



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IRIS AMANDA ALVES SILVA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES DE
LIBERAÇÃO LENTA POR BIOPOLÍMERO DE QUITOSANA
MODIFICADO**

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MODIFIED CHITOSAN
BIOPOLYMER SLOW RELEASE FERTILIZERS**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IRIS AMANDA ALVES SILVA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES DE
LIBERAÇÃO LENTA POR BIOPOLÍMERO DE QUITOSANA
MODIFICADO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
da Universidade Federal de Sergipe, para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão
Coorientadora: Dr^a. Grazielle da Costa Cunha

***DEVELOPMENT AND APPLICATION OF MODIFIED CHITOSAN
BIOPOLYMER SLOW RELEASE FERTILIZERS***

*Master dissertation presented to the post
graduate Program in Chemistry of Federal
University of Sergipe, to obtain a MSc. in
Chemistry.*



RESUMO

O rápido crescimento populacional associado as altas perdas de ureia no sistema solo-planta-atmosfera, tornam necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para aumentar a produção de alimentos e melhorar a fertilidade do solo. Assim, este trabalho teve como objetivo produzir Fertilizantes de Liberação Lenta à base de ureia, empregando aguapé (biomassa), montmorilonita, substâncias húmicas e quitosana, utilizando água rica em Matéria Orgânica Natural (MON) como solvente. Os Fertilizantes foram avaliados por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os espectros demonstraram possíveis interações entre os componentes, indicando a possível formação dos materiais propostos. A análise elementar (CHN) dos Fertilizantes, FERT1 (ureia, aguapé, quitosana e água rica em MON) e FERT2 (ureia, aguapé, quitosana, montmorilonita e água rica em MON) demonstraram que os materiais possuem bons teores de nitrogênio, 20% e 49% respectivamente, para aplicação em solo. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu visualizar que o FERT1 e FERT2 possuem formato esférico e superfícies com cavidades, as quais podem ser utilizadas para liberação de nitrogênio, quando associada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) observou-se que a superfície do FERT1 é composta por KCl, podendo ser considerado um Fertilizante binário, por possuir nitrogênio e potássio em sua composição. Os ensaios de intumescimento demonstraram que o FERT1 possui grau de expansão de aproximadamente 200% na faixa de pH analisada (5,5-7,5) e o reticulante aguapé, utilizado na síntese, mostrou-se eficiente, conferindo ao material uma menor capacidade de permeabilidade de água, quando comparado as esferas de ureia, quitosana e Substâncias Húmicas (UQSH), produzidas sem o reticulante. Uma curva de calibração foi construída utilizando espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 421 nm, para quantificação de ureia, obtendo-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9997, ratificando que o método proposto é eficiente para determinação do referido analito. Os testes de lixiviação demonstraram que o FERT1 e FERT2 lixiviam uma concentração muito pequena de amônio (0,82 e 3,5 mg L⁻¹, respectivamente) em relação a concentração de amônio lixiviada pela ureia (43,1 mg L⁻¹) e não foi observada lixiviação de nitrato para o FERT1 e FERT2, enquanto a ureia apresentou uma lixiviação de 13,1 mg L⁻¹ de nitrato em 2 horas de experimento. Nos ensaios de liberação em água o FERT1 apresentou liberação máxima com 30 dias, diferentemente da ureia que atingiu o máximo em apenas 2 dias. Ademais, o FERT1 apesar de ter um menor teor de nitrogênio em relação ao FERT2, apresentou melhores características e resultados para redução das perdas de nitrogênio e minimização dos impactos ambientais.

Palavras-chave: Substâncias Húmicas; Ureia; Aguapé; Matéria Orgânica Natural.

ABSTRACT

The rapid population growth associated with high losses of urea in the soil-plant-atmosphere system, makes it necessary to develop new technologies to increase food production and improve soil fertility. Thus, this work aimed to produce urea-based Slow Release fertilizers, using water hyacinth (biomass), montmorillonite, humic substances and chitosan, using water rich in Natural Organic Matter (MON) as a solvent. The fertilizers were evaluated by absorption spectroscopy in the infrared with Fourier transform (FTIR) and the spectra demonstrated possible interactions between the components, indicating the possible formation of the proposed materials. Elemental analysis (CHN) of fertilizers, FERT1 (urea, water hyacinth, chitosan and water rich in MON) and FERT2 (urea, water hyacinth, chitosan, montmorillonite and water rich in MON) showed that the materials have good nitrogen content, 20% and 49% respectively, for application on soil. Scanning electron microscopy (SEM) showed that FERT1 and FERT2 have a spherical shape and surfaces with cavities, which can be used for nitrogen release, when associated with energy dispersion spectroscopy (SEM-EDS), it was observed that the surface of the FERT1 is composed of KCl, which can be considered a binary fertilizer, as it contains nitrogen and potassium in its composition. The swelling tests demonstrated that the FERT1 has a degree of expansion of approximately 200% in the pH range analyzed (5.5-7.5) and the water hyacinth reticulant, used in the synthesis, proved to be efficient, giving the material a lower capacity of water permeability, when compared to the spheres of urea, chitosan and humic substances (UQSH), produced without the crosslinker. A calibration curve was constructed using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 421 nm, for quantification of urea, obtaining a determination coefficient (R^2) of 0.9999, confirming that the proposed method is efficient for determining said analyte. The leaching tests showed that FERT1 and FERT2 leached a very small concentration of ammonium (0.82 and 3.5 mg L⁻¹, respectively) in relation to the ammonium concentration leached by urea (43.1 mg L⁻¹) and no nitrate leaching was observed for FERT1 and FERT2, while urea leached 13.1 mg L⁻¹ of nitrate in 2 hours of experiment. In the water release tests, the FERT1 showed a maximum release after 30 days, unlike the urea that reached its maximum in just 2 days. Furthermore, FERT1 despite having a lower nitrogen content compared to FERT2, presented better characteristics and results for reducing nitrogen losses and minimizing environmental impacts.

Keywords: Humic Substances; Urea; Water hyacinth; Natural Organic Matter.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Ciclo do nitrogênio	4
1.2 Ureia	8
1.3 Fertilizantes de Liberação Lenta	9
1.4 Substâncias Húmicas.....	14
1.5 Montmorilonita	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 MATERIAIS E METÓDOS	19
3.1 Reagentes.....	19
3.2 Coleta e pré-tratamento da Aguapé	19
3.3 Preparo do Fertilizante (FERT1)	19
3.4 Preparo do Fertilizante 2 (FERT2) por nova metodologia.....	23
3.5 Caracterização química.....	24
3.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	24
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	24
3.5.3 Análise elementar	24
3.6 Grau de intumescimento	25
3.7 Análise de ureia	26
3.8 Ensaio de liberação em água	26
3.9 Testes de Lixiviação.....	27
3.10 Determinações de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-).....	29
3.10.1 Preparo dos reagentes para determinação de amônio e nitrato utilizando o método Kjeldahl	30
3.10.2 Processo de destilação	31
3.11 Caracterização do solo.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Análise Elementar	33

4.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
4.3 Microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS)	41
4.4 Grau de intumescimento	46
4.5 Análise da ureia	50
4.6 Teste de lixiviação.....	53
4.7 Ensaios de liberação em água	55
5 CONCLUSÕES	58
6 REFERÊNCIAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das reações e processos do ciclo do nitrogênio	5
Figura 2: Estrutura molecular da ureia.	8
Figura 3: Esquema de liberação do Fertilizante de Liberação Lenta.	11
Figura 4: Representação esquemática da estrutura polimérica da quitosana.	12
Figura 5: Mecanismo de liberação catastrófica de um Fertilizante.	13
Figura 6: Aguapé (<i>Eichhornia crassipes</i>).	14
Figura 7: Estrutura da montmorilonita	16
Figura 8: Representação esquemática detalhada da produção do FERT1.....	21
Figura 9: Representação ilustrativa da composição das camadas e do núcleo das esferas do FERT1 em relação à massa de aguapé.	22
Figura 10: Esquema da metodologia de preparo do FERT2.....	23
Figura 11: Esquema do procedimento experimental dos ensaios de intumescimento.	25
Figura 12: Unidades experimentais utilizadas para realização dos experimentos de lixiviação.	28
Figura 13: Coluna de PVC, gaze, tela e sistema de drenagem.	29
Figura 14: Destilador de nitrogênio Tecnal (TE-0364).	30
Figura 15: Espectro de absorção na região do infravermelho da ureia em KBr.	37
Figura 16: Espectro de absorção na região do infravermelho da aguapé in natura em KBr.	38
Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana em KBr.	39
Figura 18: Espectro de absorção na região do infravermelho da montmorilonita em KBr.	40
Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho do FERT1 e FERT2 em KBr.	41
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do FERT1. a) Magnificação de 30x; b) Magnificação de 2000x.	42
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do FERT2. a) Magnificação de 50x; b) Magnificação de 800x.	43
Figura 22: Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do FERT1.	44
Figura 23: Histograma com curva de distribuição dos diâmetros de 10 amostras dos Fertilizantes. a) FERT1 e b) FERT2.	46
Figura 24: Disponibilidade dos nutrientes de acordo com o pH.	47
Figura 25: a) Tempo versus grau de intumescimento e pH; b) pH versus grau de intumescimento para o FERT1 e as esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) em água destilada, pH 5,5; 6,5 e 7,5. Condições: 0,2 g de cada material; 100 mL água destilada.	48

Figura 26: a) Tempo versus grau de intumescimento; b) pH versus grau de intumescimento para Fertilizante (FERT1) e esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) em ácido cítrico, pH 5,5, 6,5, 7,5. Condições: 0,2 g da amostra; 100 mL de ácido cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C	50
Figura 27: Reação colorimétrica entre ureia e 4- (dimetilamino)benzaldeído [109].....	51
Figura 28: Espectro eletrônico no visível do composto formado entre a ureia e 4- (dimetilamino)benzaldeído, no intervalo de 390-480 nm em solução de ureia ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	51
Figura 29: Curva analítica obtida da determinação de ureia em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 421 nm.	52
Figura 30: Porcentagem de liberação do FERT1 e da Ureia em água destilada. Condições: 0,2g do material; 200 mL de água destilada a 25°C	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais produzidos neste trabalho com suas respectivas siglas e componentes.	22
Tabela 2: Caracterização físico-química do solo.	32
Tabela 3: Composição elementar e razões molares das esferas de ureia quitosana (UQ), Fertilizante (FERT1), ureia-quitosana-substâncias húmicas (UQSH), quitosana-água rica em Matéria Orgânica Natural (QMON), Fertilizante2 (FERT2) e ureia.	33
Tabela 4: Distribuição de diâmetro e seu desvio padrão, do FERT2 e das camadas do FERT1 realizadas em 10 amostras de cada camada.	45
Tabela 5: Concentrações de amônio, nitrato e nitrogênio total, obtidos a partir do lixiviado de um Argissolo do campus rural da Universidade Federal de Sergipe, FERT1ilizado com doses de ureia, FERT1 E FERT2, equivalente a 200 kg h ⁻¹ . Condições: 0,25g de ureia, 0,56g do FERT1, 0,23g do FERT2; 1,4 kg de solo; 400 mL de água; Tempo: 2h.	53

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pelas bênçãos e por ter me concedido saúde, força e iluminado meu caminho para concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus Pais, Raimundo e Jeovane, pelo amor, carinho, educação, incentivo e apoio incondicional a minha caminhada estudantil. Sem os esforços e sacrifícios de vocês, certamente, eu não teria conseguido chegar até aqui. Vocês são os meus maiores incentivos, inspiração e razão pela qual continuo lutando para um dia poder retribuir tudo que já fizeram por mim.

À minha orientadora, Luciane, pelo apoio, orientação, disponibilidade, ensinamentos, generosidade e por ser uma pessoa, professora, orientadora e pesquisadora incrível que não mede esforços para ajudar seus alunos em todas as esferas possíveis. Obrigada linda por tudo!

À minha coorientadora Grazielle, por acreditar no meu potencial, pelos ensinamentos, paciência, por toda ajuda no desenvolvimento desse trabalho e por ter me dado o sim inicial para fazer parte do LEMON.

À minha amiga Fernanda, pela amizade, conversas, companheirismo e prestatividade.

Ao meu amigo Jonathan pelo carinho, amizade, cuidado, leveza, atenção, prestatividade e por sempre estar ao meu lado me ouvindo, apoiando e incentivando em todos os momentos. Deus sabia, amigo, que sozinha eu não daria conta! Ele sabia que eu precisaria de você e te enviou para ser meu sustentáculo durante as minhas batalhas. Obrigada por existir e fazer parte da minha vida!

À minha equipe do LEMON, Douglas, Gleycy, Jôse, Rafaela, Alessandra, Ana, Jany, Joselaine e Thalles pela amizade, cafés, risadas, ensinamentos e ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

À Osmir por toda ajuda no desenvolvimento e realização dos experimentos finais desse trabalho e pelo companheirismo durante o estágio em Porto Alegre.

À Jany pela atenção e por ter me concedido abrigo durante os dias de trabalho na Embrapa de São Carlos.

À Daiane por toda ajuda, amizade, energia positiva e companheirismo durante esses anos de LEMON.

À Ricardo Bortolletto, pela atenção, disponibilidade, prestatividade e ajuda no desenvolvimento dos Fertilizantes na EMBRAPA de São Carlos-SP.

À Jôse pela amizade, cafés e ajuda no experimento e preparação dos últimos materiais desse trabalho.

À Rhayza pela disponibilidade e ajuda na preparação de todos os esquemas e estruturas desse trabalho.

À CAPES pelo financiamento do projeto e bolsa de estudo.

