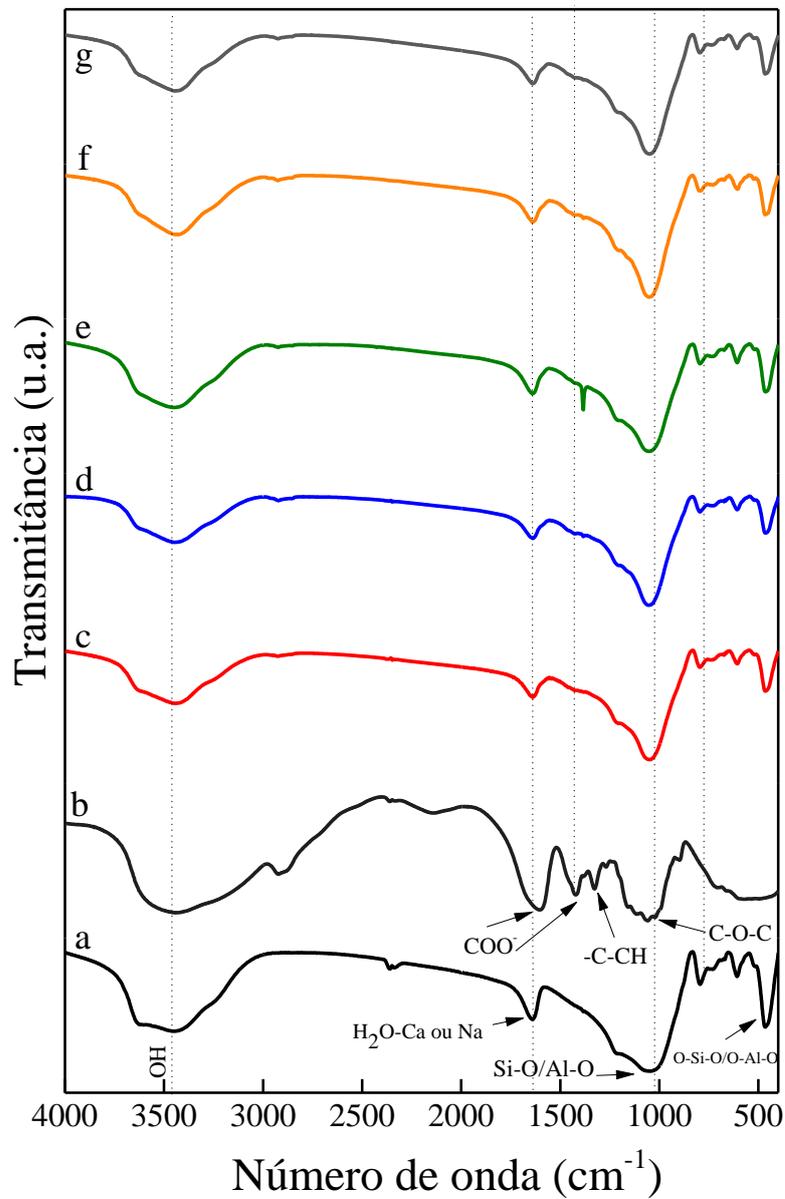
COO- pertencente aos grupos carboximetil e alongamento das ligações em C-O-C 1060 cm^{-1} (DURÁN-GUERRERO et al., 2018; LIU et al., 2009; MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ et al., 2016). O espectro (c) exibe as bandas características para Ch, a banda referente ao estiramento axial de O-H está aparente em 3460 cm^{-1} , em 1642 cm^{-1} a banda indica vibração da ligação C=O dos grupos acetil e em 1387 cm^{-1} a banda é conferida à deformação angular CH₃ (FRANÇA et al., 2018). De forma geral, todos os materiais, CMC/K (e), CMC-ZeK (f), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti (g) e Ch/CMC-ZeK/Ch (h), apresentam as principais bandas características referentes aos seus constituintes, destacando-se em todos os materiais a presença da banda de estiramento simétrico da ligação N-O em 1392 cm^{-1} , referente ao fertilizante KNO₃.

Figura 23. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), CMC (b), Ch (c), ZeK (d), CMC-K (e), CMC-ZeK (f), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti (g) e Ch/CMC-ZeK/Ch (h)



A Figura 24 exibe os espectros de FTIR para os materiais Ze (a), CMC (b), CMC-ZeCu (c), CMC-ZeMn (d), CMC-ZeZn (e), CMC-ZeCFe (f) e CMC-ZeMulti (g). Pode-se identificar que os filmes com micronutrientes apresentam bandas características referentes ao polímero e, principalmente, a zeólita. Este resultado demonstra que as interações entre os materiais são físicas, uma vez que não houve deslocamentos de bandas ou surgimentos de novas bandas que indicassem interações químicas entre os constituintes.

Figura 24. Curvas de FTIR para os materiais Ze (a), CMC (b), CMC-ZeCu (c), CMC-ZeMn (d), CMC-ZeZn (e), CMC-ZeCFe (f) e CMC-ZeMulti (g)



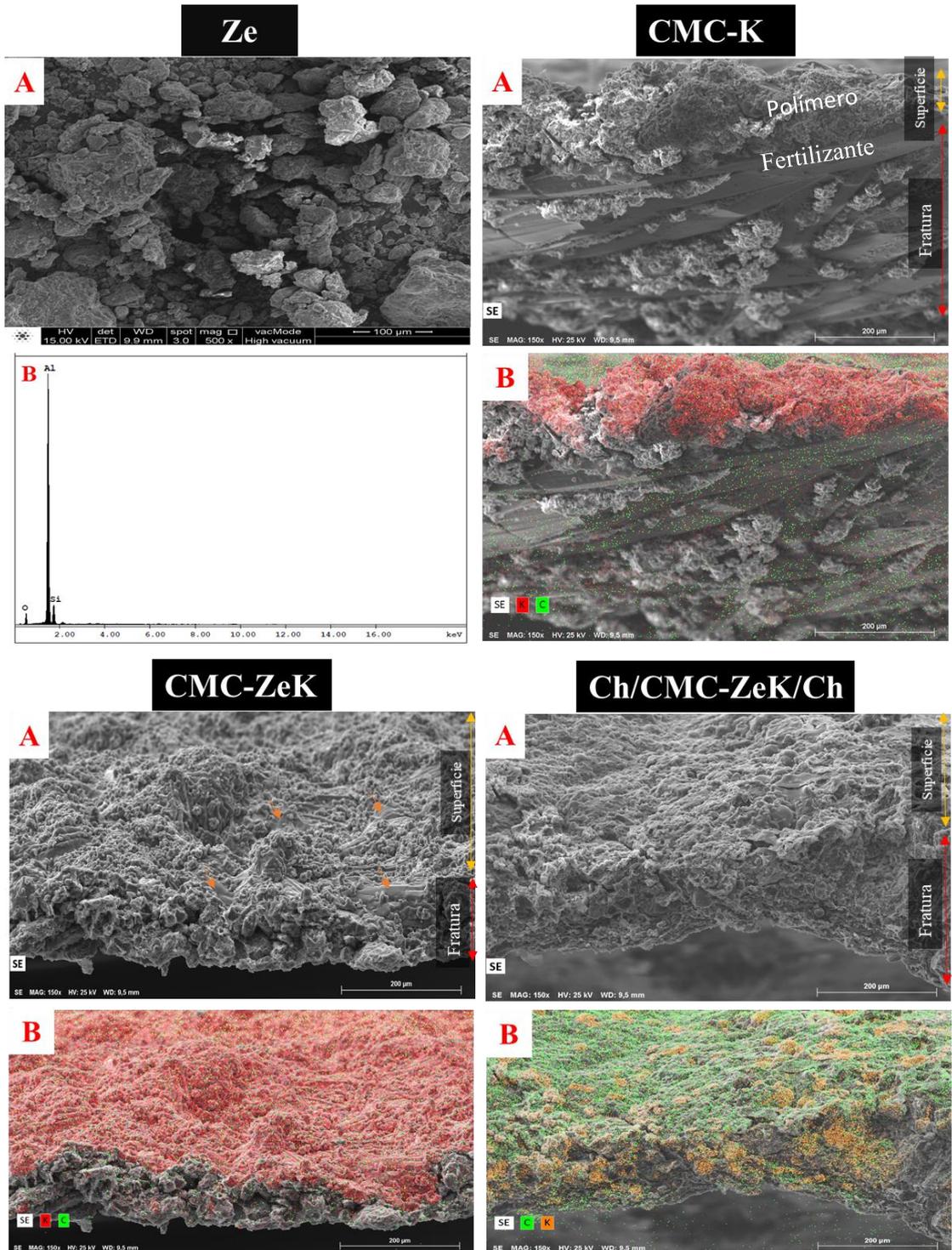
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Tendo como objetivo estudar os aspectos morfológicos dos filmes obtidos neste trabalho, as análises MEV permitiram o estudo das partículas em relação ao tamanho e a forma dos grânulos de Ze, a distribuição dos fertilizantes no material e a interação entre as fases do mineral e do polímero. O MEV foi realizado sobre a fratura (imagens com índice A) e para as análises de MEV com mapeamento elementar as imagens foram obtidas sobre a fratura e superfície (imagens com índice B).

Na Figura 25, observa-se os aspectos morfológicos de Ze (A) e os aspectos de composição elementar feita por EDS para Ze (B). O mineral apresenta tamanho de partículas heterogêneos que se organizam em grânulos aglomerados e policristalinos. De acordo com a literatura a variação dos tamanhos de grânulos é bastante comum para esse tipo de mineral, sendo uma consequência de sua clivagem, esse fenômeno também é responsável pela mesoporosidade do material (MANSOURI et al., 2013). Para CMC/K (Figura 25) observa-se a clara diferenciação entre as fases polimérica e fertilizante (CMC/K (A)). A CMC apresenta na forma de aglomerados formando uma estrutura rugosa e KNO_3 se encontra em formatos geométricos bem definidos, onde no processo de secagem os cristais do sal se organizaram em formas de agulhas evidencia-se que o fertilizante não está completamente recoberto. O mapeamento elementar (CMC/K (B)) para os elementos C e para K^+ sugerem alta concentração de nutriente na superfície.

Em relação ao filme de CMC-ZeK (A) observa-se a variação do tamanho das partículas do mineral e que existe interação dessas partículas com a CMC. A superfície do filme demonstra ser altamente porosa resultando em alta irregularidade, além disso, as regiões indicadas pelas setas, evidenciam fases referentes ao fertilizante. O mapeamento elementar para CMC-ZeK (B), indica que o K^+ está depositado preferencialmente sobre a superfície. O filme de Ch/CMC-ZeK/Ch (A), apresenta menor aspecto poroso em comparação ao filmes que não foram recoberto com uma camada de Ch, entretanto apesar do recobrimento o mapeamento indica a presença de K^+ na superfície, esse resultado corrobora com as análises de ponto de carga zero, uma vez que a solução ácida de Ch promove baixa interação com as partículas de Ze acarretando a migração do fertilizante para a superfície dos filmes.

Figura 25. MEV para os materiais, Ze (A), Ze (B-EDS), CMC/K (A), CMC/K mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), CMC-ZeK (A), CMC-ZeK mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), Ch/CMC-ZeK/Ch (A), Ch/CMC-ZeK/Ch mapeamento elemental (B-Fratura e superfície)



A Figura 26 mostra a morfologia para os filmes mono e multielementares com micronutrientes. Nos filmes de CMC-ZeCu (A), CMC-ZeMn (A), CMC-ZeZn (A) e CMC-ZeFe (A) e CMC-ZeMulti (A), observa-se que em uma das extremidades dos filmes as partículas maiores de Ze estão depositadas, sendo sobrepostas por partículas menores, isso ocorre durante o processo de secagem, onde as partículas mais pesadas tendem a decantarem. Visualmente percebe-se boa interação entre a CMC e Ze, como identificado pelas setas na figura de CMC-ZeZn. Analisando a superfície de todos filmes, visualiza-se fendas entre os grânulos de Ze, indicando que a fase polimérica não está em quantidade adequada para promover a interação entre os grânulos. Desta forma, a CMC agrega as partículas do mineral e os pontos em que não há polímero entre as partículas de Ze as mesmas estabelecem entre elas uma pobre interação interfacial, o que favorece a formação de fendas. No processo de liberação, estas fendas facilitam a entrada de água e a difusão do nutriente. Em relação ao mapeamento elementar, observa-se que para todos os filmes, os nutrientes estão bem dispersos, tanto no interior quanto na superfície, o que confere ao material uma boa homogeneidade. Além disso, foi possível identificar a presença de enxofre (contra íon), que também atua como um macronutriente.