Enfim, a todos que fizeram parte dessa jornada. Muito Obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF- Ácidos Fúlvicos

AH- Ácidos Húmicos

CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente

CTC- Capacidade de Troca Catiônica

FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

FERT1- Fertilizante 1

FERT2- Fertilizante 2

FLL – Fertilizante de Liberação Lenta

FLC – Fertilizante de Liberação Controlada

FTIR- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

FBN- Fixação Biológica de Nitrogênio

GP- Growmate Plant

HM- Humina

IFA- *Internacional Fertilizer Industry Association*

MON – Matéria Orgânica Natural

MEV-EDS- Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia

MMT- Montmorilonita

NK – Nitrogênio e Potássio

OMS- Organização Mundial da Saúde

QMON- Quitosana em água rica em Matéria Orgânica Natural

SH – Substâncias Húmicas

SHE- Substâncias Húmicas Extraíveis

UQ- Ureia e Quitosana

UQSH- Ureia, Quitosana e Substâncias Húmicas

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aumentou de forma expressiva a demanda por alimentos, exigindo que a produção agrícola fosse maximizada para suprir as necessidades alimentícias da população. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) [1], em 2050 a população mundial atingirá 9,1 bilhões de habitantes e a produção de alimentos deverá aumentar em 70% para atender à demanda [1].

Diante disso, o setor agrícola desempenhará um papel importante na redução e prevenção da fome, ligando o crescimento populacional à busca de estratégias para melhorar a Fertilidade do solo e aumentar a produção de alimentos [2].

A melhoria da Fertilidade do solo requer o uso de Fertilizantes, que desempenham um papel fundamental no aumento da produtividade agrícola. Segundo dados da FAO, cada tonelada de Fertilizante aplicado em um hectare, de acordo com princípios que permitam sua máxima eficiência, equivale à produção de quatro novos hectares sem adubação [3].

Dentre os tipos de Fertilizantes empregados, destacam-se os nitrogenados. A ureia é o Fertilizante nitrogenado mais utilizado por conta do seu baixo custo de produção, alto teor de nitrogênio e fácil aplicação [4]. No entanto, suas altas perdas, que estão associadas principalmente à volatilização da amônia e lixiviação do nitrato, tornam necessário o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que reduzam as perdas e minimizem os impactos ambientais [5].

Uma alternativa promissora é o desenvolvimento de Fertilizantes de Liberação Lenta (FLL), no qual a ureia é revestida por espécies que criam uma barreira física em torno de seus grânulos, controlando a liberação de nitrogênio de acordo com as necessidades da planta, resultando em um maior tempo de liberação dos nutrientes quando comparado à ureia convencional [6].

Os FLL são obtidos encapsulando os grânulos com materiais inorgânicos ou orgânicos, hidrofóbicos e em alguns casos biodegradáveis,

sendo uma maneira eficaz de fornecer nutrientes as plantas de forma controlada. No entanto, os primeiros Fertilizantes de liberação lenta eram preparados a partir de matrizes poliméricas sintéticas e não biodegradáveis [7].

Estes materiais causam poluição ambiental por conta dos resíduos poliméricos não degradados no solo. Em função disso, pesquisas baseadas em FLL revestidos por polímeros biodegradáveis, aumentaram nos últimos anos [8].

A quitosana tem sido muito promissora quando utilizada como matriz de revestimento, devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, sustentabilidade, baixo custo [9] e possibilidade de interagir eletrostaticamente com materiais aniônicos, como as substâncias húmicas [10].

As substâncias húmicas são formadas através de transformações químicas e biológicas da matéria vegetal e animal e do metabolismo microbiano, e representam o principal reservatório de carbono orgânico do solo [11]. Elas desempenham um papel vital no crescimento das plantas e adsorção de nutrientes no solo [12]. Os seus sítios ativos de ligação e natureza altamente reativa, influenciam na ligação de compostos orgânicos [13], podendo ser utilizada para controlar a dissolução da ureia e sua disponibilidade no solo [14].

Um número crescente de experiências de campo vem demonstrando os benefícios do uso das substâncias húmicas na agricultura. Os resultados demonstram que estas substâncias aumentam a absorção de nutrientes, melhoram a estrutura do solo, produtividade e qualidade de diversos cultivos [14].

Bezuglova *et al.* 2017 [15], estudaram o efeito da inserção de substâncias húmicas no cultivo de trigo e observaram um aumento significativo de rendimento na produção desse cereal. Selim e Mosa (2012) [16] utilizaram substâncias húmicas na produção de brócolis e obtiveram um melhor rendimento e absorção de nutrientes do solo.

As substâncias húmicas constituem cerca de 70% da matéria orgânica do solo (MOS) [17]. A matéria orgânica é essencial para a Fertilidade do solo, estabilidade estrutural e armazenamento global de carbono [18]. Assim, a

inserção de matéria orgânica natural na síntese de Fertilizantes pode potencializar os níveis de produtividade.

Neste trabalho, foi utilizada água com elevado teor de Matéria Orgânica Natural (MON) para produção do Fertilizante de liberação lenta, em substituição aos solventes tradicionais utilizados na literatura (ácido clorídrico, etanol) visando melhorar a produtividade do Fertilizante, conferir ao produto um menor custo e minimizar os impactos ambientais.

Além do uso da quitosana e substâncias húmicas, estudos evidenciam que a planta aguapé (*Eichhornia Crassipes*) pode ser utilizada para produção de adubos na agricultura [19] e também para reticular a quitosana, resultando em um biopolímero com maior caráter hidrofóbico, uma vez que confere ao polímero uma maior quantidade de ligações cruzadas, diminuindo a permeabilidade de água no revestimento, evitando que os nutrientes contidos no mesmo sejam rapidamente liberados no sistema solo-planta.

A aguapé é uma planta aquática invasiva, originária do Brasil, considerada uma das plantas mais reprodutivas do mundo, dobrando de tamanho em apenas 6 (seis) dias [20]. Desta forma, o controle da aguapé é absolutamente necessário [21]. Dentre as diversas metodologias existentes para controlar e/ou eliminar a presença da aguapé, destacam-se os métodos químicos, biológicos e de remoção física [22].

Contudo, cada um destes métodos apresenta suas limitações e são caros, surgindo assim à necessidade de desenvolver um método economicamente viável e sustentável que além de prover a retirada dessas plantas, desenvolva formas de utiliza-la na cadeia produtiva, gerando assim um valor agregado. No entanto, na literatura não existem trabalhos que relatem a utilização da aguapé como agente reticulante e fornecedor de nutrientes para a obtenção de Fertilizantes de Liberação Lenta nitrogenados, sendo o presente trabalho inédito na literatura.

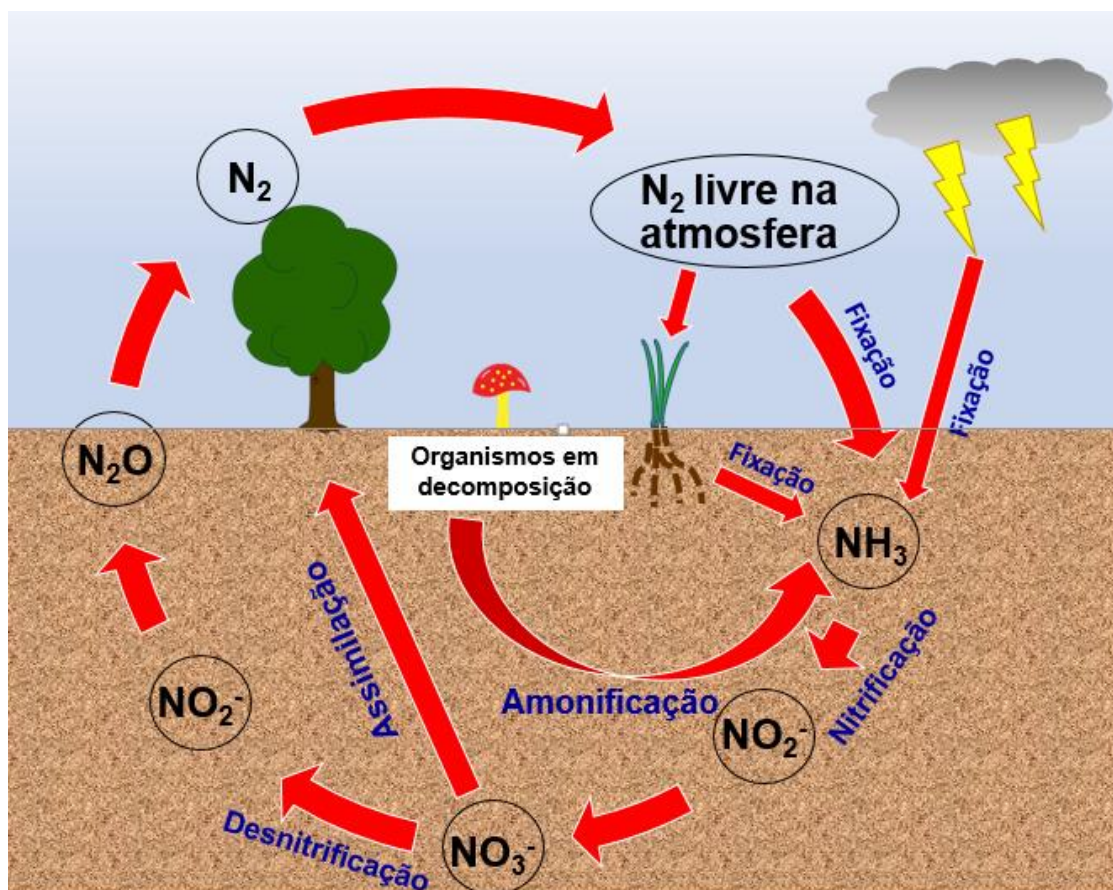
1.1 Ciclo do nitrogênio

O nitrogênio (N) é um elemento chave para a produtividade de todos os ecossistemas, por ser um dos nutrientes limitantes no solo e um dos mais requeridos por plantas cultivadas para elevar a produtividade [23].

O Nitrogênio é constituinte dos aminoácidos proteicos e ácidos nucleicos (DNA, RNA), apresenta grande versatilidade nas reações de oxirredução e na natureza está presente em vários estados de oxidação, desde formas reduzidas (NH_4^+) até oxidadas (NO_3^-), conferindo-lhe especial importância nos ciclos biogeoquímicos e no metabolismo das plantas [24].

O ciclo do nitrogênio é um dos mais importantes e complexos ciclos globais, sendo controlado por fatores físicos, químicos e biológicos. Este baseia-se num processo de troca de nitrogênio entre a atmosfera, matéria orgânica e compostos inorgânicos [25]. Ao longo dele, o nitrogênio sofre uma série de transformações em sua estrutura química em cada uma das etapas, servindo como base para outras reações e tornando-se disponível para outros microrganismos e processos, Figura 1 [26].

Figura 1: Esquema das reações e processos do ciclo do nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

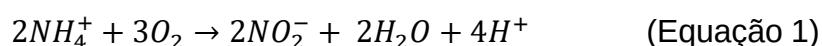
O nitrogênio molecular (N_2) compõe cerca de 78% da atmosfera, sendo o grande reservatório de N do planeta, no entanto, na forma de gás ele não pode ser utilizado pela maioria dos microrganismos e plantas, sendo necessário passar por um processo de fixação biológica [27].

A fixação biológica de N_2 (FBN) consiste na conversão do N_2 a amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+) realizada por microrganismos que contêm a enzima nitrogenase, conhecidos como fixadores de N_2 [28]. Este processo também pode ocorrer por meio de reação provocada por descargas elétricas (fixação atmosférica do nitrogênio) e por atividades antrópicas (fixação industrial de nitrogênio) [25].

A conversão do nitrogênio orgânico para o N mineral também pode ser realizada através da mineralização da matéria orgânica, resultando na produção de NH_3 (amonificação) [29]. A depender das condições climáticas

[30], da umidade do solo [31] da temperatura [32] e do valor de pH [33], a amônia pode ser facilmente perdida por volatilização [34].

A amônia (NH_3), quando entra em contato com as moléculas de água do solo, ioniza-se e produz o íon amônio (NH_4^+) que pode ser convertido a nitrito e nitrato através do processo de nitrificação [35]. A nitrificação é uma sequência do processo de mineralização, onde ocorre a oxidação do N amoniacal a nitrato, realizada por bactérias quimioautotróficas no solo [36]. Ela ocorre em duas etapas, na primeira o NH_4^+ é convertido em NO_2^- por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, (Equação 1) [36]:



Na segunda etapa, o NO_2^- é oxidado a nitrato, através de bactérias do gênero *Nitrobacter* (Equação 2) [36]:



O ânion nitrato (NO_3^-) tem baixa interação química com os minerais do solo, por conta da predominância de cargas negativas no mesmo, fazendo com que este esteja sujeito a lixiviação para as camadas mais profundas, podendo atingir águas superficiais ou lençóis freáticos devido a sua alta solubilidade, podendo torna-se um contaminante ambiental, causando danos à saúde dos seres humanos [37].

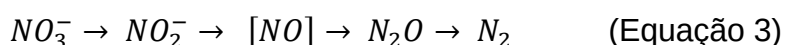
O nitrato em concentrações elevadas pode causar efeitos adversos à saúde como indução a metaemoglobinemia e formação de nitrosaminas carcinogênicas [38]. A metaemoglobinemia, também conhecida como síndrome do “bebê azul”, é uma doença provocada pela ligação do nitrato a molécula de hemoglobina, impedindo o transporte de oxigênio para as células do organismo [39]. As nitrosaminas são formadas como produto da reação entre o nitrato ingerido ou formado pela redução bacteriana do NO_3^- e aminas ou amidas presentes nos alimentos e estão associadas ao aparecimento de tumores cancerígenos em animais e humanos [38, 40].

Além dos danos à saúde, elevadas concentrações de nitrato podem causar sérias consequências aos ecossistemas aquáticos, provocando o

fenômeno da eutrofização. Segundo Smith & Schindler (2009) [41], a eutrofização refere-se à excessiva produção primária de algas e plantas aquáticas provocada pela elevação do suprimento de nutrientes. Em sistemas agrícolas, a utilização inadequada de adubos orgânicos e minerais pode provocar o excesso de nutrientes nos solos, que podem atingir cursos d'água, devido a processos como lixiviação e escoamento superficial [42].

A Organização Mundial de Saúde (OMS) [43] recomenda que na água potável a concentração de nitrato não exceda 50 mg L^{-1} e este limite vem sendo adotado por muito países, no entanto é necessário o desenvolvimento de políticas públicas para fiscalização e cumprimento desta legislação [44]. Entretanto, no Brasil o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que a concentração de nitrato na água para consumo humano não ultrapasse 10 mg L^{-1} [45].

O nitrato pode ser transformado em gases por meio de desnitrificação. A desnitrificação ocorre quando o nitrato é reduzido, por meio da ação de bactérias anaeróbicas, a óxido nitroso ou N_2 , ambos gases que se perdem para a atmosfera [46]. O processo ocorre em quatro etapas, com reduções sucessivas do N (Equação 3) [47]:



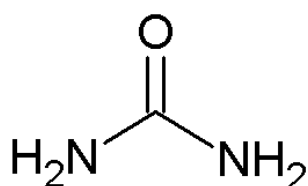
Em uma das etapas desse processo ocorre a formação do óxido nitroso (N_2O), um dos principais gases causadores do aquecimento global, chegando a ser cerca de 300 vezes mais potente do que o CO_2 [48], causando efeitos adversos à atmosfera e ecossistemas.

A desnitrificação é o principal processo biológico pelo qual o N reativo retorna a atmosfera na forma de N_2 , fechando o ciclo do nitrogênio [49]. Assim, o ciclo do nitrogênio representa um importante ciclo para a vida terrestre, no entanto é necessário o desenvolvimento de tecnologias eficientes para manutenção do nitrogênio em formas mais estáveis, visando a minimização de suas perdas no sistema solo-planta-atmosfera, redução dos impactos ambientais e danos à saúde dos seres humanos.

1.2 Ureia

A ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), Figura 2, é a fonte de nitrogênio mais utilizada na agricultura mundial [50]. Segundo dados da *Internacional Fertilizer Industry Association* (IFA) cerca de 7,7 milhões de toneladas de ureia foram utilizadas no mundo em 2017. Desse total, o Brasil foi responsável pelo consumo de 5,5 mil de toneladas, o que representa cerca de 7% de toda a ureia consumida mundialmente [51].

Figura 2: Estrutura molecular da ureia.



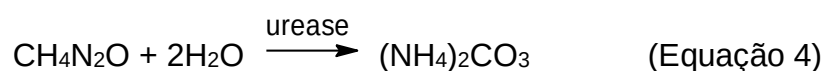
Fonte: Autoria própria.

A ureia é um composto orgânico cristalino, incolor, com baixa estabilidade térmica, alta solubilidade, alto teor de nitrogênio (43-46%) e baixa massa molecular, que a fazem migrar facilmente para os sistemas aquáticos e aéreos através de lixiviação do NO_3^- e volatilização na forma de NH_3 [52].

Apesar do seu grande uso como Fertilizante, sua aplicação no solo aumentam as preocupações ambientais em virtude da formação de poluentes gasosos (NH_3 , CO_2 , N_2O , NO) ou iônicos (NO_2^- , NO_3^-) a partir da hidrólise da ureia, nitrificação, desnitrificação e lixiviação do nitrato (NO_3^-) [53, 54].

Por ser uma molécula orgânica neutra, a ureia não é facilmente fixada pelas partículas do solo [55]. Estima-se que apenas 30% a 50% do nitrogênio aplicado é absorvida pelas plantas e o restante é perdido no sistema solo-planta, causando sérias consequências ambientais [56].

Quando aplicada ao solo, a ureia sofre uma série de transformações biológicas, químicas e físicas para produzir o nitrogênio necessário para a planta [57]. Após a aplicação no solo, ela é hidrolisada pela enzima urease, resultando na formação de carbonato de amônio [58]:



Este decompõe-se rapidamente, originando amônio (NH_4^+), bicarbonato (HCO_3^-) e hidroxila (OH^-), causando elevação do pH ao redor dos grânulos do Fertilizante [59]:



Assim, parte do amônio formado converte-se em NH_3 que pode ser perdido na atmosfera por volatilização [60]. A quantidade de N volatilizada após a aplicação da ureia ao solo é variável e depende de vários fatores, incluindo a fonte e dose de nitrogênio empregada, condições climáticas e atributos relacionados ao solo [61]. Esse fenômeno pode provocar perdas pequenas (1 a 15 %) [62], ou atingir valores maiores que 50 % do N aplicado [63].

A lixiviação é outro processo que também contribui para as perdas de ureia no sistema solo-planta. Segundo Li *et al.*, 2004 [64], as perdas por lixiviação de nitrato contribuem muito para a poluição e eutrofização de lagos e reservatórios. As várias desvantagens ambientais e econômicas associadas ao seu uso tornaram-se, portanto, foco de preocupação mundial [65].

Diante disso, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias e estratégias que diminuam as perdas de nitrogênio e aumentem a eficiência do seu uso na agricultura, visando reduzir os prejuízos econômicos e impactos ambientais.

1.3 Fertilizantes de Liberação Lenta

Os Fertilizantes são substâncias capazes de acrescentar nutrientes ao solo, aumentando a produtividade agrícola ou vegetal, constituindo-se em um recurso básico e importante para a produção das culturas. No entanto, o manejo adequado dos nutrientes fornecidos por eles é um ponto chave para o uso eficiente do suprimento disponível e proteção ambiental [66].

Desta forma, os FLL são formulações projetadas para liberar nutrientes de maneira controlada e retardada em sincronia com as necessidades nutricionais das plantas, proporcionando maior eficiência na utilização dos nutrientes, melhores rendimentos e menores impactos ambientais [67].

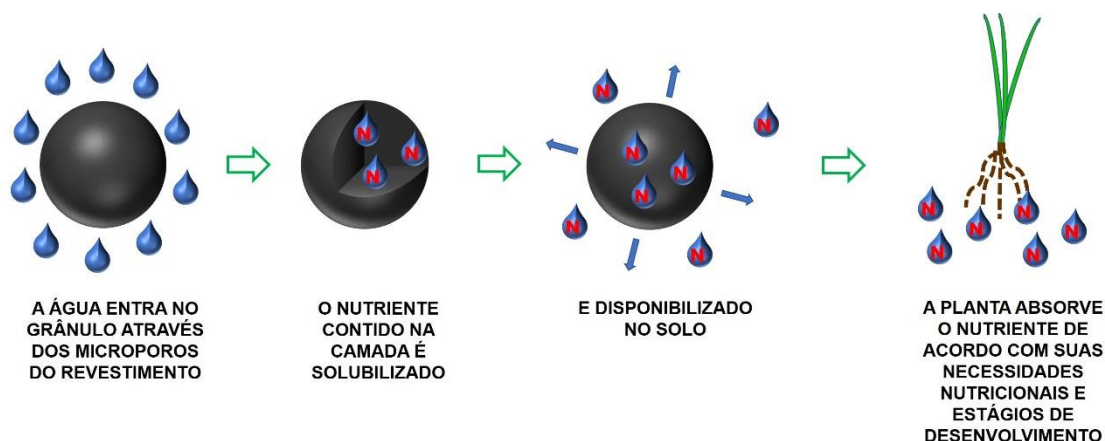
Além disso, geram economia na quantidade de Fertilizante por conta da menor frequência de aplicações, redução de perdas do nutriente por lixiviação, desnitrificação e volatilização, e eliminação dos danos causados a sementes e raízes devido as altas concentrações de sais [68].

Eles também melhoram a qualidade do solo, as propriedades de manejo e as taxas de germinação, bem como reduzem a poluição ambiental por nitrato, atribuindo valor ecológico a agricultura, devido a menor contaminação de águas subterrâneas e superficiais [69].

Os termos FLL e Fertilizantes de Liberação Controlada (FLC) são geralmente considerados semelhantes. No entanto, segundo Trenkel (2010) [4], o termo Fertilizante de liberação controlada (FLC) é usado quando o controle do padrão e velocidade de liberação do nutriente for conhecido e controlado, enquanto nos FLL, o padrão de liberação dos nutrientes é quase imprevisível e dependente do tipo de solo e das condições climáticas.

Os FLLs são produzidos através do encapsulamento ou recobrimento de um Fertilizante solúvel em água com um material insolúvel, semipermeável ou impermeável com microporos. Isto controla a entrada e saída de água e, portanto, a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro do núcleo, sincronizando a liberação de nutrientes de acordo com as necessidades nutricionais das plantas [70] (ver Figura 3). Entretanto, a liberação dos nutrientes pode variar conforme a temperatura e a umidade [71].

Figura 3: Esquema de liberação do Fertilizante de Liberação Lenta.



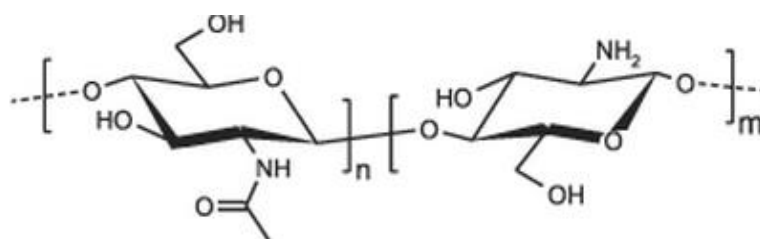
Fonte: Autoria própria.

Os Fertilizantes preparados fisicamente pelo revestimento dos grânulos com diversos materiais, são a principal categoria de FLL [72]. Muitos materiais têm sido relatados como revestimentos, como polissulfona [73], resinas [74] e outros polímeros sintéticos [75]. No entanto, após a liberação do Fertilizante, os materiais de revestimento remanescentes no solo são difíceis de degradar e podem se acumular ao longo do tempo causando um novo tipo de poluição. Assim, novos materiais de revestimentos biodegradáveis começaram a ser utilizados para retardar a liberação de nutrientes e aumentar a eficiência no uso de Fertilizantes.

Segundo Schneider *et al.*, 2016 [76], esses materiais apresentam múltiplas vantagens em relação aos polímeros sintéticos, devido à sua fonte ecologicamente correta, baixo custo, fácil disponibilidade e biodegradabilidade. Adicionalmente, deve-se ressaltar que o uso de materiais biodegradáveis, favorece a decomposição do revestimento pelos microrganismos do solo.

Dentre esses materiais destacam-se quitosana, amido, celulose, lignina, resíduos agrícolas e biocarvão [77]. A quitosana é um polissacarídeo derivado da desacetilação (parcial) da quitina, um dos principais constituintes do exoesqueleto de animais aquáticos e crustáceos, como o caranguejo e o camarão [78]. Por ser biodegradável, abundante e de baixo custo, ela tem sido amplamente utilizada em várias aplicações, inclusive na agricultura para produção de Fertilizantes de liberação lenta [79].

Figura 4: Representação esquemática da estrutura polimérica da quitosana.



Fonte: Demetegul *et al.* (2018) [78].

Araújo *et al.* 2017 [2], produziram um Fertilizante de liberação controlada utilizando turfa, ácidos húmicos, humina e ureia revestidos com quitosana e conseguiram liberar o nitrogênio de forma mais lenta que a ureia convencional. Dos Santos *et al.* 2015 [80], prepararam um Fertilizante de potássio revestido por microesferas de quitosana-montmorilonita e obtiveram boas taxas de liberação do nutriente.

Todavia, é difícil identificar o mecanismo de liberação dos FLL, uma vez que, ele depende de vários fatores, como a natureza do material de revestimento, o tipo de Fertilizante e as condições agronômicas empregadas [81].

Diferentes mecanismos são citados na literatura e estes ainda estão em desenvolvimento. Liu (2008) [82] e Shaviv (2005) [69] propuseram um mecanismo de liberação para Fertilizantes revestidos denominado de modelo de difusão em múltiplos estágios. De acordo com este modelo, após a aplicação do Fertilizante revestido, a água penetra no revestimento para condensar o núcleo do Fertilizante e na sequência ocorre a dissolução parcial dos nutrientes. À medida que a pressão osmótica acumula-se dentro do revestimento, o grânulo incha e ocorrem dois processos distintos [82, 69].

No primeiro, quando a pressão osmótica ultrapassa a resistência da membrana, o revestimento estoura e todo o núcleo é liberado espontaneamente, sendo esse processo denominado de “mecanismo de falha” ou “liberação catastrófica” (Figura 5).

Figura 5: Mecanismo de liberação catastrófica de um Fertilizante.



Fonte: Autoria própria.

No segundo, se a membrana suportar a pressão osmótica, o Fertilizante é liberado lentamente por difusão para a planta, denominado “mecanismo de difusão” (Figura 3) [82, 69]. O mecanismo de falha é geralmente observado em revestimentos frágeis (por exemplo, enxofre ou enxofre modificado), enquanto se espera que os revestimentos com polímero exibam o mecanismo de liberação por difusão (Potássio e Fósforo) ou fluxo de massa (Nitrogênio) a depender do nutriente contido no material [5].

Assim, os FLL apresentam-se como uma excelente opção para fornecer os nutrientes necessários ao crescimento das plantas de forma controlada e de acordo com suas necessidades nutricionais, evitando perdas e danos ambientais. No entanto, é necessário que o material de revestimento utilizado para obtenção deles, seja resistente e libere os nutrientes de forma adequada [83].

Para potencializar a capacidade de resistência do revestimento a pressão osmótica, pode ser realizada a inserção da aguapé na síntese do Fertilizante para atuar como reticulante, fortalecendo as ligações e aumentando o caráter hidrofóbico do polímero, evitando que os nutrientes sejam facilmente perdidos no sistema solo-planta [84].

Os reticuladores são substâncias que possuem grupos funcionais que podem ligar-se as cadeias poliméricas, tornando-as mais rígidas, por conta do aumento de ligações cruzadas. Eles também conferem ao polímero uma menor viscosidade, solubilidade e ponto de fusão, melhorando suas propriedades funcionais para aplicações em diversos segmentos [85].

Os reticulantes podem ser sintéticos (glutaraldeído, tripolifosfato) ou naturais (substâncias húmicas e biomassas). Os naturais se sobressaem aos sintéticos por não serem tóxicos, não causarem poluição ambiental e serem de baixo custo [86]. Além disso, reticuladores naturais provenientes de biomassas como a aguapé (Figura 6) podem também fornecer nutrientes as plantas. Prya *et al.* 2018 caracterizaram a aguapé e obtiveram um teor de nitrogênio de 5,4% e de 1,5% de fósforo [87].

Figura 6: Aguapé (*Eichhornia crassipes*).



Fonte: UNEP, 2013 [88].

Desta forma, a inserção de reticuladores, na síntese dos Fertilizantes de liberação lenta, confere à estrutura do polímero propriedades adicionais para evitar a perda dos nutrientes contidos no Fertilizante.