A Figura 27 apresenta o MEV para o filme de multicamadas multielementares CMC-Ze-multi/CMC-ZeK/CMC-Ze-Multi. Este material é composto por 3 camadas, a interna formada por CMC-ZeK e duas externas (uma em cada face do filme) de CMC-ZeMulti. A Figura 26A, sugere que ao secar, os grânulos maiores da camada interna (CMC-ZeK) decantam, antes que esta camada esteja totalmente seca, a primeira camada externa (CMC-ZeMulti) é depositada, como o filme interno ainda não está completamente seco, possibilita que os grânulos maiores da camada externa também se depositem na parte inferior do filme. Após total secagem das camadas da etapa anterior, vira a face do filme e deposita-se a última camada externa e como as demais camadas já estão rígidas os grânulos maiores da última camada externa conseguem migrar somente até o meio do filme. Este processo pode ser observado na Figura 27A e 27B. A pobre interação interfacial entre Ze-Ze promove uma fenda radial entre as duas primeiras camadas e a terceira camada. Em relação ao mapeamento elementar (Figura 27 C), evidencia-se a presença de todos os nutrientes, além disso ocorre uma distribuição homogênea dos fertilizantes no filme.

Os estudos de MEV, identificaram que de forma unânime os materiais compostos por CMC, Ze e nutrientes, apresentam em suas morfologias quantidade de polímero insuficientes para recobrir os grânulos do mineral.

Figura 26. MEV para os materiais, CMC-ZeCu (A), CMC-ZeCu mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), CMC-ZeMn (A), CMC-ZeMn mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), CMC-ZeZn (A), CMC-ZeZn mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), CMC-ZeFe (A), CMC-ZeFe mapeamento elemental (B-Fratura e superfície), CMC-ZeMulti (A), CMC-ZeMulti mapeamento elemental (B-Fratura e superfície)

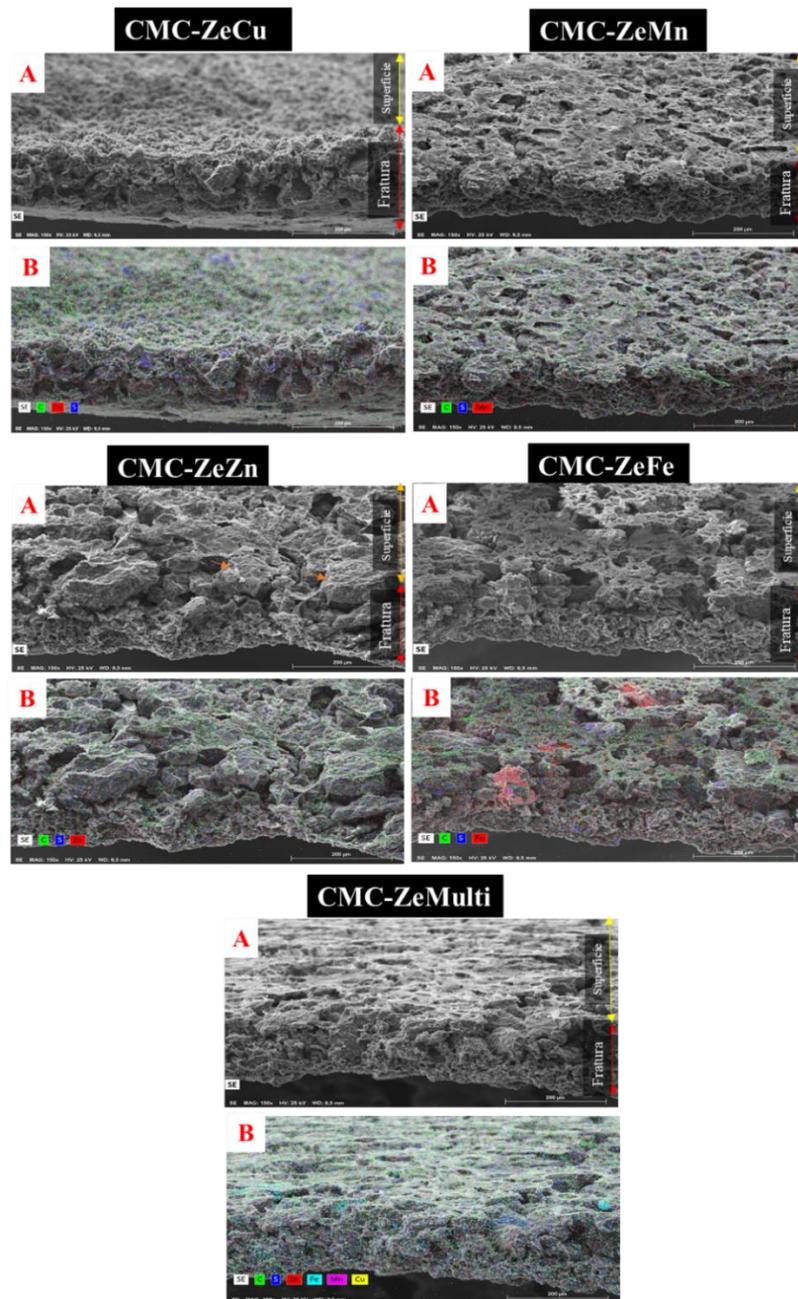
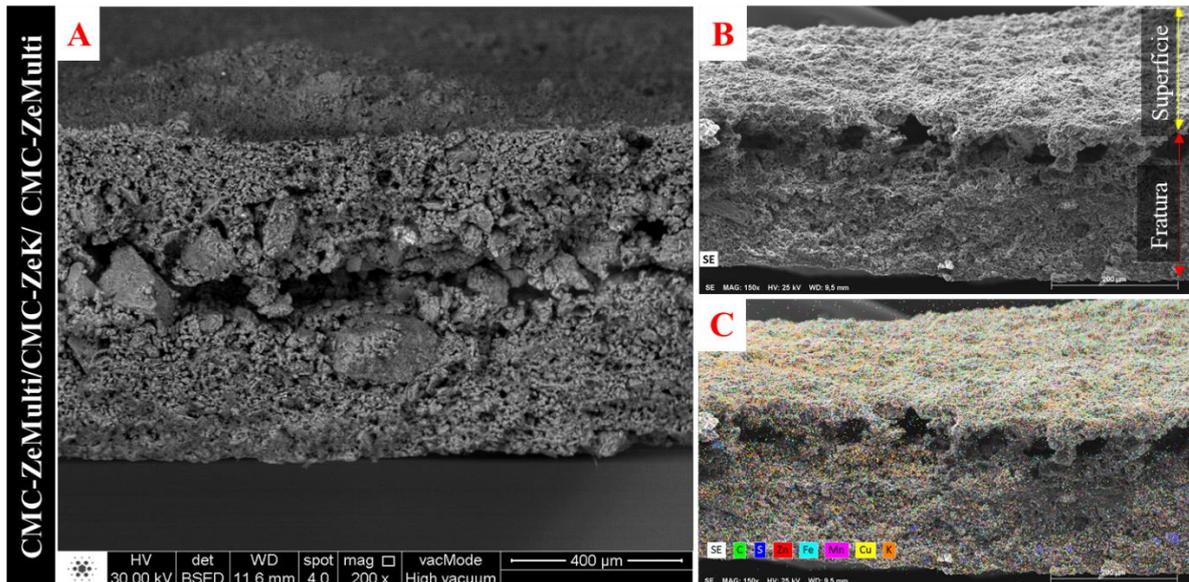
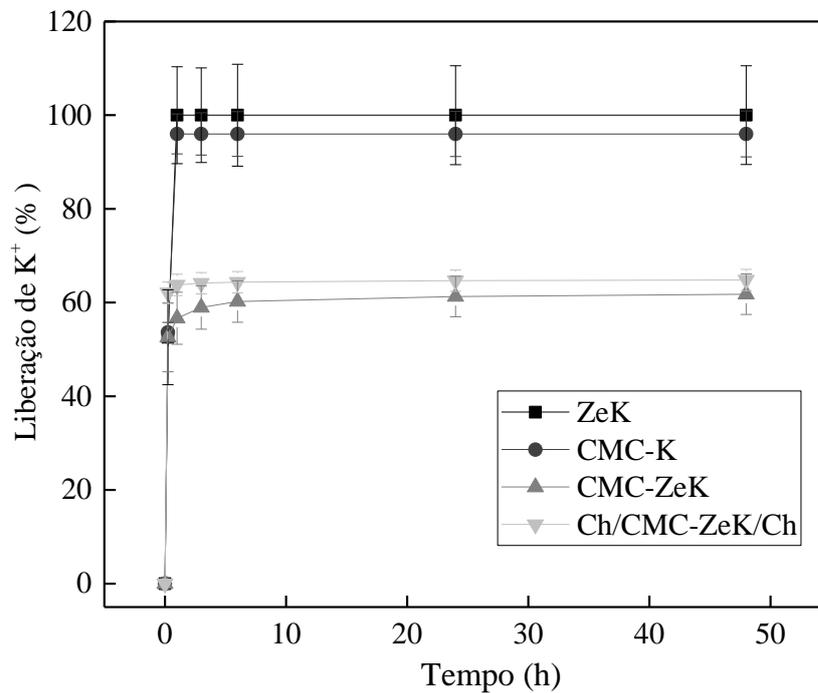


Figura 27. MEV para os materiais, CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti (A-fratura), CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti (B-Fratura e superfície) e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti mapeamento elementar (C-Fratura e superfície)



3.3.6 Ensaio de Liberação dos nutrientes em água

Os ensaios de liberação em água fornecem informações relevantes, entretanto, o meio oferecido não é ideal por ser muito severo e não corresponde integralmente ao que acontece em solo, pois a taxa difusional em meio aquoso é superior em relação ao solo. A Figura 28 mostra as curvas de liberação dos materiais que contém KNO_3 . Observa-se que os materiais ZeK e CMC-K apresentaram um patamar de liberação superior em relação aos filmes de CMC-ZeK e Ch/CMC-ZeK/Ch. Este resultado indica que composições mais simples não são eficientes como matrizes de EEFs visto que grande parte do nutriente se encontra exposto na superfície (Figura 25 - ZeK (B) e CMC/K (B)). Em relação ao filmes Ch/CMC-ZeK/Ch, nota-se que apesar de possuírem uma camada extra de matriz polimérica, a liberação foi mais rápida do que o filme CMC-ZeK, isso é justificado pela migração do nutriente, este resultado é justificado pelos resultados do ensaio de ponto de carga zero e morfologia (Figura 25 - Ch/CMC-ZeK/Ch (B)). Além disso, ao avaliar o custo benefício da utilização de mais um polímero (Ch), chega-se à conclusão que neste caso a Ch não seria viável pois não contribui para prolongamento da liberação. Desta forma, todos os filmes com micro e/ou macronutrientes não possuem camada de Ch.

Figura 28. Curvas de liberação de KNO_3 em água

Como foi avaliado a adsorção de nutriente pela Ze com tamanho de partículas diferentes (0,4 mm e 0,25 mm), foi necessário avaliar se este parâmetro influenciaria na liberação do nutriente, Figura 29 A. Os tamanhos de partícula de Ze (0,25 e 0,40 mm), Figura 29A, também interferem com a quantidade de íons liberados pelo CMC-ZeK, 43 e 60%, respectivamente. Considerando que cada filme usado na avaliação de liberação contém 0,33 g de fertilizante, podemos estabelecer que de acordo com a quantidade adsorvida o CMC-ZeK (0,4 mm) contém 0,06 g de nutriente adsorvido e 0,27 g ancorado. No entanto, para o CMC-ZeK (0,25 mm), 0,12 g são adsorvidos e 0,21 g são ancorados. Então, os resultados da liberação até 48 h (0,20 g e 0,15 g para tamanhos de partícula de 0,40 e 0,25 mm, respectivamente) correspondem ao nutriente ancorado na superfície do mineral. Portanto, a capacidade de adsorção de nutrientes corrobora a eficiência de liberação.

Com o objetivo de comparar a eficiência de liberação do macronutriente entre CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, realizou-se o ensaio de liberação, Figura 29 B. Houve redução na porcentagem de liberação de ~27% para o filme multicamada. Este comportamento pode ser explicado por dois fatores: (i) em uma matriz composta por muitos nutrientes há competição entre os íons no processo difusional; (ii) como o macronutriente encontra-se predominantemente no filme interno, o percurso que o íon deve percorrer até

encontrar moléculas de água é maior do que em um filme com monocamada. Portanto, filmes multicamadas favorecem o prolongamento da liberação do macronutriente.

Observamos que nos ensaios de liberação em água por 48 h todos os filmes avaliados apresentaram o fenômeno 'lock-off'. De acordo com Shaviv esse efeito de bloqueio pode ser prejudicial para as culturas se o fertilizante contido na matriz demorar longos períodos de tempo para ser liberado (SHAVIV, 2001). Desta forma, avaliamos se em maiores períodos de liberação em água o fenômeno 'lock-off' continuaria sendo observado. Foi avaliado a liberação em água os filmes CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti pelo período de 13 dias. Observa-se na Figura 30 que para ambos os filmes o efeito de bloqueio se estende até o 5º dia de liberação. Após este período há um novo pico acentuado de liberação. Desta forma, após secagem uma nova camada é formada, porém a mesma não estabelece qualquer interação química com a camada adsorvida no processo de adsorção, estando apenas ancorada. Atribuímos estes resultados ao fato de que o K^+ inicialmente liberado seja aquele ao qual não foi adsorvido nas cavidades na zeólita, estando ancorado na superfície somente no processo de secagem. O segundo estágio de liberação pode ser referente ao K^+ adsorvido nas cavidades mais internas do mineral, desta forma demanda de mais tempo e forças externas de difusão.

Figura 29. Curvas de liberação do K^+ : (A) influência do tamanho de partículas e (B) influência da multicamada

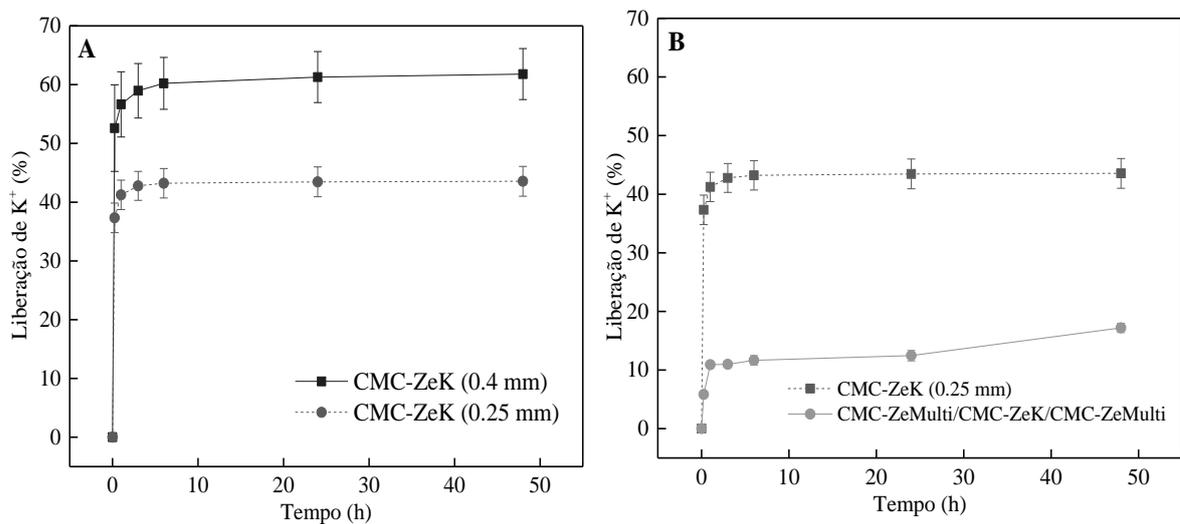
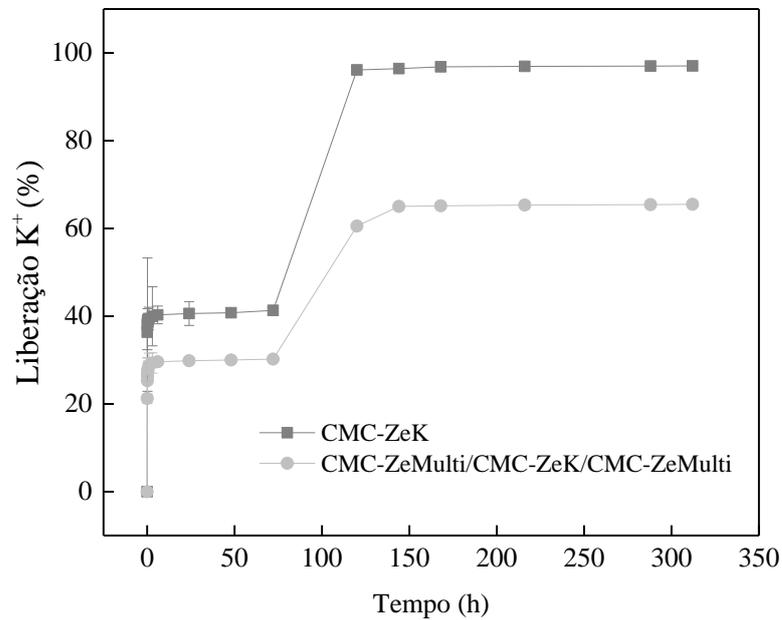
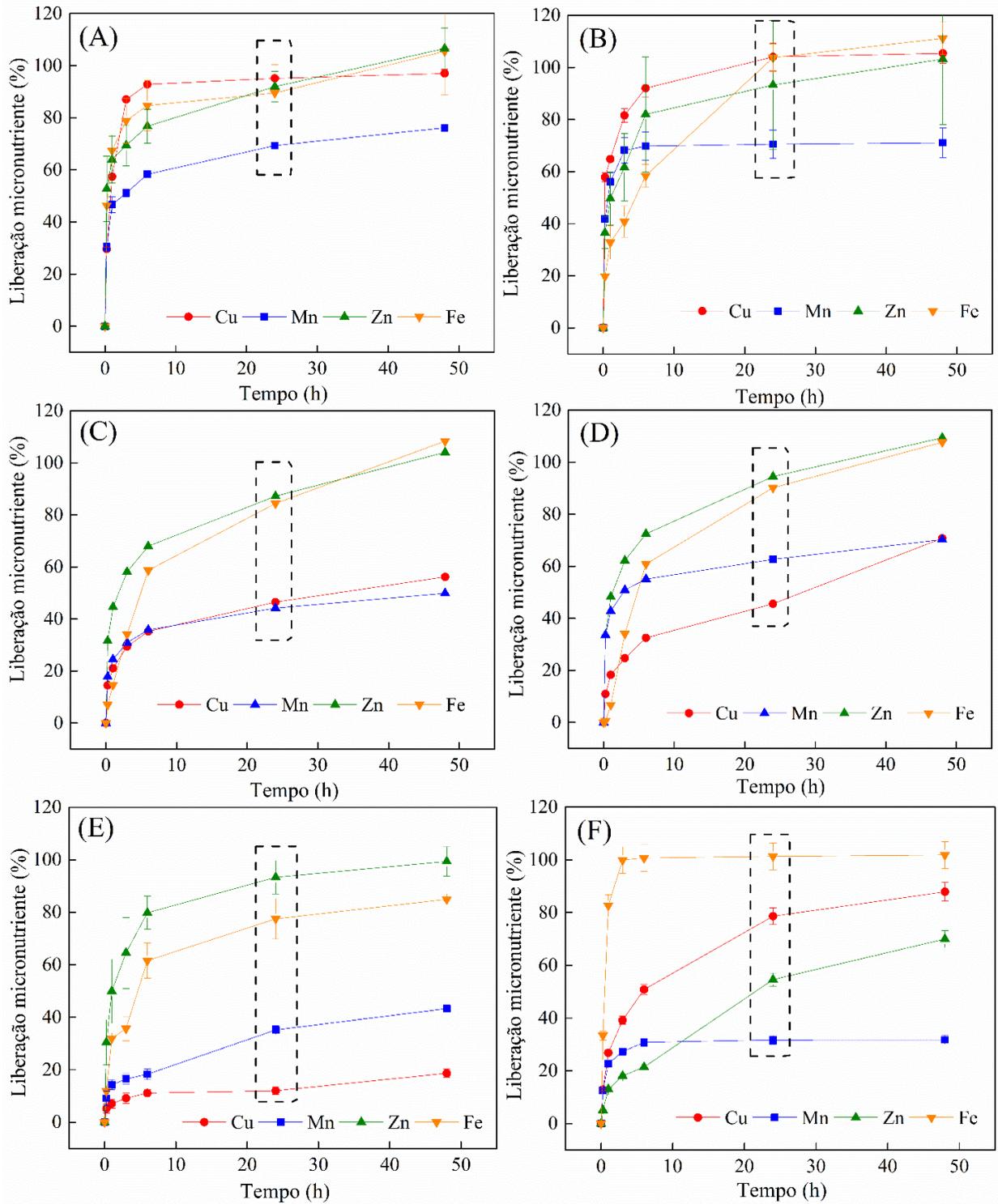


Figura 30. Curvas de liberação de K^+ em água para os filmes CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti pelo período de 312 h



A Figura 31 mostra a liberação de materiais contendo os micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} . Observamos a linearidade $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+}$ na liberação de íons para formulações enriquecidas com Ze (Ze-Micronutriente e Ze-Multi) após 24 h. Portanto, a presença da fase polimérica alterou a ordem de liberação de micronutrientes para $Cu^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+}$. CMC é um polissacarídeo iônico que contém grupos carboxila que interagem com íons promovendo alterações na liberação. O material CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti fornece as menores taxas de liberação durante o período testado. Considera-se que este resultado seja justificado pela competição dos íons no processo difusional. Além disso, avaliamos o EEF comercial nas mesmas condições (Figura 30F). Observamos que o material comercial apresentou um perfil de liberação semelhante ao dos materiais desenvolvidos. O EEF comercial apresentou menores taxas de liberação que o CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, para os micronutrientes Mn^{2+} e Zn^{2+} . Entretanto, o CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti apresentou melhor desempenho na liberação de micronutrientes Cu^{2+} e Fe^{2+} .

Figura 31. Curvas de liberação para os micronutrientes: (A) Ze-Micronutriente, (B) Ze-Multi, (C) CMC-Ze-micronutriente, (D) CMC-ZeMulti, (E) CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti e (F) EEF comercial



3.4 Conclusão

Avaliando os resultados experimentais juntamente com o que está descrito na literatura, pode-se fazer algumas considerações. Primeiramente, determinou-se que para obtenção de filmes monocamadas as condições otimizadas são: (i) a proporção Ze/CMC deve ser de 1:10 (g/mL); (ii) deve-se utilizar 5 mL da dispersão CMC/Ze e (iii) a temperatura de secagem deve ser de 40 °C.

Filmes multicamadas com camada externa composta por Ch não foram eficientes no prolongamento da liberação, isso foi atribuído a forças repulsivas entre Ze e Ch em decorrência do pH da solução polimérica. Esta repulsão gera a migração do fertilizante para a superfície do filme.

As caracterizações estruturais evidenciaram que não ocorreram modificações estruturais relevantes, logo a interação entre os constituintes é apenas física. As imagens de MEV demonstraram a necessidade de fazer maior recobrimento das partículas. Os mapeamentos elementares evidenciaram a homogeneidade na distribuição dos nutrientes no material.

Os ensaios de liberação demonstraram que a diminuição do tamanho de partícula influencia na eficiência de liberação. As partículas Ze-nutrientes sem recobrimento nos filmes de monocamadas liberam rapidamente os nutrientes. Filmes multicamada retardaram a liberação de nutrientes foram associados à competição dos íons e ao caminho de difusão prolongado. Adicionalmente, verificou-se dois estágios de liberação do macronutriente que está relacionado ao íon ancorado no filme, primeiro estágio, e mais internamente com interações com a zeólita, segundo estágio. Entretanto, os resultados de adsorção não estabeleceram uma relação linear com os resultados de liberação dos micronutrientes em água.

Capítulo 4 – Filmes obtidos por *casting*/prensagem como fertilizantes de eficiência melhorada

4.1 Introdução

Neste capítulo abordamos a obtenção por prensagem dos filmes Ch/CMC-ZeK/Ch e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch. Os materiais foram avaliados previamente em ensaios de liberação em água e, após, ensaios de liberação em solo. Avaliação da liberação de macro e micronutrientes em solo foi realizada pela técnica de TDR e por extratores de solo. Além disso, fizemos ensaios comparativos com o material comercial Basacote®. Temos como hipótese que os filmes desenvolvidos apresentam resultados de liberação em solo que atendam os critérios para serem classificados como um EEF.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Preparo de filmes multicamadas monoelementares e multielementares

Diante da necessidade de produzir filmes em maior escala para aplicação em solo e levando-se em consideração que os filmes por casting com camadas externas de Ch não atingiram os resultados esperados, uma nova metodologia foi realizada.

Filmes de Ch, CMC-ZeK e CMC-ZeMulti foram obtidos separadamente como descrito no capítulo III. Para produção dos filmes multicamadas mono e multielementares (Ch/CMC-ZeK/Ch e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch) por prensagem os filmes foram sobrepostos e nas extremidades foram colocadas placas de teflon® e, após, prensados em prensa hidráulica (Tecnal modelo TE-098E1), Figura 32.