1.4 Substâncias Húmicas

Substâncias Húmicas (SH) são as principais constituintes da matéria orgânica natural (MON), sendo formadas a partir da degradação química e biológica de resíduos de plantas, animais e atividades microbianas [89]. Elas possuem abundância de grupos carbonílicos e fenólicos que contribuem para sua capacidade de complexação e troca iônica, além disso, apresentam

características hidrofílicas e hidrofóbicas e podem ligar-se às superfícies minerais do solo, ajudando no crescimento e desenvolvimento das plantas [90].

Segundo Lipczynska-Kochany (2018) [91], as substâncias húmicas desempenham um papel muito importante em vários processos ambientais e na vida terrestre, pois regulam os ciclos globais do carbono e nitrogênio, e o crescimento de plantas e microrganismos. Além disso, atuam como bioestimulantes na horticultura, promovendo a germinação das sementes, o crescimento e desenvolvimento de raízes e plantas, absorção de nutrientes e são o principal componente dos Fertilizantes orgânicos.

Considerando a solubilidade em meio aquoso, essas substâncias são classificadas usualmente em ácidos fúlvicos (AF), humina (HM) e ácidos húmicos (AH) [92]. O AH é solúvel em solução alcalina, o AF é solúvel em solução ácida e alcalina, enquanto a HM é insolúvel em todos os níveis de pH e é tratada como resíduo remanescente da Matéria Orgânica do Solo (MOS) [93]. As frações mais solúveis, AH e AF juntas, podem ser chamadas de substâncias húmicas extraíveis (SHE), sendo as frações mais importantes que compõem as substâncias húmicas [94].

Segundo Hedges *et al.*, 2000 [95], a estrutura das SH depende de sua origem e idade e, portanto, é difícil caracterizá-la no nível molecular. No entanto, muitas propriedades das SH são bem determinadas e algumas características, independentemente da sua origem, são semelhantes. Elas contêm grandes quantidades de radicais livres estáveis [96] que podem reagir com várias substâncias bióticas e abióticas. Além disso, se comportam como colóides [97] e são conhecidas pela habilidade de adsorção [98].

Devido à presença de vários grupos funcionais [99], elas desempenham um papel importante em vários processos ambientais, como reações redutivas e oxidativas, complexação de metais pesados e poluentes orgânicos, bem como na estabilização da estrutura do solo.

As substâncias húmicas são importantes para o equilíbrio do solo, pois apresentam boa retenção de água, aumentando a solubilidade e a disponibilidade de nutrientes para as plantas. Isso diminui a lixiviação e

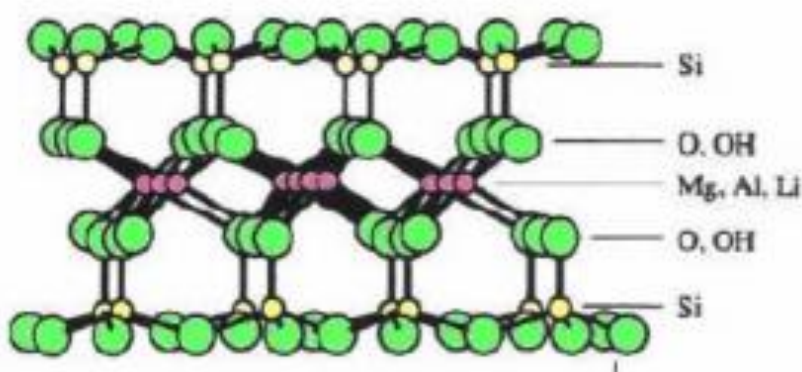
lavagem dos nutrientes do solo, aumentando a eficiência da aplicação de Fertilizantes [100].

Assim, a inserção de substâncias húmicas na síntese dos Fertilizantes de Liberação Lenta pode potencializar os níveis de produtividade, bem como reduzir as perdas e os danos ambientais.

1.5 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral do tipo 2:1 pertencente ao grupo das esmectitas, sendo constituída por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio [101]. Sua estrutura cristalina pertence ao sistema monoclinico, cuja célula unitária é uma estrutura "sanduíche" composta por uma folha Al-octaédrica (O) impressada entre duas folhas Si-tetraédricas (T) [102], Figura 7.

Figura 7: Estrutura cristalina da montmorilonita [103].



Essa estrutura cristalina confere excelentes propriedades físico-químicas a montmorilonita, como grande área superficial, elevada Capacidade de Troca Catiônica (CTC), alta capacidade de adsorção e plasticidade [104]. Tais características vêm despertando interesse científico e tecnológico sobre seu uso, visando proporcionar melhorias em materiais de diversas áreas, como na área de fertilizantes.

Pereira et al. 2012 [105], produziram um Fertilizante de Liberação Lenta utilizando ureia e montmorilonita por um processo de extrusão a temperatura

ambiente e obtiveram bons resultados. Messa et al. 2020 [106] produziram um Fertilizante de Liberação Lenta de Nitrato de Potássio utilizando micropartículas de quitosana e montmorilonita e conseguiram retardar o tempo de liberação do Potássio.

Diante do exposto, este trabalho propõe o desenvolvimento e aplicação de Fertilizantes de Liberação Lenta utilizando ureia, aguapé, substâncias húmicas, quitosana, montmorilonita e água rica em Matéria Orgânica Natural, visando fornecer nitrogênio de forma lenta e de acordo com as necessidades nutricionais da cultura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar esferas híbridas de Fertilizantes de Liberação Lenta à base de ureia, quitosana, aguapé, montmorilonita e substâncias húmicas, e avaliar as interações desses precursores, visando à liberação lenta do Fertilizante nitrogenado ureia.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver metodologia de preparo das esferas dos Fertilizantes de Liberação Lenta;
- Caracterizar as amostras por Espectroscopia vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS) e análise elementar (CHN);
- Analisar o grau de intumescimento das amostras;
- Construir curva de calibração para determinação de ureia por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis);
- Realizar testes de lixiviação dos fertilizantes e da ureia;
- Realizar ensaios de liberação em água dos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Ureia (99% P.A.- Neon), Hidróxido de Potássio (99%- Dinâmica), Ácido Clorídrico (37% P.A.- Qhemis), 4-dimetilbenzaldeído (Neon), Montmorilonita (K 10 Powder- Sigma Aldrich), Pigmento Polasta F verde 027/02 (Astaquímica), Quitosana (Polimar), *Growmate Plant* (Growmateintl), Ácido Cítrico (P.A- Vetec).

3.2 Coleta e pré-tratamento da Aguapé

A planta Aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi coletada no Açude Macela, localizado na cidade de Itabaiana, Sergipe (latitude: 10°55'14.35"S, longitude: 37°5'51.76"O). Na coleta, a touceira da planta foi suspendida até a superfície, e as raízes foram removidas e descartadas, no presente estudo foram utilizados apenas às folhas e caules, por conterem um maior teor de nitrogênio [107]. As mesmas foram secas à temperatura ambiente e posteriormente trituradas usando moinho de facas, com o objetivo de obter um tamanho de partícula uniforme, para facilitar a homogeneização com os demais componentes na síntese dos Fertilizantes.

3.3 Preparo do Fertilizante (FERT1)

Na síntese do FERT1 foram utilizados ureia, aguapé, as substâncias húmicas contidas no *GrowMate Plant (GP)*, regulador de crescimento e potencializador da fertilização, e água com alto teor de matéria orgânica natural (pH: 3,89 e Carbono Orgânico Total: 23,6 mg L⁻¹), como solvente, coletada no Parque Nacional da Serra de Itabaiana, localizado na BR 235, Km 37- Areia Branca-SE. Para tanto, cerca de 10 g de ureia foram dissolvidas em 120 mL

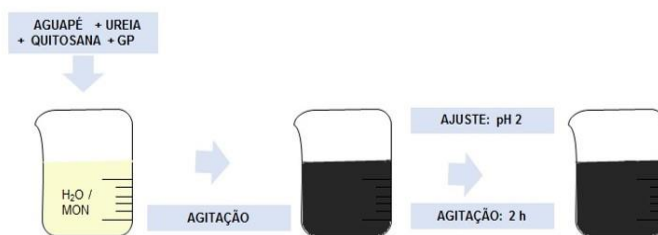
de água com alto teor de MON e depois foram adicionados 0,5 g de aguapé, 4 g de quitosana e 500 µL de *GrowMate Plant*. Este último, foi fornecido pela GROWMATE.INTL com sede em Houston-Texas, US, e encontra-se à disposição do projeto PROMOB no Laboratório de Físico-Química de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Em seguida, o pH da mistura foi ajustado a 2,0, mantendo o sistema sob agitação mecânica (150 rpm) durante duas horas. A mistura foi gotejada em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1,0 mol L⁻¹ para a formação do núcleo, Figura 4, e em seguida as esferas formadas foram submetidas a secagem a 25°C. Após secas, estas foram imergidas em uma solução de ureia de 2 mol L⁻¹ durante uma hora, visando aumentar a percentagem de nitrogênio no Fertilizante.

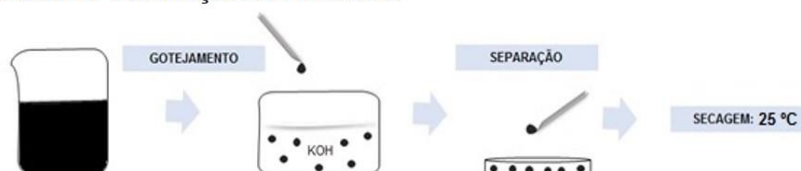
As demais camadas foram elaboradas imergindo o núcleo na mistura reacional e posteriormente as esferas revestidas foram gotejadas em solução de KOH de mesma concentração. Após a obtenção de cada camada, as esferas foram secas a 25°C, imergidas na solução de ureia (2 mol L⁻¹) por uma hora e após esse período foram submetidas a secagem. Por fim, foram armazenadas em temperatura ambiente e o material foi denominado de FERT1. As etapas descritas para a produção do FERT1, estão resumidas esquematicamente na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática detalhada da produção do FERT1.

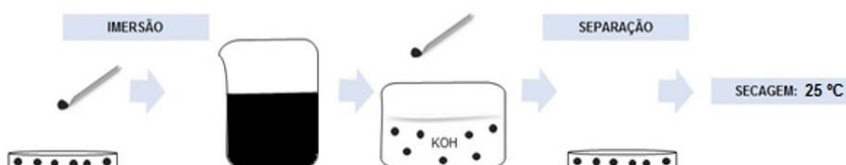
ETAPA 1: PRODUÇÃO DA MISTURA PRECURSORA.



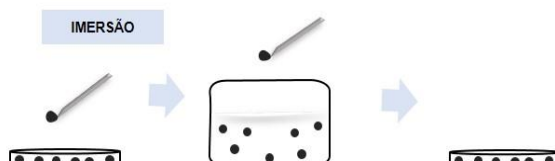
ETAPA 2: PRODUÇÃO DO NÚCLEO.



ETAPA 3: FORMAÇÃO DAS CAMADAS A PARTIR DO NÚCLEO.

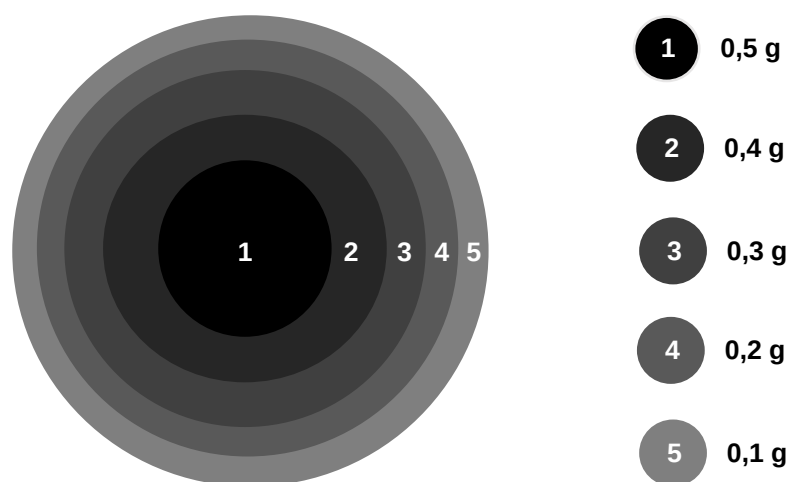


ETAPA 4: IMERSÃO NA SOLUÇÃO DE UREIA.



A primeira etapa refere-se a síntese da mistura precursora, a segunda a produção do núcleo, a terceira apresenta a formação das camadas a partir do núcleo, a quarta e última etapa representa a imersão das esferas na solução concentrada de ureia. O núcleo foi revestido por quatro camadas, a diferença entre elas consiste na quantidade de aguapé utilizada, que aumentou em direção ao núcleo com intuito de elevar o caráter hidrofóbico do biopolímero quitosana, Figura 9, e consequentemente, aumentar o tempo de liberação, para que a planta receba fertilizante durante todos os estágios do seu desenvolvimento, eliminando a necessidade de reaplicação.

Figura 9: Representação ilustrativa da composição das camadas e do núcleo das esferas do FERT1 em relação à massa de aguapé.



Foram produzidas ainda, esferas de ureia e quitosana (UQ), ureia-quitosana-substâncias húmicas (UQSH) e quitosana com água rica em matéria orgânica natural (QMON), seguindo a mesma metodologia apresentada anteriormente, com o intuito de comparar a interação dos precursores na preparação do material proposto. Para melhor entendimento, todos os materiais produzidos e seus respectivos componentes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Materiais produzidos neste trabalho com suas respectivas siglas e componentes.

Material	Sigla	Componentes
Fertilizante	FERT	Ureia, quitosana, água rica em MON, aguapé e substâncias húmicas (GP).
Fertilizante2	FERT2	Ureia, quitosana, água rica em MON, aguapé, montmorilonita e Substâncias Húmicas (GP).
Ureia e quitosana	UQ	Ureia e quitosana.
Ureia, quitosana e Substâncias Húmicas (GP).	UQSH	Ureia, quitosana e Substâncias Húmicas (GP).
Quitosana e água rica em MON	QMON	Quitosana e água rica em MON.