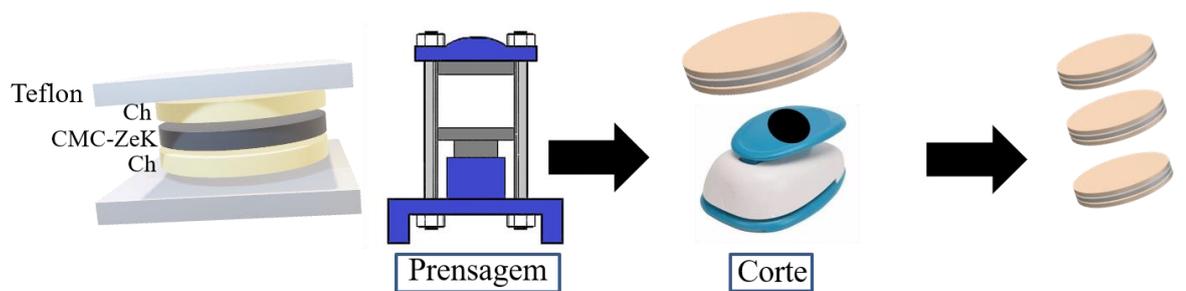
As condições de prensagem (tempo, temperatura e pressão) foram otimizadas (Figura 33). Inicialmente avaliou-se as temperaturas de 120, 140 e 160 °C. Em 140 e 160 °C os filmes de quitosana apresentaram coloração amarelada indicativo de degradação do polímero, desta forma a prensagem foi realizada a 120 °C. Após, verificou-se os melhores resultados foram para 4 ton de pressão. Os tempos de prensagem avaliados foram de 2, 3 e 5 min e 2 min foi o melhor para promover a aderência entre as camadas, além de não degradar as camadas de quitosana. Após os filmes foram cortados em formato de pastilhas usando-se de um cortador manual com diâmetro de 16 mm.

Os perfis de liberação dos filmes em água foram avaliados, uma massa padronizada de cada material foi colocada em sache semipermeável de tecido TNT (dimensões 7 cm x 5 cm) e,

sequencialmente, foram submersos em 50 mL de água deionizada, os testes foram realizados em triplicata. A cada intervalo de tempo pré-estabelecido (0,5; 1; 3; 6; 24 e 48 h) os sachês foram retirados e colocados em outros recipientes contendo o mesmo volume de água. A liberação de potássio foi monitorada por análises de fotometria, realizadas em um Fotômetro de Emissão por Chama modelo Digimed DM-62, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes – UFSCar – CCA. A liberação dos micronutrientes foram avaliadas por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer- PINAACLE 900T), no Laboratório Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA.

Figura 32. Esquema representativo da preparação dos filmes Ch/CMC-ZeK/Ch e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch por prensagem e corte

Ch/CMC-ZeK/Ch



Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch

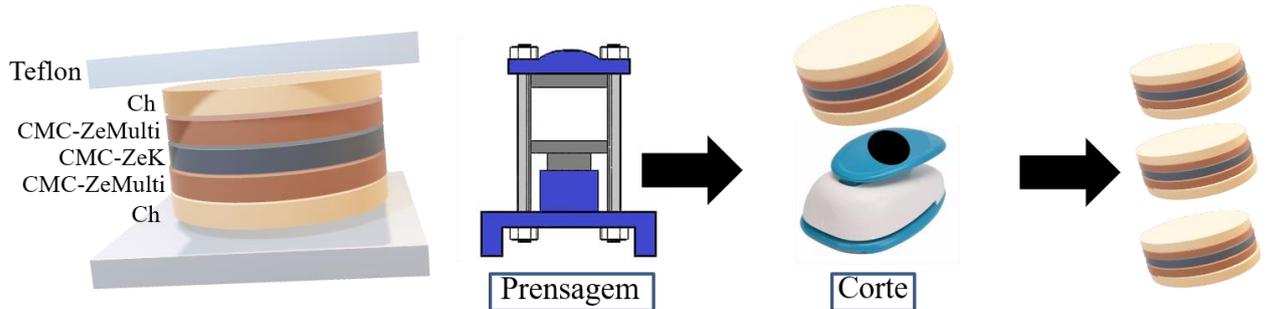
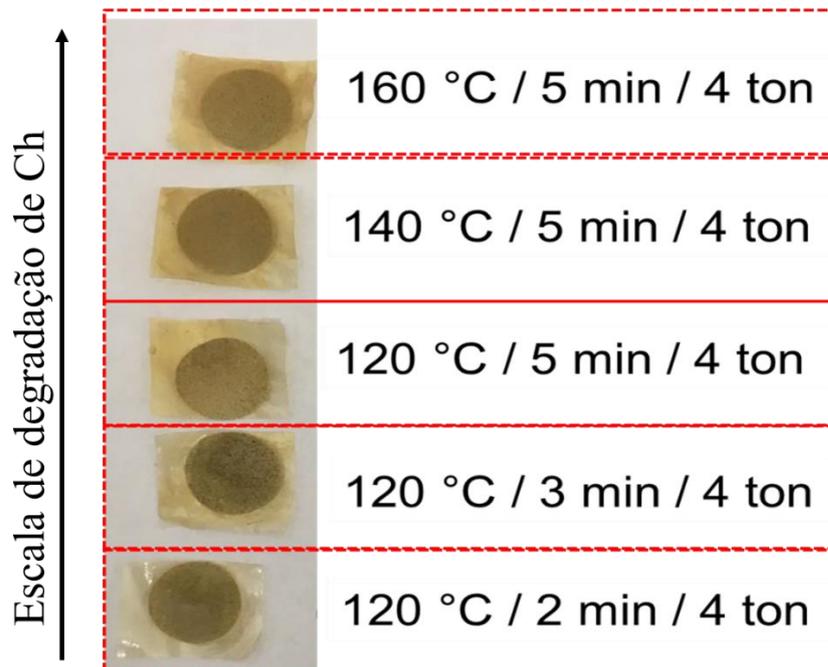


Figura 33. Otimização dos parâmetros de prensagem dos filmes Ch/CMC-ZeK/Ch



4.2.2 Ensaio de liberação em solo

Os ensaios de liberação em solo foram realizados em casa de vegetação localizada na Universidade Federal de São Carlos Campus Araras, na localização geográfica 22°18'48.9"S 47°23'03.0"W. A avaliação da liberação dos fertilizantes foi feita pela técnica TDR (TDR100 Campbell Scientific). O experimento foi realizado em um recipiente de 6,5 L com sistema de drenagem. Os recipientes foram preenchidos com 10 kg de solo (neossolo quartzarênico com textura arenosa). Os ensaios foram avaliados de forma comparativa, desta forma, pesou-se a massa de 6 g material Ch/CMC-ZeK/Ch, 10 g de Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e 7,5 g do fertilizante comercial Basacote®, de modo que todos tivessem um total de 2 g KNO₃. Sequencialmente foram previamente misturadas com o solo retirado do recipiente e realocadas em um buraco central com 10 cm de profundidade, distribuído uniformemente e saturado com água (Figura 34 A). O objetivo deste método é fornecer um gradiente de concentração do solo no interior do recipiente, no qual oferece um mecanismo de movimento do sistema solução-solo para o fertilizante aplicado. Feito isso, a dinâmica de liberação lenta do fertilizante é facilmente monitorada pela técnica TDR através da condutividade elétrica do solo. As sondas de medição elétricas foram colocadas em locais diferentes: no centro e duas sondas a 5 cm de distância da sonda central. Esse arranjo torna possível avaliar o perfil de

liberação de nutrientes dos filmes em todo o recipiente, Figura 33. Além disso, foi adicionado um sistema de extrator de solução de solo, ao qual possibilitou a retirada de 15 mL, com auxílio de bomba a vácuo, de cada recipiente após reposição hídrica em dias preestabelecidos (Figura 34 B). Foram realizadas quatro repetições de cada material. Para avaliar a influência da condutividade do solo, foi utilizando a mesma metodologia, mas sem nenhum material ou fertilizante (testemunha). Antes de iniciar as medições, todos os recipientes foram irrigados com água para atingir a capacidade do campo no solo. Os dados foram coletados em determinados intervalos de tempo durante 80 dias e a reposições hídricas foram feitas sempre que a capacidade de campo estivesse abaixo de 60%. As principais características físicas e químicas das camadas do solo são pH 4,6, capacidade de campo de $0,27 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, capacidade de troca catiônica 73,10%, acidez potencial de 50 mmol dm^{-3} e densidade do solo de $1,53 \text{ g cm}^{-3}$.

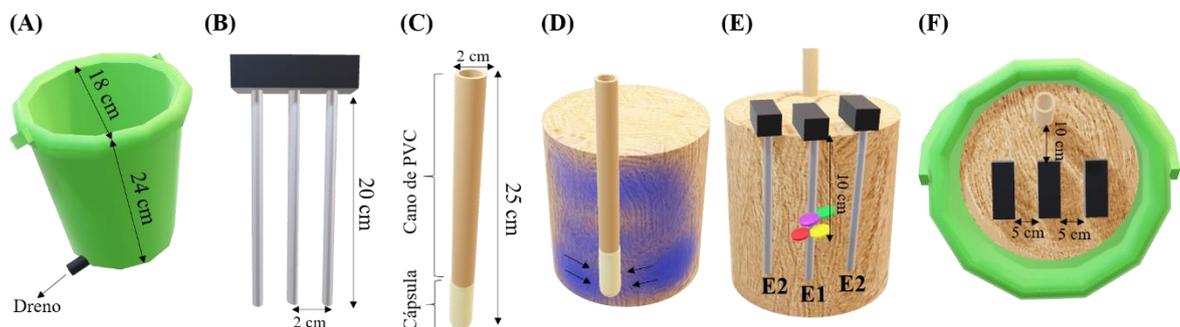
Para calcular a umidade do solo (θ_{TDR} , $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) e a condutividade elétrica do solo (EC_s , dS m^{-1}), foram aplicadas as equações de calibração 6 e 7, respectivamente (BIZARI et al., 2014).

$$\theta_{TDR} = -0,0007 Ka^2 + 0,36 Ka - 0,043 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde (Ka) é a medida da permissividade dielétrica.

$$EC_s = 1,1472 \theta_{TDR} + 1,5191 EC_{TDR} + 0,041 \quad (\text{Eq. 7}).$$

Figura 34. Organização das sondas utilizadas no teste de liberação do solo pela técnica TDR; Recipiente (A), Sonda (B), Extrator (C), Extrator em solo (D), Disposição do material em solo (E), sonda central (E1) e sondas laterais (E2), Disposição das Sondas e extrator no recipiente (F).



4.2.3 Modelagem matemática dos perfis de liberação

O perfil de cinética de liberação na água e no solo foi ajustado matematicamente aos modelos de mecanismo de difusão e/ou inchamento. A lei de potência foi usada na avaliação do mecanismo de liberação da difusão. Esse mecanismo foi amplamente investigado por RITGER e PEPPAS (1987a, 1987b) e recentemente por LIN e METTERS (2006) e pode ser expresso pela Equação 8.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad (\text{Eq. 8})$$

onde M_t e M_∞ são considerados a concentração total de nutriente no material e o nutriente liberado a qualquer momento t , k é uma constante estrutural geométrica para um sistema específico e n é designado como um expoente que representa o mecanismo de liberação.

Além disso, o modelo de difusão parabólica também foi ajustado aos dados experimentais (CHUTE e QUIRK, 1967; ROCHA et al., 2016). Este modelo atribui que liberação é depende da diferença intra-partícula ou superficial, Equação 9.

$$\frac{\left(\frac{1-M_t}{M_\infty}\right)}{t} = kt^{-0,5} + a \quad (\text{Eq. 9})$$

onde k é a constante de taxa correspondente, a é o comprimento difusional da amostra.

A cinética de liberação também pode ocorrer através do processo de dilatação da matriz (LIN e METTERS, 2006). Nesses materiais, o fertilizante passa por um processo de difusão mais rápido que o inchaço da matriz polimérica (LI e METTERS, 2006). A cinética difusional do nutriente e a cinética do relaxamento da matriz são as principais características avaliadas (FRANÇA et al., 2018). A equação (10) é resultante da modificação da equação (8) foi utilizada para a avaliação (PEPPAS e SAHLIN, 1989). O modelo de intumescimento considera a contribuição da difusão do soluto e do relaxamento do polímero (PEPPAS e SAHLIN, 1989).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde m é o expoente difusional de 0,4625, k_1 está associado à difusão e k_2 está associado ao relaxamento.

4.2.4 Biodegradação

A avaliação da biodegradação foi realizada a partir de aspectos visuais. Fotos dos materiais Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/ CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® foram tiradas antes e após o ensaio de liberação em solo. As imagens foram obtidas por câmera do celular Iphone (Modelo 6S).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Ensaio de liberação dos nutrientes em água

A Figura 35 apresenta os perfis de liberação de K em água dos materiais CMC-ZeK, CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®. Observa-se que todos os materiais compostos por Ze enriquecida por nutriente apresentam duas etapas de liberação. A primeira ocorre nos primeiros minutos de ensaios e a segunda etapa ocorre após 120 h. Além disso, percebe-se que na segunda etapa de liberação apresentam um aumento mais acentuado enquanto os obtidos por prensagem o aumento mais gradativo ao longo do tempo. Desta forma, destaca-se que os materiais obtidos pela técnica de prensagem apresentaram uma redução significativa de liberação tanto na etapa inicial quanto ao término do ensaio. Estes resultados indicam que a camada de Ch corroborou para o prolongamento da liberação dos nutrientes, sendo eficiente como barreira para retardar a entrada de água e processos de difusão e solubilização dos sais. Em relação ao perfil de liberação da Basacote®, observa-se a diferença entre os demais materiais. Inicialmente o EEF comercial tem maior eficiência de retardar a liberação no início do teste, iniciando a liberação somente após 1 h. Entretanto, os teores liberados se aproximam dos demais materiais após 48 h. O teor total liberado pela Basacote® após 312 h foi de 50 % enquanto o material Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch foi de 55%. Estes resultados evidenciam a potencialidade do filme obtido por prensagem em relação ao desempenho quando comparado ao EEF comercial.