3.4 Preparo do Fertilizante 2 (FERT2) por nova metodologia

A nova metodologia de preparo do Fertilizante foi realizada utilizando uma drageadeira, equipamento empregado nas indústrias para testes de formulações de Fertilizantes em escala piloto, localizada no laboratório de nanotecnologia da EMBRAPA instrumentação de São Carlos-SP. Esta foi utilizada visando reduzir as perdas por volatilização de ureia na forma de NH_3 decorrente do gotejamento na solução de KOH.

Na síntese do Fertilizante foram utilizados ureia, aguapé, as substâncias húmicas contidas no *GrowMate Plant*, água com alto teor de matéria orgânica natural e montmorilonita para tentar elevar a consistência e eficiência do revestimento. Para tanto, cerca de 10g de ureia foram dissolvidos em 100 mL de água com alto teor de MON e depois foram adicionados 0,5 g de aguapé, 4 g de quitosana, 10g de montmorilonita e 500 μL de *GrowMate Plant*.

Em seguida, o pH da mistura foi ajustado a 2,0, mantendo o sistema sob agitação mecânica (150 rpm) durante duas horas. Após esse período a mistura obtida foi aspergida na drageadeira sob 1 kg de ureia comercial (em forma de esferas) e submetidos a agitação e secagem à 70°C por meio da utilização de um secador industrial para facilitar a secagem do revestimento sob o grânulo (Figura 10). Esse procedimento foi repetido 4 vezes para formação de camadas sob os grânulos. O material obtido foi denominado FERT2.

Figura 10: Esquema da metodologia de preparo do FERT2.



3.5 Caracterização química

3.5.1 *Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos utilizando pastilhas de KBr em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Varian, modelo 640 IR, instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. O espectro foi varrido de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se resolução de 4 cm^{-1} , adquirindo 32 varreduras por amostra e empregando o espectro da pastilha de KBr como linha de base.

3.5.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)*

A análise da superfície do material e composição qualitativa das amostras foram verificadas por meio do sistema MEV/EDS da marca Hitachi TM 3000 instalado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. As amostras foram depositadas em fita de cobre e as análises foram realizadas com o equipamento operando sob baixo vácuo, voltagem de aceleração de 15 kV e corrente de filamento de 1850 mA. As amostras do FERT2 foram metalizadas em ouro com metalizador Cressington, para obter uma melhor resolução da superfície. Para o FERT1 não foi possível realizar as análises com metalização, devido a problemas técnicos no MEV.

3.5.3 *Análise elementar*

As análises elementares das amostras foram realizadas em um CHN628 da LECO pertencente ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários

(CLQM) da Universidade Federal de Sergipe – UFS. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um *range* de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de Estanho. Os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1,30 e as razões atômicas foram determinadas pelas equações: $H/C = ((\%C/12)/(\%H/1))$; $C/N = ((\%C/12)/(\%N/14))$.

3.6 Grau de intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram realizados pesando-se 0,2 g das esferas e colocando-as em saquinhos de polietileno para facilitar a retirada das mesmas para pesagem, durante o experimento. Na sequência elas foram imersas em 50 mL de solução de ácido cítrico (0,01 mol L⁻¹) e água destilada em pH 5,5, 6,5 e 7,5. Após intervalos de tempos pré-determinados (10; 20; 30; 40; 60; e 90 min), as esferas foram retiradas das soluções e novamente pesadas, Figura 11.

Figura 11: Esquema do procedimento experimental dos ensaios de intumescimento.



O grau de intumescimento (%) das amostras foi calculado a partir da Equação 5 [108]:

$$\text{Grau de intumescimento (\%)}: \left(\frac{mu - ms}{mu} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Em que m_u é a massa úmida após a imersão e m_s é a massa inicial seca do material.

3.7 Análise de ureia

Para realizar a análise de ureia em água foi construída uma curva de calibração, por meio da diluição de uma solução de ureia de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo constituída por 6 níveis de concentrações (0,03, 0,05, 0,07, 0,13, 0,19 mol L^{-1}). O experimento foi realizado em triplicata.

A concentração de ureia foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 421 nm. Para isso utilizou-se a reação colorimétrica entre a ureia e uma solução de 4% (m/v) de 4- (dimetilamino) benzaldeído e 4% (v/v) de ácido sulfúrico em etanol [109]. Os resultados obtidos foram utilizados para a construção da curva de calibração.

3.8 Ensaios de liberação em água

Os ensaios de liberação em água foram realizados em triplicata utilizando-se 0,2 g dos Fertilizantes (FERT1 e FERT2), que foram colocados dentro de sacos de polietileno e na sequência foram imergidos em 200 mL de água destilada. Após intervalos de tempo pré-determinados (1h; 2h; 3h; 1 dia; 2 dias; 3 dias; 7 dias; 10 dias; 15 dias; 20 dias; 30 dias) foram retiradas alíquotas de 500 μL e analisadas por meio de espectrofotômetro UV-Vis, conforme o procedimento descrito no item 3.7, para avaliar a liberação de ureia dos materiais. A porcentagem de ureia liberada ao longo do experimento foi calculada conforme a seguinte equação [110]:

$$\% \text{ ureia liberada} = \frac{M_n}{M} \times 100\% \quad \text{Equação (6)}$$

Em que M_n é a concentração de ureia liberada em cada dia do experimento e M é a concentração final liberada no experimento.

3.9 Testes de Lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados utilizando um solo argiloso coletado no Campus Rural da Universidade Federal de Sergipe, localizado no limite do km 98 para o 99 da BR 101, São Cristóvão-SE. Este foi submetido a secagem por 3 dias em pátio aberto e posteriormente passado em peneira de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Na sequência pesou-se cerca de 1,4 kg do solo o qual foi acondicionado em saco e foi aplicada uma dose de nitrogênio equivalente a 200 kg por hectare de N, simulando a adubação recomendada para a cultura do milho, utilizando três Fertilizantes nitrogenados (ureia, FERT1, FERT2).

A dose de N foi determinada por regra de três, considerando que em um hectare há $2,5 \times 10^6$ kg de solo e que para a cultura do milho seriam necessários por hectare 200 kg de N. Assim, determinou-se que para 1,4 kg de solo seriam necessárias 0,112g de N. Desta forma, por meio de outra regra de três, utilizando-se o valor obtido anteriormente e a porcentagem de N de cada material, definiu-se que seriam utilizadas 0,25 g de ureia, 0,56g do FERT1 e 0,22g do FERT2.

O delineamento experimental foi constituído por esquema fatorial 4x3, sendo três fontes de nitrogênio e um controle (sem Fertilizante) e 3 repetições, totalizando 12 unidades experimentais. Anteriormente ao início do experimento, determinou-se a capacidade de saturação de solo, por meio pesagem e posterior submersão de uma coluna com 500 g de solo em uma bandeja contendo 2/3 de água por 48 horas. Após esse período, uma nova pesagem da coluna foi efetuada e através da diferença de peso do solo úmido e seco determinou-se sua capacidade de saturação (521 mL), e o quanto deveria adicionar de água, além do valor determinado, para simular uma lixiviação [111].

As fontes de nitrogênio foram aplicadas ao solo, homogeneizadas e transferidas para colunas de PVC. As unidades experimentais foram constituídas de colunas de PVC com 20 cm de altura e 10 cm de diâmetro, as quais foram conectadas a um CAP de PVC (parte inferior acoplada a coluna) e

nele, foi instalado um sistema de drenagem, utilizando mangueira de 10 mm de diâmetro e 8 cm de comprimento (Figura 12).

Figura 12: Unidades experimentais utilizadas para realização dos experimentos de lixiviação.



Fonte: Autoria Própria.

Para o acondicionamento das amostras de solo nas colunas de PVC foi colocada uma gaze e uma tela de proteção para impedir perda de solo (Figura 13). Na parede interior das colunas foram feitas marcações circulares na altura de 13 e 15 cm de altura, respectivamente. O solo foi acondicionado até a altura de 13 cm e todas as unidades de PVC foram identificadas conforme cada tratamento, e embaixo de cada coluna foram colocados béqueres para a coleta do lixiviado.

Figura 13: Coluna de PVC, gaze, tela e sistema de drenagem.



Fonte: Autoria Própria.

Para a lixiviação foi aplicada, com auxílio de um béquer, uma lâmina de água de 400 mL equivalente a uma chuva de 50 mm, considerando a área da coluna de PVC. Ao final da lixiviação, foram realizadas as determinações de NH_4^+ e NO_3^- [112].

3.10 Determinações de amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-)

A determinação de amônio e nitrato foi realizada pelo processo de destilação, por arraste de vapor, utilizando um destilador de nitrogênio (Figura 14). Após a destilação, o líquido coletado, foi titulado com auxílio de um titulador automático, com uma solução padronizada de H_2SO_4 $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ até o ponto de viragem ou mudança de cor da solução [113].

Figura 14: Destilador de nitrogênio Tecnal (TE-0364).



Fonte: Autoria própria.

3.10.1 Preparo dos reagentes para determinação de amônio e nitrato utilizando o método Kjeldahl

Para o preparo da solução indicadora de ácido bórico foram dissolvidos 40 g de ácido bórico em 1400 mL de água quente. Após atingir temperatura ambiente, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2 L contendo 400 mL de etanol 95% e 40 mL de uma solução obtida pela dissolução de 0,660 g de verde de bromocresol e 0,330 g de vermelho de metila em 1000 mL de etanol 95%. Misturou-se as soluções no balão volumétrico e adicionou-se NaOH 0,05 mol L⁻¹ até a observação de uma leve mudança de cor de roxo para verde claro ao adicionar 1 mL de água destilada a 1 mL do indicador. Completou-se em seguida o balão volumétrico com água destilada e homogeneizou-se [113].

3.10.2 Processo de destilação

Colocou-se 20 mL do líquido lixiviado em um tubo de ensaio com capacidade para 100 mL. Para a análise de amônio acrescentou-se 0,2 g de óxido de magnésio, encaixou-se o tubo de ensaio no aparelho de destilação Kjeldahl e iniciou-se a destilação, de acordo com a especificação e orientação do manual do fabricante. Em um erlenmeyer adicionou-se 5 mL da solução indicadora de ácido bórico e colocou-se este frasco para coletar o destilado. A destilação foi mantida até que o volume coletado chegasse a 30 mL (volume que garante que todo o nitrogênio da amostra tenha sido arrastado) [113].

Depois de coletado o destilado para análise do amônio, colocou-se no mesmo tubo de ensaio uma porção de 0,2 g de liga de Devarda (uma liga de alumínio, cobre e zinco) e repetiu-se o mesmo procedimento citado anteriormente para análise de nitrato [113].

A destilação com óxido de magnésio libera o nitrogênio amoniacal, que é coletado na solução indicadora de ácido bórico para posterior titulação com ácido sulfúrico. Na segunda etapa, a adição de liga de Devarda, reduz o amônio a nitrato, que é arrastado por vapor, sendo posteriormente condensado e coletado em outro erlenmeyer contendo a solução indicadora de ácido bórico [113].

Após a destilação, as amostras coletadas no erlenmeyer foram tituladas para determinação de amônio e nitrato. A titulação foi realizada utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) até o pH 4,70, quando ocorre o ponto de viragem do indicador vermelho de metila/verde de bromocresol.

Por fim, calculou-se a quantidade de nitrogênio recuperado na forma de amônio ou nitrato, expressa em mg L^{-1} de acordo com a equação 7 [113]:

$$\text{mg L}^{-1} = \frac{(\text{mL } H^{+} \text{ amostra} - \text{mL } H^{+} \text{ branco}) \times 175}{0,4} \quad \text{Equação (7)}$$

3.11 Caracterização do solo

As caracterizações químicas do solo foram realizadas no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS), localizado na Rua Campo do Brito, 371- Treze de Julho, Aracaju-SE. O solo utilizado no experimento foi classificado como um Argissolo Franco-Arenoso médio do tipo 1, e suas características físico-químicas e indicações dos níveis de cada parâmetro (Baixo, médio e alto) estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização físico-química do solo [114].

Características	Resultado	Unidade	Baixo	Médio	Alto
Matéria Orgânica	1,4	dag/kg	<1,5	1,5-3,0	>3,0
Magnésio	0,41	cmol _c dm ³	<0,5	0,5-1,0	>1,0
Potássio	0,13	cmol _c dm ³	<0,25	0,25-0,4	>0,4
Alumínio (RBLE)	0,11	cmol _c dm ³	<0,3	0,3-1,0	>1,0
Cálcio (RBLE)	1,56	cmol _c dm ³	<1,5	1,5-4,0	>4,0
Fósforo (RBLE)	3,10	mg dm ³	<4,0	4,1-8,0	>8,0
pH em água (RBLE)	5,11	-----	<5,0	5,0-5,9	>6,0
CTC (T)	3,97	cmol _c dm ³	<2,5	2,5-6,0	>6,0
PST*	1,28	%	<6,0	6-15	>15,0
Saturação por Bases	54,2	%	<50,0	50,0-70,0	>70,0
Hidrogênio + Alumínio (acidez potencial)	1,82	cmol _c dm ³	<2,5	2,5-5,0	>5,0
Soma de Bases Trocáveis (SB)	2,15	cmol _c dm ³	<2,0	2,0-5,0	>5,0

(RBLE): Ensaio realizado conforme a Rede Brasileira de Laboratórios.

CTC (T): Capacidade de Troca Catiônica potencial.

PST: Porcentagem de Sódio Trocável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Elementar

Na Tabela 3, têm-se a análise elementar dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e as razões molares H/C e C/N dos materiais. Estas composições foram produzidas visando analisar a influência dos componentes adicionados na composição elementar e nas razões molares das amostras.

Tabela 3: Composição elementar e razões molares das esferas de ureia quitosana (UQ), Fertilizante (FERT1), ureia-quitosana-substâncias húmicas (UQSH), quitosana-água rica em Matéria Orgânica Natural (QMON), Fertilizante2 (FERT2) e ureia.