A Figura 36 apresenta os perfis de liberação dos micronutrientes em água dos materiais CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®. Em relação a liberação de Cu (Figura 36 A) observa-se que os materiais propostos apresentaram menor teor de liberação em relação ao Basacote®. A porcentagem de liberação do Basacote® em 312 h foi 20 e 40 % maior que CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch, respectivamente. A liberação de Mn^{2+} e Zn^{2+}

(Figura 36 B e C) evidencia-se que para estes micronutrientes os materiais propostos tiveram menor eficiência de liberação quando comparado ao Basacote®. A liberação de Fe (Figura 36 D) não apresentou diferença significativa dos teores de liberação entre os materiais avaliados. Para as curvas de liberação para Zn^{2+} e Fe^{2+} observa-se que a liberação ocorre de forma mais acentuada nas primeiras horas de ensaio. Já para Cu e Mn a liberação ocorre de forma mais gradativa. Podemos observar que os materiais avaliados não apresentam um controle específico de liberação para cada micronutriente, onde o processo pode ser dependente de fatores como a solubilidade dos nutrientes, facilidade de penetração de água em pontos aleatórios dos materiais ou, ainda, competição no processo difusional.

Figura 35. Curvas de liberação de K^+ em água para os filmes casting CMC-ZeK e CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti e filmes por prensagem Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® pelo período de 312 horas

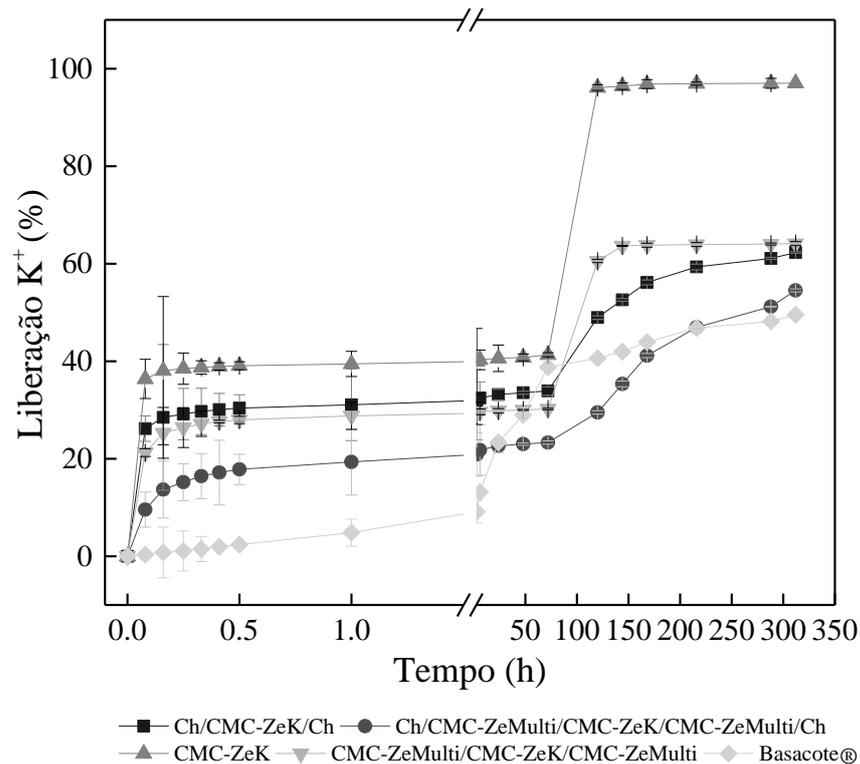
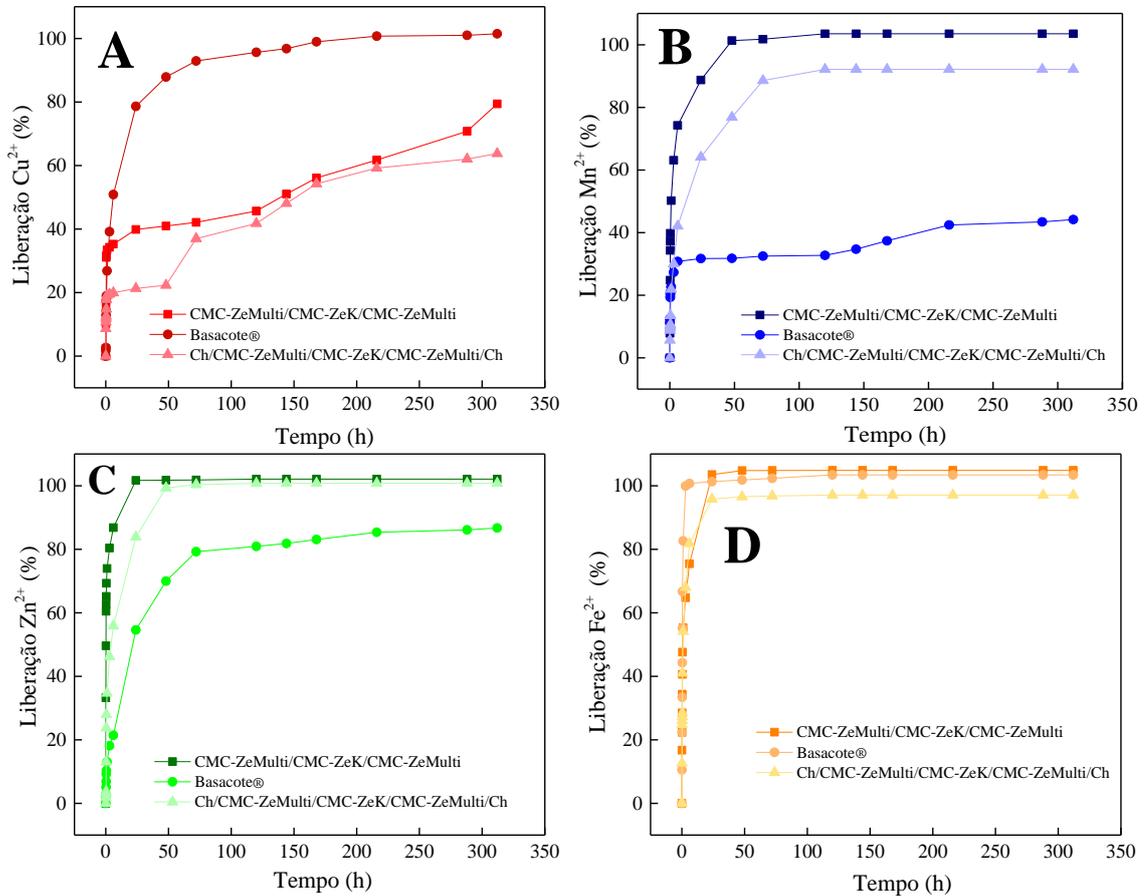


Figura 36. Curvas de liberação de em água para os filmes CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® pelo período de 312 h



4.3.2 Ensaio de Liberação dos nutrientes em solo

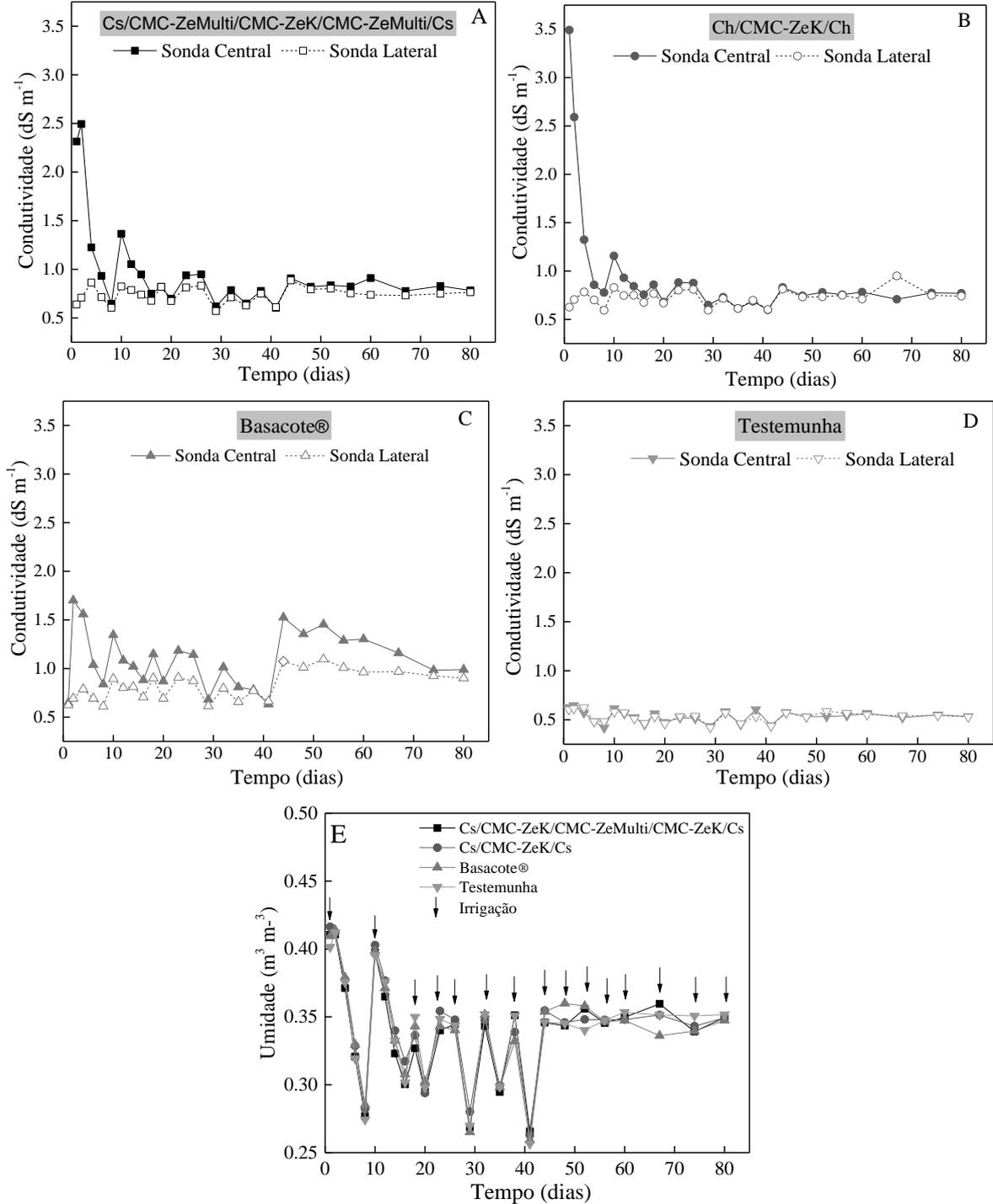
As Figuras 37A a 37C mostram o perfil de condutividade iônica das sondas central e lateral de Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®. Em relação as sondas centrais observamos uma diferença significativa entre os materiais na primeira leitura, em que Ch/CMC-ZeK/Ch apresentou o maior valor de condutividade. Os materiais Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® apresentaram valores de condutividade de $3,5 \text{ dS m}^{-1}$, $2,3 \text{ dS m}^{-1}$ e $0,6 \text{ dS m}^{-1}$, respectivamente. Sequencialmente a condutividade dos filmes decaíram ao longo dos dias e o Basacote® apresentou um aumento de condutividade para o segundo dia de avaliação. Vale ressaltar que a condutividade do solo é de $0,5 \text{ dS m}^{-1}$ (Figura 37D). A diferença de condutividade entre o filme mono e multielementar pode ser atribuído, principalmente, ao maior teor de zeólita a qual pode promover maior retenção dos íons no material. Adicionalmente, a presença dos micronutrientes

podem gerar competição entre os diversos íons no material retardando o processo de liberação. Em relação ao material comercial foi possível observar um maior tempo para iniciar o processo de liberação, entretanto, após 24 dias os valores de condutividade se aproximam dos valores obtidos dos materiais desenvolvidos. Além disso, entre os dias 4 a 41 não houve diferença de condutividade entre os materiais, o que indica que todos apresentaram uma liberação constante. O Basacote® após o 44º dia de ensaio apresentou um pico intenso de condutividade o que indica uma segunda etapa de liberação de fertilizante. Em relação as sondas laterais observam-se valores constantes de condutividade durante todo o período analisado.