Amostras	%C	%H	%N	H/C	C/N
UREIA	20,20	6,06	45,70	3,60	0,52
UQ	22,27	6,35	7,47	3,42	3,48
UQSH	19,08	6,42	6,67	4,04	3,34
QMON	24,49	6,58	4,87	3,22	5,87
FERT	26,77	7,08	19,91	3,17	1,57
FERT2	23,89	6,25	49,38	3,14	0,56

O teor de carbono é um importante parâmetro a ser observado na composição dos materiais produzidos, visto que esse elemento é essencial para manutenção de algumas propriedades do solo, fotossíntese e condições climáticas do planeta [114].

O potencial de fixação e estocagem de C no solo sofre influência das condições climáticas, do relevo, da drenagem, do tipo de adubo utilizado e manejo de solo adotado [115, 116, 117], sendo assim importante utilizar um Fertilizante de qualidade e práticas de manejo adequadas para não causar deficiência de carbono no solo. Dentre os materiais produzidos, pode-se observar que o FERT1 apresentou o maior teor de carbono, possivelmente devido à presença de fontes ricas em carbono em sua composição.

O conteúdo de hidrogênio está relacionado com o grau de saturação dos átomos de carbono, isto é, um aumento no teor de hidrogênio indica maior número de carbonos alifáticos em relação aos carbonos aromáticos nas amostras [118].

Na Tabela 3 pode-se visualizar que há um aumento desse teor à medida que os componentes são adicionados para obtenção do FERT1 e FERT2, indicando que possivelmente esses materiais são compostos por uma maior quantidade de ligações simples, facilitando o acesso aos nutrientes pelos microrganismos, que quebram as ligações químicas dos Fertilizantes e nutrem as plantas [119].

O nitrogênio é o elemento mais importante a ser analisado na composição dos materiais preparados, uma vez que é empregado em grandes quantidades na agricultura moderna na forma de Fertilizantes, sendo um dos nutrientes mais caros e absorvidos em maiores quantidades por plantas cultivadas [120].

O teor de nitrogênio obtido para os Fertilizantes desenvolvidos (FERT1 e FERT2) foram aproximadamente 20% e 49% respectivamente, indicando que esses materiais apresentam potencial para aplicação em cultivos, visto que possuem teores de N semelhantes as principais fontes nitrogenadas empregadas na agricultura brasileira, o sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ - 21% N e 24% S] e a ureia (45-47% de N) [121].

Entretanto diferentemente dessas duas fontes, os fertilizantes produzidos nesse trabalho podem, possivelmente, liberar os nutrientes de forma lenta, reduzindo as perdas, custos com reaplicações de fertilizantes e os principais problemas ambientais decorrentes dos seus usos, como acidez do solo, lixiviação, volatilização e liberação de gases do efeito estufa [122]. Araújo *et al.* (2017) [2] produziram um Fertilizante de liberação lenta com precursores semelhantes aos utilizados neste trabalho e obtiveram um teor de nitrogênio de 9,62%.

A razão molar H/C indica a saturação dos átomos de carbono. Na Tabela 3, pode-se observar que essa razão foi menor para o FERT1 e FERT2 em

relação as demais amostras, possivelmente devido a associação da quitosana às substâncias húmicas (SH), provenientes da água com elevado teor de MON e do *GrowMate Plant* na síntese dos Fertilizantes. Essas substâncias elevam o nível de insaturação da cadeia polimérica, devido à inserção de estruturas complexas extensas constituídas de anéis aromáticos presentes em suas composições [123], levando a valores menores da razão H/C [124].

Para o FERT2 foi possível observar uma razão ainda menor devido à presença de montmorilonita em sua composição, esta por possuir moderada carga negativa superficial, pode possivelmente também ter se ligado às fontes de substâncias húmicas, aumentando o grau de insaturação da cadeia polimérica, reduzindo a razão H/C [125]. No entanto, nas demais amostras (QMON; UQSH; UQ e Ureia) houve um aumento dessa razão, por conta da combinação de outros componentes.

A razão C/N indica o ponto de decomposição de equilíbrio entre o carbono que será utilizado como fonte de energia pelo cultivo e o nitrogênio que irá promover a atividade microbiana no solo e suprir as necessidades requeridas pela cultura, sem que haja competição entre esses processos [126].

Analizando os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que o FERT1 e o FERT2, apresentaram razões C/N baixas de 1,57 e 0,48, respectivamente, todavia, o valor obtido para os materiais é semelhante ao apresentado pelo Fertilizante mais utilizado na agricultura brasileira, a ureia, indicando que os mesmos apresentam potencial para aplicação em cultivos.

Entretanto, segundo Cantarella *et al.* 2005 [127], as adubações químicas ou orgânicas, além de fornecer os nutrientes necessários para os cultivos podem aumentar a disponibilidade de N do solo proveniente da mineralização da matéria orgânica, visto que a adição dos nutrientes estimula a flora microbiana a atacar a matéria orgânica do solo, fazendo com o que nitrogênio mineral produzido seja superior àquele que seria liberado sem a adição desses insumos.

Assim, o FERT1 e FERT2 apresentam-se como materiais com potencial para aplicação em cultivos por possuírem boas razões molares, composição elementar e possibilidade de melhorar a disponibilidade de nitrogênio no solo.

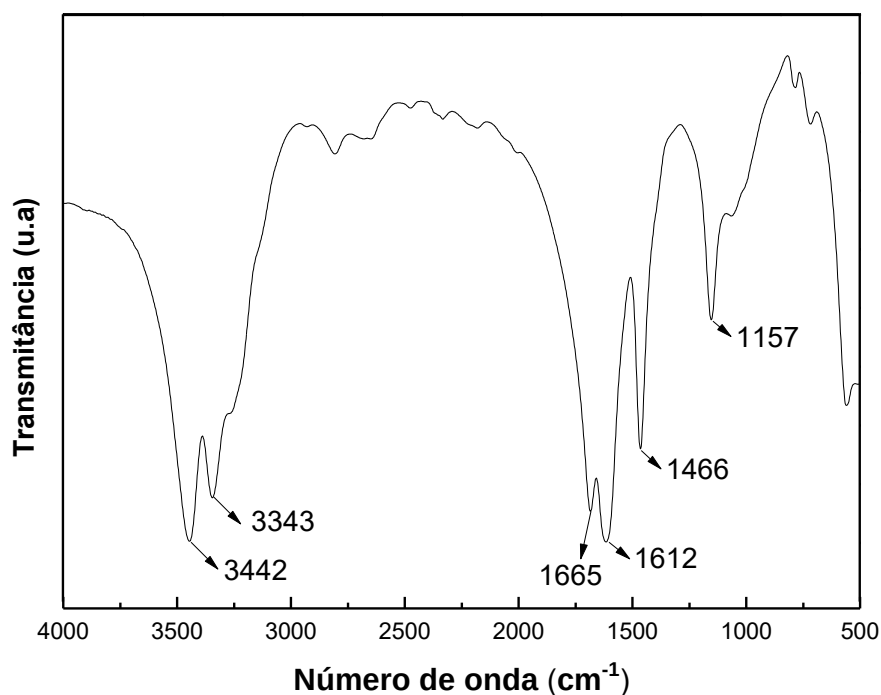
4.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho fornecem informações a partir das bandas de absorção, frequências e intensidades, podendo auxiliar nas evidências das interações químicas dos materiais propostos [128].

Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho para o FERT1, FERT2 e seus precursores separadamente, visando avaliar a interação entre eles através dos deslocamentos de bandas características dos grupos funcionais que os compõem.

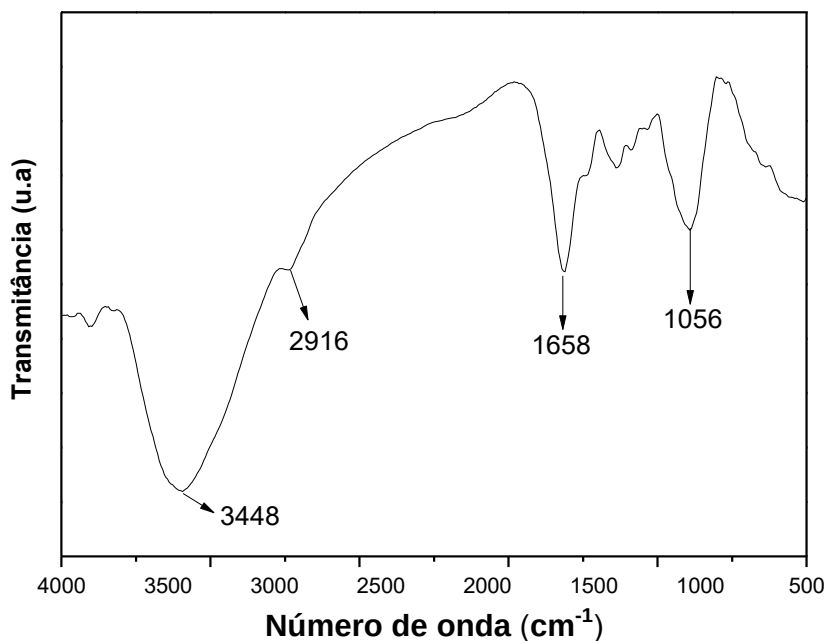
O espectro de absorção da ureia, Figura 15, apresenta as seguintes bandas características: duas bandas intensas em 3442 e 3393 cm^{-1} correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação N-H, característica de amidas primárias, como a ureia; deformação axial de C=O em 1665; deformação angular simétrica no plano de NH ou NH_2 em 1612; deformação da ligação C-N em 1466 cm^{-1} e o estiramento simétrico de N-H em 1157 cm^{-1} [129]. As bandas características apresentadas pela ureia neste espectro de absorção estão em consonância com as encontradas por Valásková *et al.* (2007) [130] e Silverstein *et al.* (2006) [131].

Figura 15: Espectro de absorção na região do infravermelho da ureia em KBr.



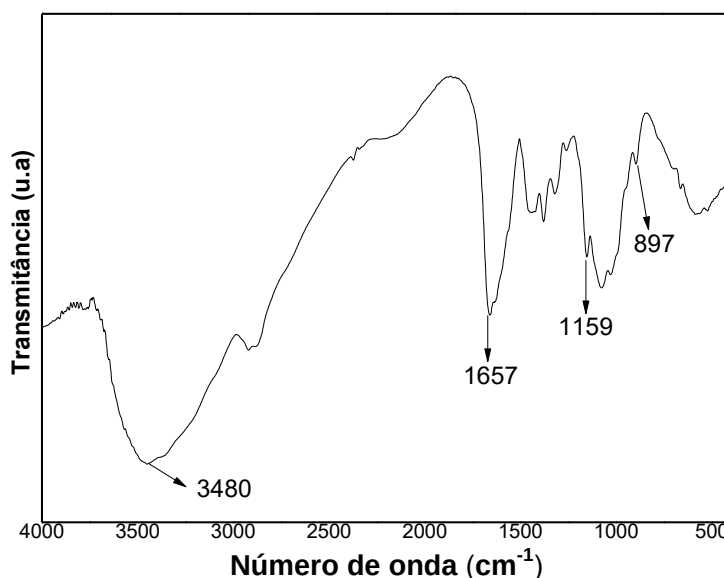
Na Figura 16, no espectro obtido para a aguapé *in natura* pode-se destacar as seguintes bandas: uma banda em 3448 cm⁻¹ referente à vibração dos grupos OH, das ligações intramoleculares de hidrogênio entre as cadeias de celulose, em 2916 cm⁻¹ estiramento da ligação C-H da celulose, hemicelulose e lignina, em 1658 cm⁻¹ estiramento das ligações C=O dos grupos aromáticos da lignina e em 1056 cm⁻¹ estiramento da ligação C-O [132]. A presença desses grupos funcionais na estrutura da aguapé a caracterizam como uma biomassa lignocelulósica, podendo esta ser utilizada para produção de combustíveis renováveis e produtos químicos [133].

Figura 16: Espectro de absorção na região do infravermelho da aguapé *in natura* em KBr.



No espectro obtido para a quitosana, Figura 17, é possível destacar as seguintes bandas: uma banda característica em 3480 cm⁻¹ referente à sobreposição dos grupos O-H e N-H em ligações de hidrogênio, uma banda localizada em 1657 cm⁻¹ da deformação de C=O, indicando que a quitosana ainda possui grupamentos acetil, uma vez que foi obtida por meio da desacetilação parcial da quitina, em 1159 cm⁻¹ têm-se o estiramento assimétrico da ligação C-O-C do anel glicopironosídeo da quitosana e em 897 cm⁻¹ têm-se a ligação C-H β-glicosídica, caracterizando a quitosana como biopolímero de natureza polissacarídica [134]. Todas as bandas características apresentadas acima, são semelhantes àquelas descritas por Brugnerotto *et al.* (2001) [135] e Santos *et al.* (2003) [136].

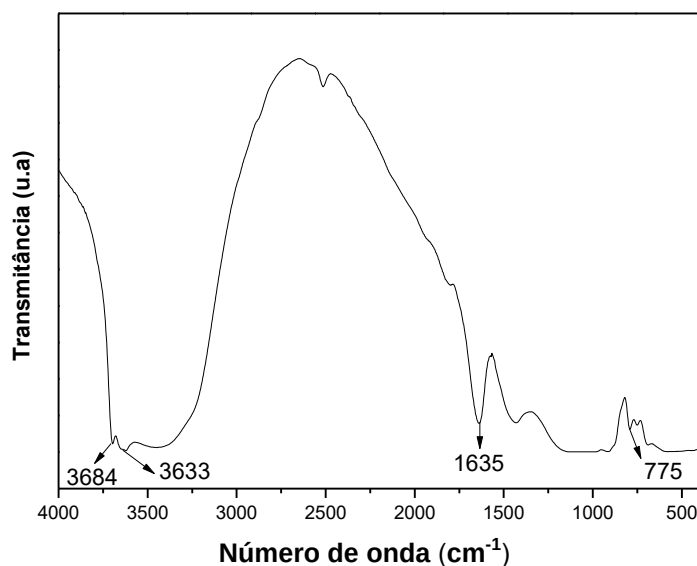
Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana em KBr.



Na Figura 18 é apresentado o espectro de absorção da montmorilonita, acrescentada na síntese do FERT2 visando proporcionar uma maior consistência e melhor adesão do revestimento à ureia, para viabilizar sua produção utilizando a drageadeira.