Além de informações sobre a liberação também pode-se retirar informações sobre a mobilidade dos nutrientes. O sistema é composto por 3 sondas, o material é colocado no centro do balde, no mesmo local a sonda central é posicionada. No início do ensaio a liberação de fertilizante promove maiores sinais de condutividade na sonda central. Ao longo do período os íons começam a se deslocar do centro para as extremidades do recipiente, quando o fertilizante atinge o alcance das sondas laterais observa-se um aumento da condutividade medidas por elas. Desta forma, quanto maior a diferença entre as sondas centrais e laterais menor é o deslocamento do fertilizante, o que se torna um indicativo que o fertilizante foi pouco lixiviado. Ao avaliar este aspecto entre os materiais observa-se que Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch, Ch/CMC-ZeK/Ch e Basacote® demoraram 41, 32 e 37 dias, respectivamente, para atingir o equilíbrio de condutividade elétrica entre as sondas. Desta forma, pode-se considerar que o material Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch atinge o objetivo de ser um EEF que diminui a taxa de lixiviação promovendo a redução de perdas de fertilizante.

Adicionalmente, a Figura 37E apresenta o perfil de umidade do solo durante o período de 80 dias. As setas indicam os dias que foram feitas irrigações. O teor de água adicionado ao sistema estava relacionado com a quantidade necessária para que o solo atingisse a capacidade de campo. Não foi possível observar influência dos materiais em relação a retenção de água no sistema.

Figura 37. Perfil de condutividade elétrica do solo para os materiais Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Cs (A), Ch/CMC-ZeK/Ch (B), Basacote® (C) e testemunha(D). Perfil de umidade do solo (E)



4.3.2 Liberação via extrator de solução de solo

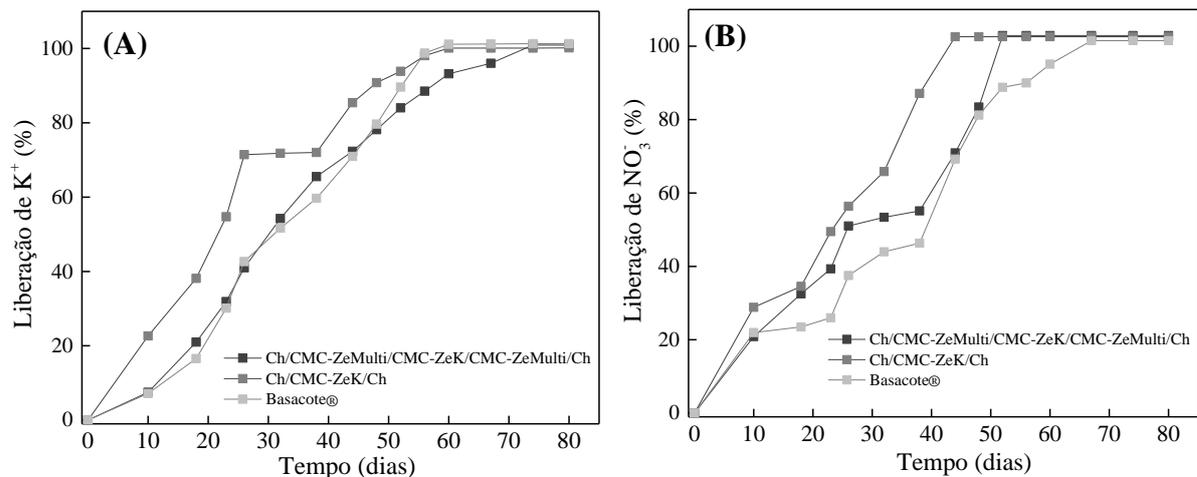
A Figura 38 mostra o perfil de liberação das amostras de solução de solo para K^+ e NO_3^- de Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®. Para o K^+ observa-se que o material Ch/CMC-ZeK/Ch apresentou taxas de liberação mais rápidas que os demais materiais avaliados. Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® apresentaram um perfil de liberação muito parecidos. Além disso, observa-se que 100% do fertilizante foi liberado somente no 60° dia para o filme Ch/CMC-ZeK/Ch e Basacote® e no 74° dia para o Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch. Estabelecemos um comparativo entre o teor liberado em água versus o teor liberado em solo. Evidenciamos que o perfil de liberação é diferente dos dois meios avaliados. O perfil em água apresenta duas etapas de liberação, já em solo a perfil tem caráter linear. A difusão para o interior de um material tem preferência por íons de carga maiores (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). Desta forma, em solo a presença de íons trivalente facilitam a saída dos nutrientes bivalentes devido a processos de troca iônica. Além disso, foi possível estabelecer uma relação entre as porcentagens liberadas em relação ao tempo (Tabela 9). Observa-se que os teores liberados em água acontecem mais rapidamente que em solo. Isso também foi observado por WEI et al., (2019) ao avaliarem um EEFs baseado em amido e haloisita na liberação de ureia em água e solo. Isso ocorre pois o sistema em água favorece a rápida solubilidade dos nutrientes. Diferentemente, em solo o teor de água máximo não é suficiente para circundar todo o material e reduz a taxa de troca de água e fertilizante (WEI et al., 2019). Torna-se evidente que um EEF não pode ser definido apenas com os resultados de liberação em água. Foi comprovado que a avaliação em solo é fundamental para classificar o desempenho de um material como EEF, pois oferecem as condições experimentais mais próximas da real aplicação do material na agricultura.

Tabela 9. Porcentagem de K^+ liberado em água e solo para os materiais Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®

Amostra	20%	20%	50%	50%
	(água)	(solo)	(água)	(solo)
Ch/CMC-ZeK/Ch	0,5 h	9 dias	120 h	21 dias
Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch	1,0 h	17 dias	290 h	30 dias
Basacote®	16 h	20 dias	290 h	31 dias

Em relação ao NO_3^- observa-se que os materiais desenvolvidos apresentaram maior taxa de liberação quando comparado ao fertilizante comercial. No processo de adsorção os íons NO_3^- não estabelecem interações com a matriz e são apenas ancorados em sua superfície durante a secagem, isso facilita sua saída na etapa de liberação. Observa-se que Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® apresentaram liberação de 100% do fertilizante nos dias 41, 52 e 67 respectivamente.

Figura 38. Perfil de liberação em solo para os íons (A) K^+ e (B) NO_3^-



A liberação dos micronutrientes em solo pode ser observada na Figura 39. Verifica-se que o material o Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch apresentou resultados semelhantes aos da Basacote® em relação a liberação para todos os micronutrientes. Além disso, observa-se diferença entre as a taxas de liberação para cada fertilizante, o que pode ser atribuído a diferentes coeficientes de difusão em solo. ELLIS et al., (1983) determinaram os coeficientes de difusão em solo argiloso para diversos íons, Cu^{2+} apresenta valores que variam entre $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $\text{Mn}^{2+} 2.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $\text{Zn}^{2+} 1.10^{-9}, \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} 7.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Desta forma, pode-se explicar os diferentes teores de liberação para cada micronutriente, uma vez que cada íon tem maior ou menor facilidade de difusão no solo. Estabelecemos um comparativo entre o teor liberado em água versus o teor liberado em solo (Tabela 10). Foi possível estabelecer uma relação entre as porcentagens liberadas em relação ao tempo. Observa-se que os teores liberados em água acontecem mais rapidamente que em solo assim como foi observado para o macronutriente.

Foi avaliado a relação entre a seletividade de adsorção dos micronutrientes com a liberação em água e solo para o material Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch. A adsorção teve seletividade de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. A liberação em água teve a ordem de

liberação de $Zn^{2+}>Fe^{2+}>Mn^{2+}>Cu^{2+}$ e para a liberação em solo a ordem de liberação foi de $Mn^{2+}>Fe^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}$. Tínhamos como hipótese que a liberação teria uma relação direta com a adsorção, de forma que o nutriente que mais foi adsorvido fosse o que teria liberação mais eficiente. Esta relação foi observada somente para a liberação em solo, o que indica que o meio ao qual o material é condicionado exerce influência na liberação dos micronutrientes. Nesta perspectiva um dos fatores referentes ao meio que podemos atribuir a este resultado é a influência do pH. A liberação em água ocorre em $pH = 7,0$ e o pH dos solos brasileiros estão entre 4,5 a 5,5. De acordo com LI et al., (2019) a troca iônica em zeólitas são afetadas pela alteração do pH. A influência do pH sobre a zeólita pode ser tema de estudos em novos trabalhos no grupo de pesquisa.

Figura 39. Perfil de liberação em solo para micronutrientes

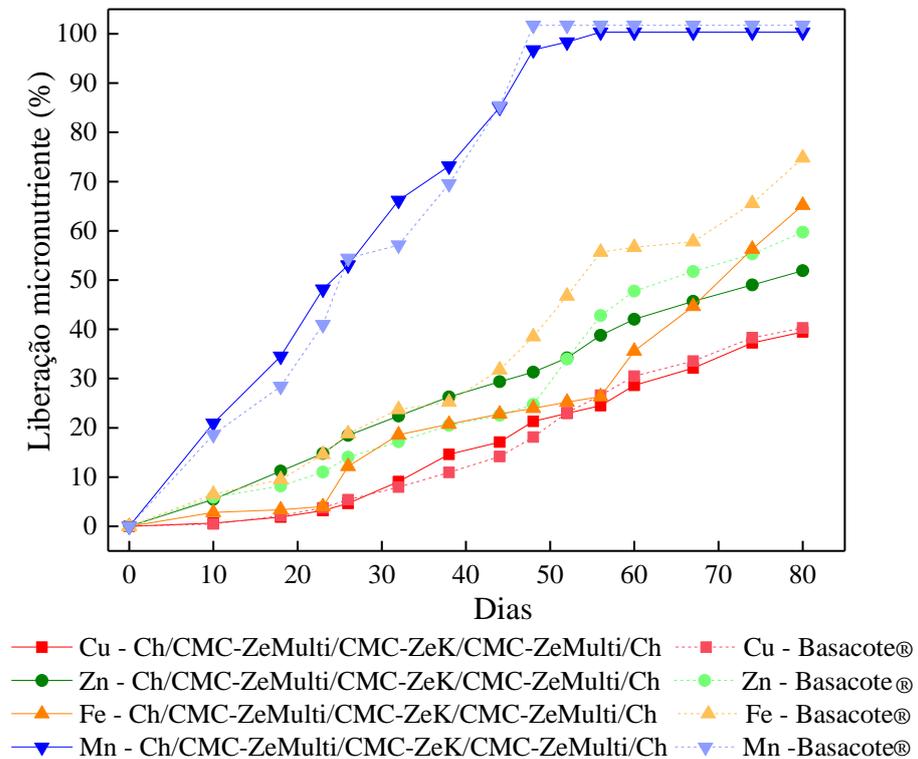


Tabela 10. Porcentagem de micronutrientes liberados em água e solo para os materiais, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote®

Nutriente	(%)	Meio	Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch	Basacote®
Cu²⁺	20	água	6 h	0,6 h
		solo	46 dias	50 dias
	50	água	144 h	6 h
		solo	-	-
Mn²⁺	20	água	0,8 h	0,3 h
		solo	9 dias	11 dias
	50	água	1,6 h	-
		solo	24 dias	25 dias
Zn²⁺	20	água	0,3 h	5 h
		solo	28 dias	37 dias
	50	água	1 h	24 h
		solo	74 dias	63 dias
Fe²⁺	20	água	0,3 h	0,3 h
		solo	38 dias	28 dias
	50	água	0,5 h	0,5 h
		solo	79 dias	54 dias

4.3.3 Modelagem matemática para os ensaios de liberação

Para os resultados de liberação de K⁺ em água e em solo observamos que o modelo Fickiano modificado forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais com coeficiente de correlação (r^2) mais satisfatório. O modelo Fickiano modificado atribui que a liberação do nutriente é controlada pelo processo de intumescimento da matriz ao qual o fertilizante foi encapsulado, recoberto ou disperso (RITGER e PEPPAS, 1987b, 1987a). Os parâmetros fundamentais neste modelo são o tempo de difusão de nutrientes e o tempo de relaxamento da cadeia polimérica. Neste mecanismo cinético o fertilizante tem uma difusão mais rápida que o intumescimento das cadeias poliméricas. Portanto, pode-se afirmar que nos materiais Ch/CMC-ZeK/Ch, Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e Basacote® a taxa de liberação dos nutrientes é dependente do intumescimento das matrizes poliméricas usadas. Além disso, observa-se que o ajuste a este modelo estabelece uma relação direta com os resultados observados. A taxa de liberação em água é maior pois as camadas poliméricas são mais rapidamente intumescidas promovendo inchaço das cadeias que facilitam a difusão do nutriente. Em solo devido menor volume de água livre no sistema o processo de intumescimento

é mais lento e, conseqüentemente, o tempo de difusão do fertilizante é maior. Resultados semelhantes foram relatados anteriormente em EEFs produzidos a partir de Ch e amido (FRANÇA et al., 2018; JAMNONGKAN e KAEWPIROM, 2010; MESSA et al., 2019; WEI et al., 2019).