No espectro da montmorilonita é possível destacar as seguintes bandas: Em 3633 e 3684 cm^{-1} têm-se as deformações axiais do grupo estrutural hidroxílico próprio da argila (Al-OH) [137], a banda em 1651 cm^{-1} corresponde a deformação angular da ligação da água (H-O-H) e em 775 cm^{-1} têm-se à deformação Si-O, presentes em minerais de argila [138]. Segundo Madejová (2003) [138], as bandas de absorção devido aos grupos estruturais OH e Si-O desempenham papel importante na diferenciação de minerais argilosos, sendo o número de onda onde estes aparecem, determinantes para classificação do tipo de argila.

Figura 18: Espectro de absorção na região do infravermelho da montmorilonita em KBr.



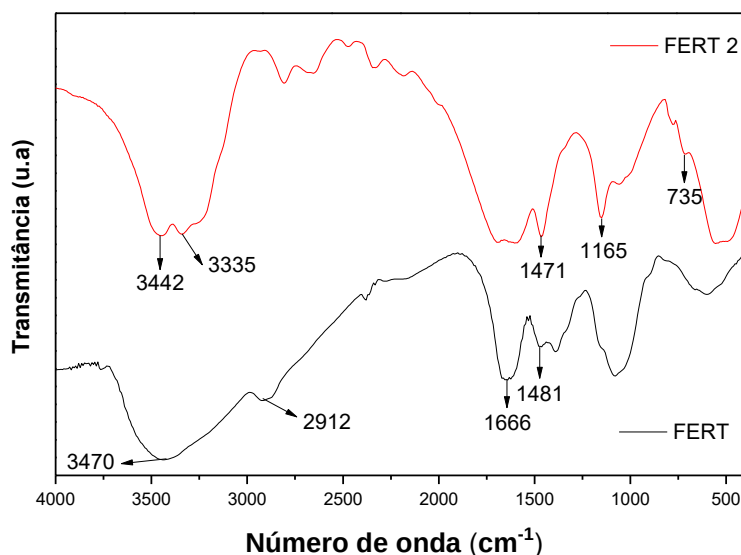
Na Figura 19, têm-se os espectros de absorção do FERT1 e FERT2. No espectro do FERT1 pode-se observar bandas semelhantes às apresentadas pela aguapé (2912 cm^{-1}), ureia (1481 cm^{-1}) e a quitosana (3470 cm^{-1}) com algumas modificações, possivelmente resultante das interações com a ureia, uma vez que, a interação entre componentes pode provocar modificação na conformação da estrutura polimérica da quitosana [139].

Segundo Wang *et al.* (2017) [140], a ureia pode quebrar ligações de hidrogênio intramoleculares da estrutura da quitosana promovendo a formação de uma cadeia polimérica estendida, ou seja, com maior número de grupos alifáticos superficiais que podem agregar-se a estruturas moleculares presentes em solução, como as substâncias húmicas, acarretando uma mudança na sua estrutura polimérica, conferindo ao polímero uma maior estabilidade para suportar a pressão osmótica e liberar os nutrientes contidos no Fertilizante de forma controlada. Ainda no espectro do FERT1 nota-se a diminuição das bandas de ureia, decorrente da interação com os demais compostos para formação do material proposto.

No espectro do FERT2 pode-se observar bandas características da ureia (3442 , 3335 , 1471 cm^{-1}) e argila (735 cm^{-1}), bem como a diminuição de bandas

entre 1635 e 1665 cm^{-1} indicando que ocorreram interações entre os compostos utilizados na síntese para formação do material proposto.

Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho do FERT1 e FERT2 em KBr.



Desta forma, através dos espectros na região do infravermelho foi possível identificar bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras individuais e combinadas dos precursores, demonstrando possíveis interações entre os componentes, sugerindo a formação dos materiais propostos.

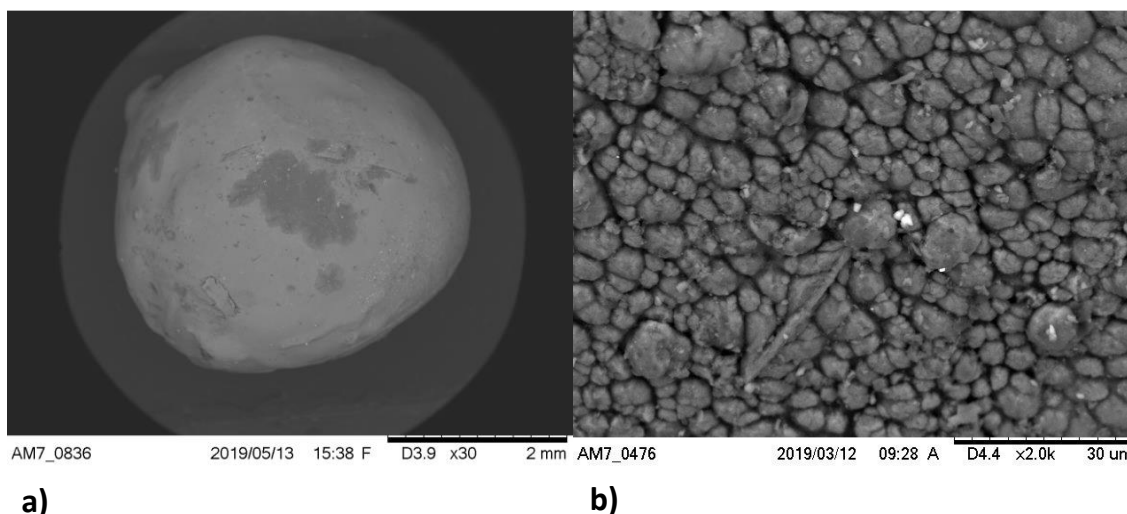
4.3 Microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos e também fornece informações sobre a morfologia e topografia de uma amostra [141]. Quando acoplada a Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), permite identificar qualitativamente a composição química, em pontos específicos da imagem [142].

Na Figura 20a, pode-se visualizar a morfologia da superfície do FERT1, com magnificação de 30 vezes. Nota-se que o material produzido apresenta formato esférico, superfície lisa, uniforme e compacta. Quando a imagem foi ampliada para 2000 vezes (Figura 20b), observou-se algumas cavidades na superfície do FERT1. Estas podem ser permeadas por moléculas de água, resultando na liberação dos nutrientes contidos no Fertilizante [143].

Li *et al.* 2018 [144], produziram um FLL a base de ureia revestida com epóxi de base biológica e as imagens de MEV do material também apresentaram morfologia com cavidades, porém com superfície porosa. Yu *et al.* 2019 [145], produziram um FLL a base de ureia e fosfogesso (PG) revestida com parafina, e as imagens de MEV apresentaram superfície lisa com microfissuras por meio das quais a água penetrou no revestimento e liberou lentamente a ureia.

Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do FERT1. **a)** Magnificação de 30x; **b)** Magnificação de 2000x.

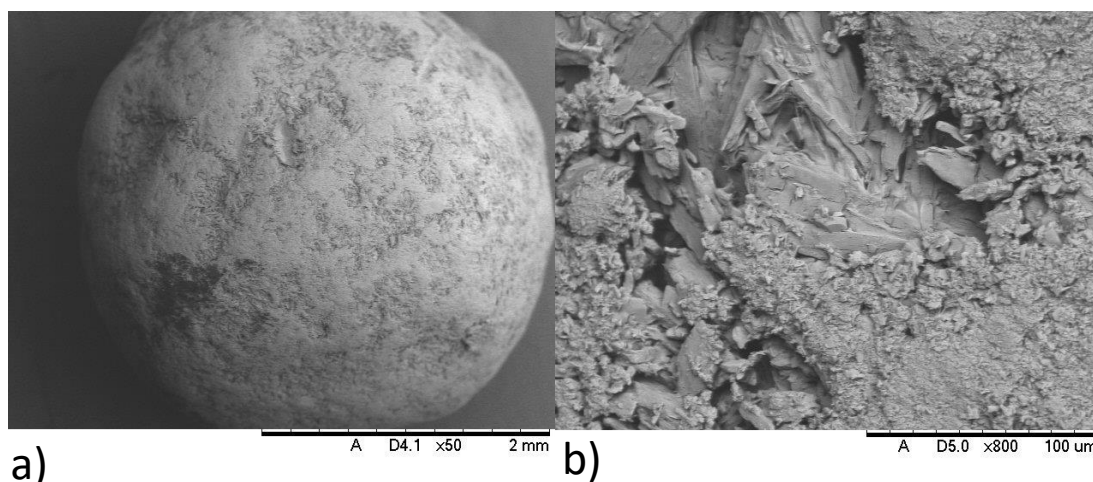


Foram também realizadas análises de MEV para o FERT2. Na Figura 21 têm-se as imagens de MEV para o FERT2 com magnificação de 50x (Figura 21a) e magnificação de 800x (Figura 21b). Na Figura 21a pode-se observar que a amostra apresenta formato esférico e superfície irregular com algumas deformações.

Com magnificação de 800x (Figura 21b) foi possível visualizar determinados buracos ou falhas em sua superfície, os quais podem contribuir

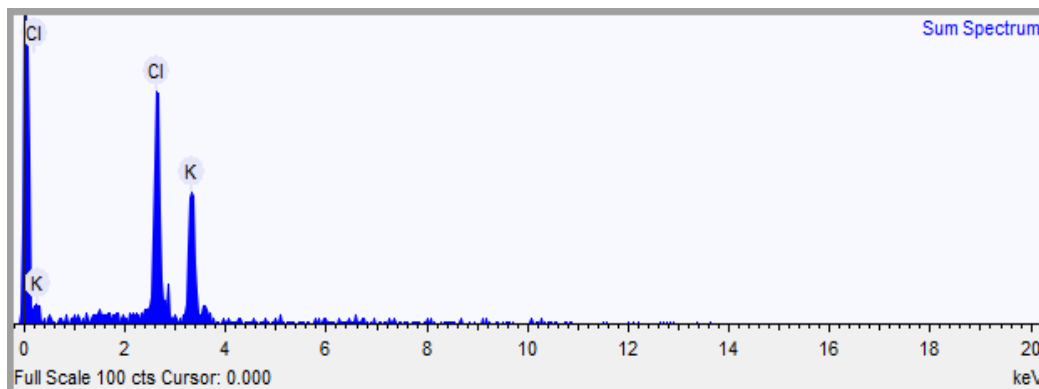
para permeabilidade excessiva de água e diminuir a eficiência do revestimento para controlar a dissolução de ureia. Segundo Yu *et al.* 2018 [145], a presença de buracos na superfície do revestimento do Fertilizante pode facilitar a permeabilidade de moléculas de água, resultando na liberação rápida dos nutrientes contidos no material.

Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do FERT2. **a)** Magnificação de 50x; **b)** Magnificação de 800x.



Para avaliar a composição química da superfície do FERT1 foi realizada análise de EDS. Na Figura 22, têm-se o gráfico desta análise e através dele observa-se que a superfície do FERT1 é composta por cloreto de potássio (KCl). Este composto foi possivelmente formado pela reação do cloro, proveniente do ácido clorídrico (HCl) utilizado para ajuste de pH, na síntese do Fertilizante, e o potássio derivado da solução de hidróxido de potássio (KOH), no qual a mistura reacional do Fertilizante foi gotejada para formação das esferas.

Figura 22: Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do FERT1.



Para o FERT2 não foi possível realizar a análise de EDS, devido a problemas técnicos no equipamento, no entanto como tal material foi produzido sem o gotejamento em solução de KOH, pode-se inferir que possivelmente em sua superfície não se tenha a presença de KCl, tal como no FERT1.

Deste modo, o FERT1 produzido apresenta-se como um Fertilizante binário (NK) [146], pois além de ser fonte de nitrogênio, também pode fornecer potássio para as plantas, reduzindo os custos com aplicação de outros fertilizantes para suprimento desse nutriente.

Depois do nitrogênio, o potássio é o nutriente absorvido em maior quantidade pelas plantas [147], sendo responsável pela regulação osmótica, ativação de vários sistemas enzimáticos, manutenção do controle de água e resistência da planta a incidência de pragas e doenças [148]. Portanto, ele apresenta-se como um elemento fundamental para as plantas e composição dos fertilizantes.

Utilizando as imagens obtidas no MEV e com o auxílio do software ImageJ foi possível medir o diâmetro de cada esfera e fazer a determinação de cada camada que compõe o FERT1. Assim, determinou-se o valor médio obtido na microscopia da 1ª camada e subtraiu-se pelo valor médio do núcleo, obtendo-se o valor referente a esta camada.

Este mesmo procedimento foi repetido para a obtenção dos valores das demais camadas, sempre fazendo a subtração da camada posterior menos a anterior. Para o FERT2 só foi possível fazer a determinação do diâmetro do

grânulo final do material, devido à alta temperatura no equipamento durante a produção do Fertilizante, que impossibilitou o recolhimento de grânulos referentes a cada camada. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

Na Tabela 4, pode-se visualizar que as esferas produzidas em cada camada do FERT1 e FERT2 apresentaram tamanhos uniformes, caracterizados pelos baixos valores de desvio padrão. Ainda na Tabela 4, observa-se que o FERT1 e FERT2 apresentaram diâmetro de 2,01 mm e 2,84 mm, respectivamente, podendo ser classificados como Fertilizantes granulados, visto que, segundo a legislação essa classificação é atribuída a Fertilizantes com diâmetro do grânulo inferior a 4,80 mm [146].