Tabela 11. Parâmetros de ajuste da cinética de liberação do K⁺ para os modelos Fickiano, e Parabólica e Intumescimento

Amostra	Fickiano (r²)	Parabólica (r²)	Intumescimento (r²)
Água			
Ch/CMC-ZeK/Ch	0,8097	0,8786	0,9575
Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch	0,8413	0,9641	0,9862
Basacote®	0,9575	0,9713	0,9989
Solo			
Ch/CMC-ZeK/Ch	0,8946	0,9397	0,9911
Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch	0,9426	0,9605	0,9677
Basacote®	0,9301	0,9816	0,9827

4.3.4 Biodegradação em solo

Um aspecto importante a ser avaliado são os resíduos gerados pelos EEFs após sua aplicação. Existe uma preocupação entre a comunidade científica a respeito dos compostos deixados no solo que podem ser acumulados ao longo das safras em repetidas aplicações. A maior parte dos EEFs comerciais são formulados a partir de polímeros não biodegradáveis. Entre os EEFs comercializados com maior influência no mercado agrícola destaca-se Nutricote®, Osmocote®, Polyon® e o Basacote®. O Nutricote® emprega resinas termoplásticas compostas por poliolefina, poli(cloreto de vinilideno) e copolímeros como materiais de revestimento dos grânulos de fertilizante (JACOBS, 2005). O Osmocote® é formulado com um copolímero termorrígido de dicitlopentadieno e um éster de glicerol dissolvido em hidrocarboneto alifático (JACOBS, 2005). O Polyon® utiliza um processo de revestimento de camada reativa que polimeriza 2 monômeros formando um revestimento de membrana de poliuretano ultrafino (JACOBS, 2005). Já o Basacote® usa como recobrimento o polímero da BASF denominado como Poligen® (BASF S. A, 2000), que é formulado a partir

de emulsões acrílicas. Esses polímeros por não sofrerem processos de biodegradação e, após a liberação do fertilizante são acumulados no solo ou são lentamente degradados resultando em moléculas que podem ser ainda mais nocivas ao meio ambiente que a molécula inicial.

Em contra partida os biopolímeros Ch e CMC são biodegradáveis. Dean *et al.* avaliaram o processo de biodegradação de filmes de Ch em solo (DEAN *et al.*, 2013). Os autores observaram que a biodegradação sob condições de compostagem aeróbica, as amostras de Ch atingiram uma taxa de eficiência de biodegradação 65% em 180 dias (DEAN *et al.*, 2013). NIE *et al.*, (2004) relataram que o hidrogel baseado em CMC apresentou taxas de biodegradação relevantes, chegando até 50% em três meses em solo. Além disso, observaram que a taxa de biodegradação foi aumentada pela adição de nutrientes (NIE *et al.*, 2004). Os resultados da biodegradação em diferentes solos mostraram que o solo arenoso foi o mais promissor (NIE *et al.*, 2004). Desta forma, a literatura confirma a biodegradabilidade para Ch e CMC em solo o que evidencia o potencial dos materiais desenvolvidos nesse trabalho como alternativas ecologicamente viáveis para os EEFs já disponíveis no mercado.

Verificou-se o processo de biodegradação a partir de aspectos visuais dos materiais antes e após aplicados em solo por 80 dias (Figura 40). Observa-se que os materiais Ch/CMC-ZeK/Ch (Figura 40A e 40D) e Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (Figura 40B e 40E) após período em solo apresentaram maior aspecto de biodegradação quando comparado ao Basacote® (Figura 40C e 40F) que não apresentou nenhum início de biodegradação. Além disso, percebe-se que somente nos materiais desenvolvidos apresentam fungos ancorados na superfície e interior dos filmes, que um indicativo de biodegradação da matriz polímera de Ch e CMC. Além disso, observa-se na Figura 40F que alguns grânulos apresentam formas irregulares com aspecto enrugado sem a presença de fertilizantes em seu interior, enquanto outros grânulos apresentam formato esférico com o fertilizante ainda presente em seu interior. Desta forma, temos como hipótese para os materiais da Basacote® que um dos mecanismos de eficiência de liberação está relacionado ao número de camadas usadas para recobrimento dos grânulos de fertilizante (Figura 41). A primeira etapa de liberação é realizada pelas esperas com menor número de camadas e assim sucessivamente até atingir o período de três meses descrito pelo fabricante.

Figura 40. Fotografia dos materiais, Ch/CMC-ZeK/Ch (A), Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (B), Basacote® (C) e após ensaio de liberação em solo Ch/CMC-ZeK/Ch (D), Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch (E) e Basacote® (F).

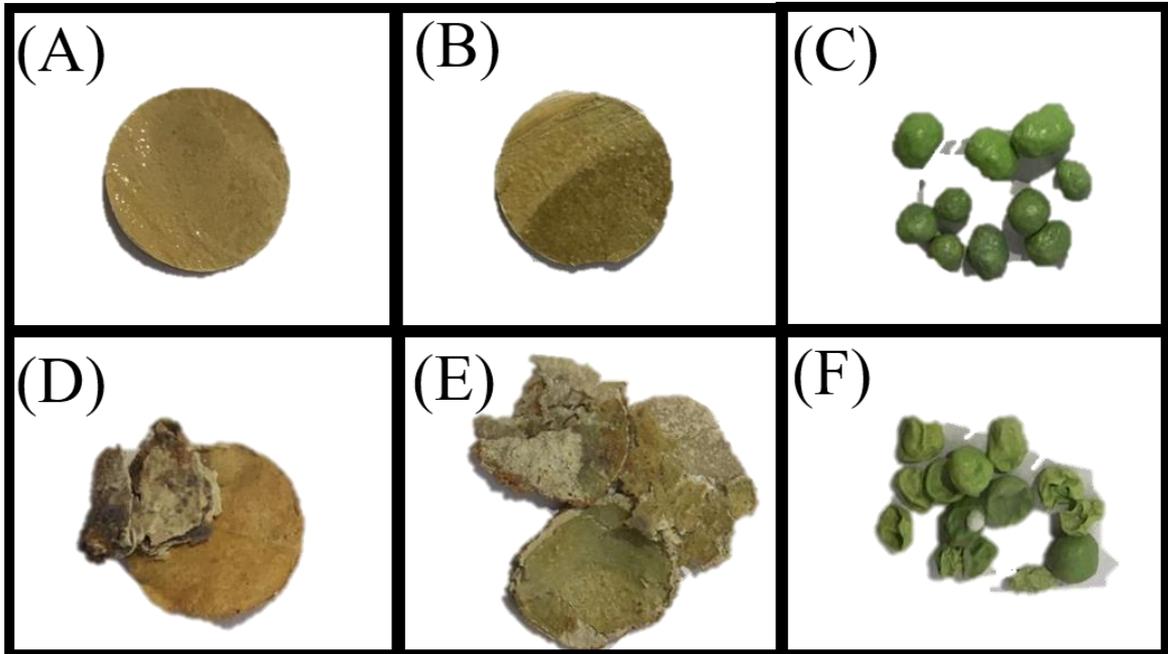
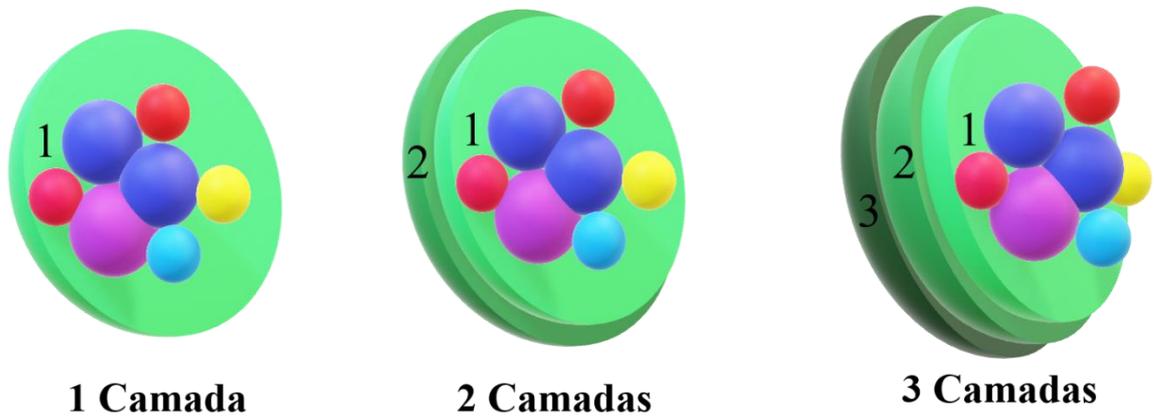


Figura 41. Composição de camadas do material Basacote®



4.4 Conclusão

Conclui-se que os ensaios de liberação em solo são fundamentais para determinação do perfil de liberação e avaliação do material como um EEFs. A TDR foi eficiente no monitoramento dos movimentos nos nutrientes em solo e o uso de extratores permitiram a quantificação dos nutrientes liberados ao longo do tempo.

Os materiais propostos apresentaram um desempenho satisfatório em relação a liberação de K^+ . Entretanto devido ausência de interações químicas/físicas com o NO_3^- o nutriente foi rapidamente liberado. Em relação aos micronutriente conclui-se que o controle de liberação para cada um deles está relacionado a solubilidade em solo.

Ao avaliar o teor liberado em água e solo, conclui-se que as taxa de liberação são mais acentuadas nos inícios dos ensaios, já em solo a taxa de liberação para o macro e micronutrientes apresentam um perfil linear.

Conclui-se que o material Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch e o Basacote® apresentaram teores de liberação semelhantes para macro e micronutrientes.

Considerações Finais

O material proposto foi de fácil preparo, necessitando de equipamentos de fácil acesso. Todos os reagentes utilizados atendem aos requisitos da química verde. Os parâmetros de obtenção dos filmes foram otimizados, determinou-se as condições ideais de adsorção, preparo de solução Ze/nutriente/polímeros, secagem dos filmes e prensagem. As caracterizações de cinética e isothermas de adsorção evidenciaram que ocorre a formação de monocamadas e que há interações química e físicas entre o mineral e os nutrientes. As caracterizações morfológicas evidenciaram a interação interfacial entre Ze/polímero e o mapeamento elementar mostrou que os nutrientes estão dispersos em todo o material. Os ensaios de liberação em água e em solo foram fundamentais para a avaliação dos materiais propostos. Os perfis de liberação são distintos em cada meio ao qual o material é submetido e o processo difusional de liberação ocorre por meio do modelo de intumescimento das cadeias poliméricas. Ao comparar o desempenho do material Ch/CMC-ZeMulti/CMC-ZeK/CMC-ZeMulti/Ch com o Basacote® evidencia-se o potencial do material desenvolvido em relação a eficiência de liberação e biodegradação. Concluímos que a hipótese inicial deste trabalho foi confirmada, uma vez que foi possível a obtenção de um novo EEFs sustentável baseado em Ze, macro e micronutrientes, CMC e Ch.

Perspectivas Futuras

Este é o primeiro trabalho no grupo de pesquisa que utiliza zeólitas como constituinte de EEFs. Desta forma, ele contribuiu para a formação de uma nova linha de pesquisa no laboratório, possibilitando a geração de novos estudos. Adicionalmente, também foi a primeira vez em que um extrator foi acoplado ao ensaio de liberação em solo. Os trabalhos já em andamento no grupo de pesquisa irão utilizar da mesma ferramenta para quantificar os nutrientes liberados. Ainda pode-se destacar alguns tópicos de investigações e estudos futuros referentes a este trabalho:

- Avaliar a biodegradação dos materiais a partir do método respirométrico de Bartha;
- Estudar o processo de adsorção em zeólitas com diferentes tamanhos de partículas;
- Estudar a influência do pH em relação a zeólita no processo de adsorção e liberação;
- Estudar a influência de meios bi e trivalentes no processo de liberação;
- Estudar a interação de zeólitas com outros biopolímeros.

Referências

AKINREMI, O. O.; CHO, C. M. Phosphate Transport in Calcium-Saturated Systems: II. Experimental Results in a Model System. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 5, p. 1282, 1991.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizantes** Disponível em:

<http://www.anda.org.br/estatistica/Principais_Indicadores_2017.pdf>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2018, 2017.

AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, 10 maio 2014.

BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L. B. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

BAJPAI, J.; MISHRA, S.; BAJPAI, A. K. Dynamics of controlled release of potassium nitrate from a highly swelling binary polymeric blend of alginate and carboxymethyl cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 2, p. 961–972, 15 out. 2007.

BASF S. A. **Marcas Poligen: Informações Técnicas**. Disponível em: <<http://www.royalmarck.com.br/upl/produto/addbc05d31.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2020.

BERNARDI, A. et al. **Enhancing Nutrient Use Efficiency Using Zeolites Minerals-A Review**. [s.l: s.n.]. v. 06

BIZARI, D. R. et al. Soil solution distribution under subsurface drip fertigation determined using TDR technique. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 8(2), p. 139–146, 2014.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **DESCRIÇÕES ESTRUTURAIS CRISTALINAS DE ZEÓLITOS** *Quim. Nova*. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n1/29.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use**. *Journal of Chromatographic Science*. [s.l.] Oxford University Press, 1 abr. 1975. Disponível em: <<https://academic.oup.com/chromsci/article-lookup/doi/10.1093/chromsci/13.4.18A-c>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9º Ed. ed. [s.l: s.n.].

CARVALHO, C. V. M. et al. Zeólita Clinoptilolita: Estudo da sua interação com íon cálcio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello. **Multi-Science Journal**; v. 1, n. 1 (2015), 2015.

CASTALDI, P. et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 428–434, 15 ago. 2008.

CHEN, D. et al. **Prospects of improving efficiency of fertiliser nitrogen in Australian agriculture: A review of enhanced efficiency fertilisers** *Australian Journal of Soil Research*, 2008.

CHEN, J. et al. **Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 1 fev. 2018.

CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. Chapter 8 Recent Developments of Fertilizer Production and Use to Improve Nutrient Efficiency and Minimize Environmental Impacts. **Advances in Agronomy**, v. 102, p. 267–322, 1 jan. 2009.

CHUTE, J. H.; QUIRK, J. P. **Diffusion of potassium from mica-like clay minerals** [52] *Nature*, 1967.

DALTON, F. N. et al. Time-domain reflectometry: simultaneous measurement of soil water content and electrical conductivity with a single probe. **Science (New York, N.Y.)**, v. 224, n. 4652, p. 989–90, 1 jun. 1984.

DEAN, K. et al. Glycerol plasticised chitosan: A study of biodegradation via carbon dioxide evolution and nuclear magnetic resonance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 6, p. 1236–1246, jun. 2013.

DETRICK, J. H. **Process for producing improved sulfur-coated urea a slow release fertilizers** Google Patents, , 1997.

DIEROLF, T. S.; ARYA, L. M.; YOST, R. S. Water and Cation Movement in an Indonesian Ultisol. **Agronomy Journal**, v. 89, n. 4, p. 572, 1997.

DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. Fortification of micronutrients for efficient agronomic production: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 1, p. 7, 7 mar. 2016.

DING, P. et al. Mechanisms and kinetics of chelating reaction between novel chitosan derivatives and Zn(II). **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 58–64, 19 jul. 2007.

DOULA, M. K.; IOANNOU, A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, n. 2, p. 115–130, 4 mar. 2003.

DURÁN-GUERRERO, J. G. et al. Magnetic nanofibrous materials based on CMC/PVA polymeric blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 289–296, 15 nov. 2018.

EBRAHIMZADEH, S.; GHANBARZADEH, B.; HAMISHEHKAR, H. Physical properties of carboxymethyl cellulose based nano-biocomposites with Graphene nano-platelets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 16–23, 1 mar. 2016.

ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D.; JACOBS, L. W. The Movement of Micronutrients in Soils. In: NELSON, D. W.; ELRICK, D. E.; TANJI, K. K. (Eds.). . **Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems**. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1983. v. 11p. 109–122.

ERB, K.-H. et al. Industrialization, Fossil Fuels, and the Transformation of Land Use. **Journal of Industrial Ecology**, v. 12, n. 5–6, p. 686–703, 1 out. 2008.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 309–314, 15 dez. 2004.

ERIKSSON, H. Controlled release of preservatives using dealuminated zeolite Y. **Journal of**

Biochemical and Biophysical Methods, v. 70, n. 6, p. 1139–1144, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **How to Feed the World in 2050 Insights from an expert meeting at FAO**. Roma: [s.n.]. Disponível em:

<http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf>. Acesso em: 16 jan. 2019.

FRANÇA, D. et al. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 47–55, 15 set. 2018.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 jan. 1907.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1–14, 10 ago. 2006.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 44–49, 1 jan. 2011.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GIROTO, A.S.; GUIMARÃES, G. G. F.; RIBEIRO, C. A Novel, Simple Route to Produce Urea:Urea–Formaldehyde Composites for Controlled Release of Fertilizers. **J Polym Environ**, v. 26, p. 2448–2458, 2018.

GONZÁLEZ, M. E. et al. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 446–453, 1 fev. 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, v. 61, n. 404, p. 65–77, 5 fev. 1997.

ISHIGURO, M.; SONG, K.-C.; YUITA, K. Ion Transport in an Allophanic Andisol under the Influence of Variable Charge. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, n. 6, p. 1789, 1992.

JACOBS, D. F. Variation in Nutrient Release of Polymer-Coated Fertilizers. **USDA, Forest Service.**, v. Proc. RMRS, p. 113–118, 2005.

JAMNONGKAN, T.; KAEWPIROM, S. Potassium Release Kinetics and Water Retention of Controlled-Release Fertilizers Based on Chitosan Hydrogels. p. 413–421, 2010.

JASKŪNAS, A.; SUBAČIUS, B.; ŠLINKŠIENĖ, R. **Adsorption of potassium ions on natural zeolite: kinetic and equilibrium studies**chemija. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2015/2/69-78.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

- JIE, C. et al. Soil degradation: a global problem endangering sustainable development. **Journal of Geographical Sciences**, v. 12, n. 2, p. 243–252, 2002.
- JONES, S. B.; WRAITH, J. M.; OR, D. Time domain reflectometry measurement principles and applications. **Hydrological Processes**, v. 16, n. 1, p. 141–153, 1 jan. 2002.
- KABIRI, S. et al. Graphene Oxide: A New Carrier for Slow Release of Plant Micronutrients. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 49, p. 43325–43335, 13 dez. 2017.
- KAMTHAI, S.; MAGARAPHAN, R. Mechanical and barrier properties of spray dried carboxymethyl cellulose (CMC) film from bleached bagasse pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 753–761, 15 dez. 2017.
- KLEIJN, D. et al. On the relationship between farmland biodiversity and land-use intensity in Europe. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 276, n. 1658, p. 903–909, 7 mar. 2009.
- KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 2–3, p. 126–139, 5 ago. 2004.
- LAGERGREN; S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.
- LATEEF, A. et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, n. Supplement C, p. 174–183, 2016.
- LATIFAH, O.; AHMED, O. H.; MAJID, N. M. A. Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. **Geoderma**, v. 306, p. 152–159, 15 nov. 2017.
- LI, Y. et al. Removal of Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺ from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 203–211, 1 jan. 2019.
- LI, Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, n. 1–3, p. 181–188, 18 jul. 2003.
- LIANG, R. et al. Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 181–187, 10 jun. 2009.
- LIMOUSIN, G. et al. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement** Applied Geochemistry Elsevier Ltd, , 2007.
- LIN, C. C.; METTERS, A. T. **Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling** Advanced Drug Delivery Reviews, 30 nov. 2006.
- LIN, Z. et al. Effects of Nitrogen Fertilization and Genotype on Rice Grain Macronutrients and Micronutrients. **Rice Science**, v. 21, n. 4, p. 233–242, 1 jul. 2014.
- LIU, J. et al. Precise Seed-Mediated Growth and Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles Using a Green Chemistry Approach. **Langmuir**, v. 25, n. 12, p. 7116–7128, 16 jun. 2009.

- LIU, J. et al. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 528–537, 1 fev. 2019.
- LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 1–2, p. 59–64, 2000.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise Química Nova** scielo , , 2001.
- MALAVOLTA, E. (EURÍPEDES). **Manual de nutrição mineral de plantas**. [s.l.] Agronomica Ceres, 2006.
- MALLANTS, D. et al. Estimating solute transport in undisturbed soil columns using time-domain reflectometry. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 17, n. 2, p. 91–109, 1 dez. 1994.
- MANSOURI, N. et al. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite - as a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. Vol. 39, n. nr 1, 2013.
- MARCUS, Y. Ionic radii in aqueous solutions. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 8, p. 1475–1498, dez. 1988.
- MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, M. A. et al. Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 46–53, 20 jan. 2016.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova**, v. Maio 2001, p. 25–34, 2001.
- MCKAY, G.; HO, Y. S.; NG, J. C. Y. Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review. **Separation and Purification Methods**, v. 28, n. 1, p. 87–125, 23 jan. 1999.
- MESSA, L. L.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. **Polymer Testing**, 2019.
- MIHALY-COZMUTA, L. et al. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. **Journal of Environmental Management**, v. 137, p. 69–80, 1 maio 2014.
- MILANI, P. A. et al. Agricultural solid waste for sorption of metal ions, part II: competitive assessment in multielemental solution and lake water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 36, p. 35906–35914, 20 dez. 2018.
- NIE, H. et al. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 185–189, 19 nov. 2004.
- NOBORIO, K. Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry: A review. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 31, n. 3, p. 213–237, 2001.
- PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 169–172, 22 dez. 1989.

- PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 134–142, 5 set. 2016.
- PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 32–42, 1 jul. 2008.
- PRETTY, J.; TOULMIN, C.; WILLIAMS, S. Sustainable intensification in African agriculture. **International Journal of Agricultural Sustainability**, v. 9, n. 1, p. 5–24, 8 fev. 2011.
- QI, H. et al. Novel low-cost carboxymethyl cellulose microspheres with excellent fertilizer absorbency and release behavior for saline-alkali soil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 412–419, 15 jun. 2019a.
- QI, T. et al. A multielement compound fertilizer used polydopamine and sodium carboxymethyl starch matrices as coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 582–590, 1 mar. 2019b.
- RIBEIRO, C.; CARMO, M. Why nonconventional materials are answers for sustainable agriculture. **MRS Energy & Sustainability**, v. 6, 2019.
- RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, v. 5, n. 1, p. 37–42, 1987a.
- 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, n. 1, p. 23–36, 1987b.
- ROCHA, M. A. et al. Layered double hydroxide and sulindac coiled and scrolled nanoassemblies for storage and drug release. **RSC Advances**, v. 6, n. 20, p. 16419–16436, 2016.
- ROTA MINING CORPORATION. **What is clinoptilolite?** Disponível em: <<http://www.rotamining.com/clinoptilolite/>>. Acesso em: 29 jan. 2019.
- SAID, A. et al. Mechanochemical activation of phlogopite to directly produce slow-release potassium fertilizer. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 77–81, 1 dez. 2018.
- SANTOS, B. R. DOS et al. Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 20 ago. 2015.
- SCHUT, M. et al. Sustainable intensification of agricultural systems in the Central African Highlands: The need for institutional innovation. **Agricultural Systems**, v. 145, p. 165–176, 1 jun. 2016.
- SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review** *Advances in Colloid and Interface Science*, 17 fev. 2011.
- SFREDO, G. J.; CARRAO-PANIZZI, M. C. **Importancia da adubacao e da nutricao na qualidade da soja**. Londrina: [s.n.].
- SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1–

49, 1 jan. 2001.

SKRZYPCZAK, D. et al. Immobilization of biosorbent in hydrogel as a new environmentally friendly fertilizer for micronutrients delivery. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, 20 dez. 2019.

SMITH, D. W. Ionic hydration enthalpies. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 9, p. 540, set. 1977.

SOUZA, C. F. et al. IN SITU MONITORING OF A CONTROLLED RELEASE OF FERTILIZERS IN LETTUCE CROP. **Engenharia Agrícola**, v. 37, p. 656–664, 2017.

SOUZA, C. F.; OR, D.; MATSURA, E. E. A Variable-Volume TDR Probe for Measuring Water Content in Large Soil Volumes. v. c, p. 25–31, 1989.

SOUZA, C. F.; OR, D.; MATSURA, E. E. A Variable-Volume TDR Probe for Measuring Water Content in Large Soil Volumes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 68, p. 25, 2004.

SOUZA, J. R. **Estudo de nanocompósitos de pectina com nanopartículas de quitosana e carvacrol para aplicação em embalagens**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2017.

SPRYNSKYYY, M. Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1377–1383, 30 jan. 2009.

SYAFIUDDIN, A.; SALMIATI, S.; JONBI JONBI, M. A. F. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 59–70, 15 jul. 2018.

TABARI, M. Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on Mechanical Properties of Cold Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films. **Foods**, v. 6, n. 6, p. 41, 27 jun. 2017.

TIMILSENA, Y. P. et al. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, 1 abr. 2015.

TITTONELL, P. Ecological intensification of agriculture — sustainable by nature. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 8, p. 53–61, 1 out. 2014.

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, 1 jun. 1980.

TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. **International Fertilizer Industry Association (IFA)**, 2010.

TSINTSKALADZE, G. et al. Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. **Annals of Agrarian Science**, v. 14, n. 3, p. 163–168, 1 set. 2016.

UNITED NATIONS. World Population Prospects The 2017 Revision. **Disponível em: https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf. Acesso em: 19/02/2018.**, 2017.

VANCLOOSTER, M. et al. Determining local-scale solute transport parameters using time domain reflectometry (TDR). **Journal of Hydrology**, v. 148, n. 1–4, p. 93–107, 1 jul. 1993.

WARAICH, E. A.; AHMAD, R.; ASHRAF, M. Y. **Role of mineral nutrition in alleviation of drought stress in plants**AJCS. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.cropj.com/waraich_5_6_2011_764_777.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2019.

WEI, H. et al. Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1210–1218, 15 jul. 2019.

WINGENFELDER, U. et al. Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. 2005.

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

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 5 maio 2008b.

YAMAMOTO, C. F. et al. Slow release fertilizers based on urea/urea–formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, n. Supplement C, p. 390–397, 2016.

ZHONG, K. et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1367–1376, 2013.

ZIMMERMANN, N. E. R.; HARANCZYK, M. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 6, p. 3043–3048, 1 jun. 2016.