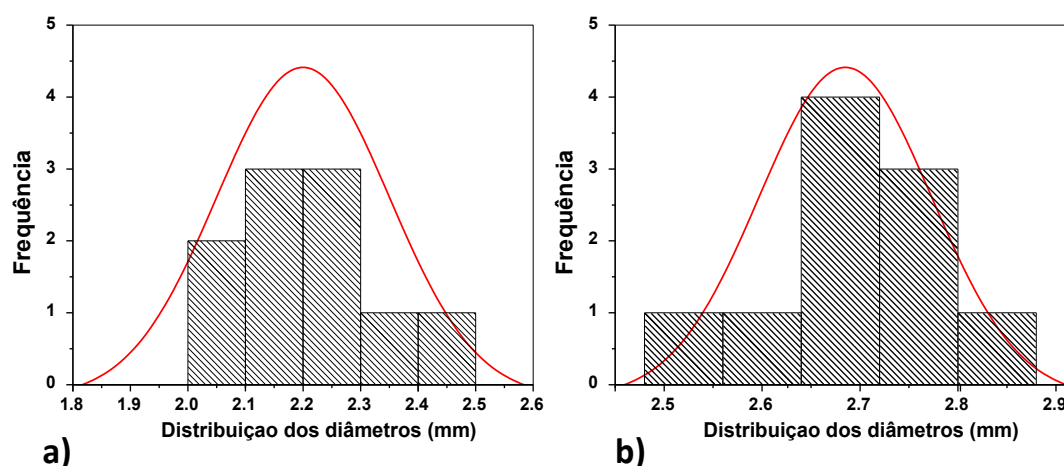
Tabela 4: Distribuição de diâmetro e seu desvio padrão, do FERT2 e das camadas do FERT1 realizadas em 10 amostras de cada camada.

Amostra	Diâmetro (mm)
Núcleo	1,64±0,17
1° Camada	0,13±0,11
2° Camada	0,05±0,08
3° Camada	0,05±0,16
4° Camada	0,12±0,12
FERT	2,01±0,13
FERT2	2,84±0,11

Foram obtidas micrografias de várias esferas do FERT1 e FERT2, dados os quais foram utilizados para construção dos histogramas, apresentados na Figura 23. Por meio destes, observa-se que ambos os materiais, apesar de terem sido produzidos por metodologias diferentes, apresentaram distribuição de tamanho uniforme com poucas variações entre os diâmetros das esferas, uma vez que apresentaram a maior frequência de distribuição de tamanhos no centro da curva gaussiana.

Segundo Feltran *et al.* 2006 [149], a qualidade dos Fertilizantes é influenciada por características físicas como tamanho, forma e consistência, sendo assim importante ter um tamanho de grânulos uniforme para que se tenha um Fertilizante com melhores características para armazenagem, dissolução e manipulação no momento da aplicação no solo.

Figura 23: Histograma com curva de distribuição dos diâmetros de 10 amostras dos Fertilizantes. **a)** FERT1 e **b)** FERT2.



Desta forma, por meio da análise das micrografias do FERT1 e FERT2 foi possível observar as principais características das morfologias desses materiais, bem como inferir que o FERT1 apresenta melhores características para liberação lenta de ureia, por apresentar superfície uniforme e com pequenas cavidades, uma vez que o FERT2 apresentou superfície irregular com numerosos buracos os quais podem facilitar a rápida liberação do nutriente contido no material.

4.4 Grau de intumescimento

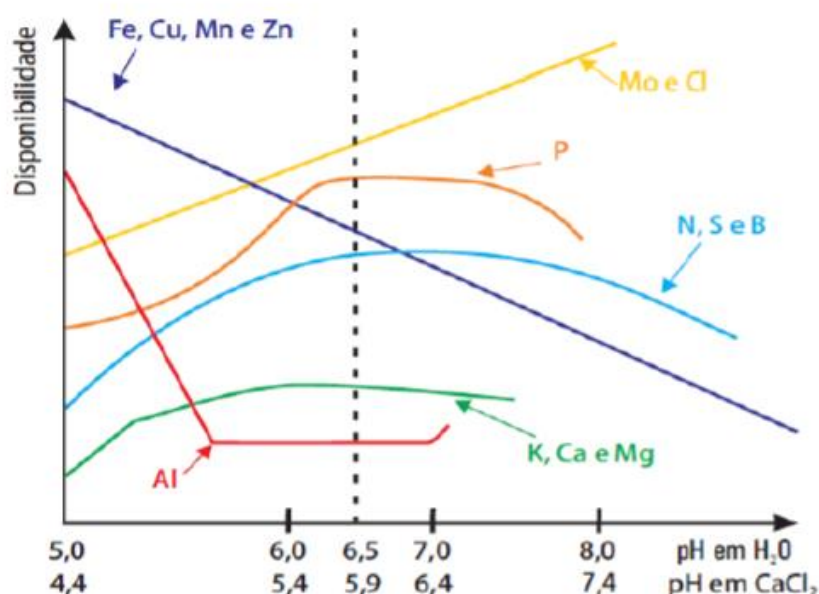
O grau de intumescimento, também conhecido como grau de expansão, é uma das propriedades que devem ser analisadas em um FLL, uma vez que está relacionado a taxa de absorção ou permeabilidade a solventes, sendo influenciado pela resistência química da rede polimérica do material [150].

Os experimentos foram conduzidos em pH 5,5, 6,5 e 7,5 buscando abranger o pH dos solos brasileiros, bem como a faixa de pH de disponibilidade dos principais nutrientes para as plantas, Figura 24. Através da Figura 24, pode-se observar que a maioria dos nutrientes tem uma maior disponibilidade na

faixa de pH entre 6-7, possivelmente porque estão mais solúveis na solução do solo, tornando-se mais disponíveis para serem absorvidos pelas plantas.

A disponibilidade dos nutrientes é determinada por vários fatores, destacando-se o pH, pois este definirá a forma como o elemento químico estará presente na solução do solo, para ser disponibilizado em maior ou menor quantidade para as plantas [151]. Essa disponibilidade varia de acordo com a solubilidade dos elementos químicos na solução do solo [152].

Figura 24: Disponibilidade dos nutrientes de acordo com o pH.



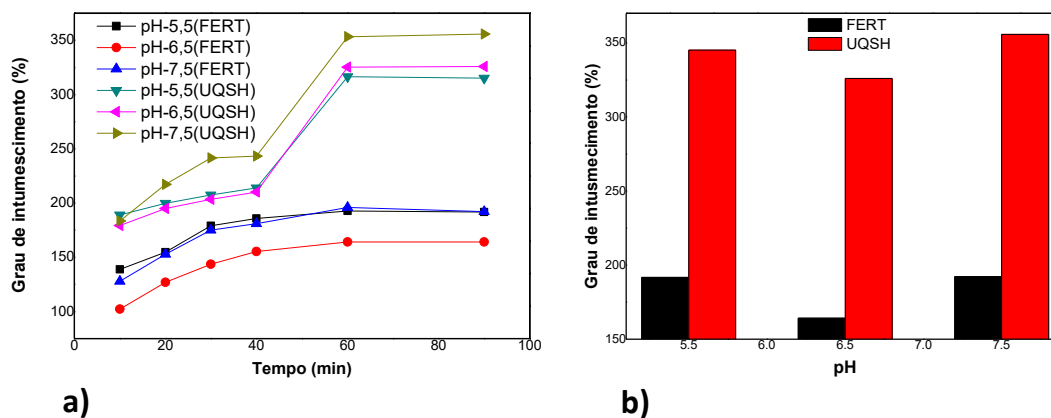
Fonte: Broch *et al.* 2010 [152].

No gráfico da Figura 25a, pode-se observar que o FERT1 apresenta uma boa capacidade de absorção de água, atingindo no equilíbrio (60 min.) valores de intumescimento próximos a 200% em todos os valores de pH analisados, enquanto que as esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) apresentaram uma expansão superior a 300%, indicando que o Fertilizante possui uma rede polimérica com maior resistência a permeabilidade de solventes, caracterizada pela menor absorção de água destilada.

Messa *et al.* 2016 [108] produziram um Fertilizante de liberação controlada de nitrato de potássio revestido por híbridos de quitosana-argila e

obtiveram em água destilada um grau de intumescimento de 192% no tempo de equilíbrio de 150 minutos.

Figura 25: a) Tempo *versus* grau de intumescimento e pH; b) pH *versus* grau de intumescimento para o FERT1 e as esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) em água destilada, pH 5,5; 6,5 e 7,5. Condições: 0,2 g de cada material; 100 mL água destilada.



Na Figura 25b têm-se o gráfico de barras (pH *versus* grau de intumescimento) do FERT1 e das esferas UQSH. Este foi construído utilizando os dados do intumescimento máximo, obtidos do gráfico da Figura 25a, para melhor visualização do efeito do reticulante na síntese do FERT1.

Através do gráfico, nota-se que as esferas UQSH apresentaram grau de expansão muito superior ao FERT1 em todos os valores de pH, possivelmente devido a adição do reticulante na síntese do FERT1, conferindo ao material uma maior quantidade de cadeias unidas por ligações cruzadas dificultando a entrada de solvente [153]. No solo, essa é uma característica importante, uma vez que irá garantir que a água penetre lentamente no Fertilizante, liberando os nutrientes de forma controlada para a planta.

Segundo Harris *et al.* 2009 [154], polímeros compostos com reticulantes apresentam, geralmente, um menor grau de expansão, em relação aos sintetizados sem agentes reticulantes, por conta das ligações cruzadas. Desta forma esse teste também pode ser utilizado para avaliar a reticulação de maneira indireta, visto que o intumescimento depende do grau de reticulação do material [150].

Ainda na Figura 25b, pode-se visualizar também que o grau de intumescimento é influenciado pelo pH. Observa-se que ambos os materiais apresentaram maior grau de intumescimento em pH 5,5 e 7,5, possivelmente porque em pH 6,5 há presença de grupos de elevada densidade de cargas positivas, devido à protonação dos grupos amino na cadeia principal da quitosana, que dificultam a absorção de solvente pelos materiais [155].

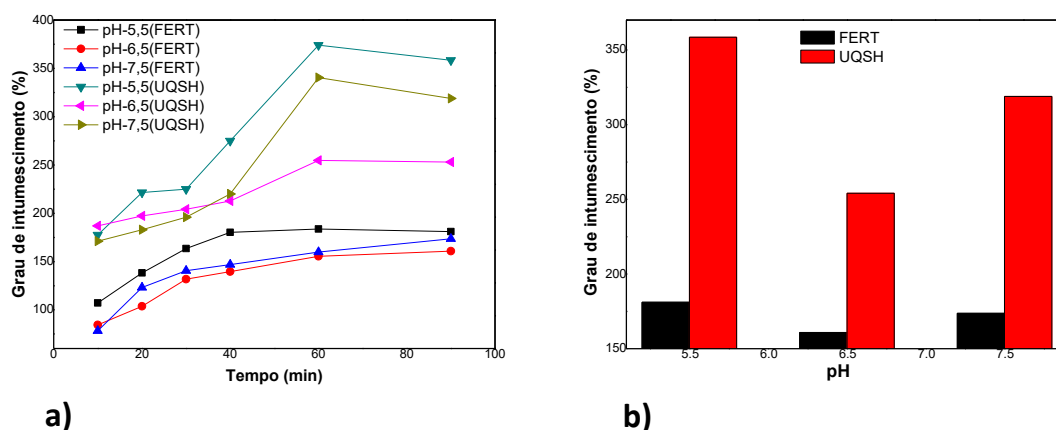
No entanto, a quantidade de solvente absorvido pelo material também é influenciada pela hidrofiliabilidade do polímero [153]. Assim, como o polímero utilizado para revestir o fertilizante teve seu caráter hidrofóbico aumentado pelo reticulante ao longo das camadas, a interação da água com o polímero foi reduzida, diminuindo o seu grau de intumescimento.

O tipo de reticulante também pode influenciar no grau de intumescimento do material. Segundo Bispo (2004) [156], Muzzarelli (2009) [157], dependendo do reticulante, pequenas quantidades do mesmo não modificam muito o intumescimento, porém o acréscimo de determinadas quantidades, podem reduzi-lo bastante, por conta da hidrofiliabilidade e eficiência do agente reticulante.

Assim, o reticulante utilizado nesse trabalho mostrou-se eficiente, pois a quantidade adicionada conferiu ao material uma menor capacidade de permeabilidade a água, reduzindo o seu grau de intumescimento. Adicionalmente, o reticulante (aguapé) utilizado é uma biomassa, considerada um passivo ambiental, que também pode ser fonte de nutrientes para o solo [87].

Na Figura 26, têm-se os gráficos dos materiais em solução de ácido cítrico para tentar simular o ambiente das raízes das plantas, onde há presença desse ácido [158]. Através deles pode-se observar que os Fertilizantes e as esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) tiveram comportamento similar ao apresentado em água destilada em todos os valores de pH, indicando que o Fertilizante de Liberação Lenta consegue ter um padrão de intumescimento semelhante e o reticulante conseguiu ser eficiente nas soluções estudadas.

Figura 26: a) Tempo *versus* grau de intumescimento; b) pH *versus* grau de intumescimento para Fertilizante (FERT1) e esferas de ureia, quitosana e substâncias (UQSH) em ácido cítrico, pH 5,5, 6,5, 7,5. Condições: 0,2 g da amostra; 100 mL de ácido cítrico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a 25°C .



Desta forma, o reticulante aguapé utilizado na síntese mostrou-se eficiente na reticulação do Fertilizante, regulando a quantidade de solvente que adentra no mesmo, fazendo com que este venha a possivelmente liberar seus nutrientes de forma lenta e com o potencial de atender as necessidades das plantas.

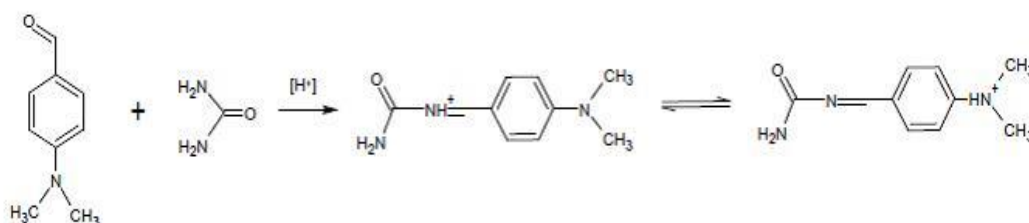
Adicionalmente, este material pode ser utilizado como condicionador do solo, uma vez que melhora a disponibilidade de água, ao conseguir absorvê-la, para liberar depois no sistema solo-planta [159]. Para o FERT2 não possível realizar esse ensaio, pois os grânulos do material dissolveram-se rapidamente no meio aquoso, impossibilitando a pesagem do material, para determinação do intumescimento, durante o transcorrer do experimento.

4.5 Análise da ureia

A análise de ureia em água foi realizada através da reação com o 4-(dimetilamino)benzaldeído, visando a obtenção de um complexo colorido amarelo para determinação do analito por meio de espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) [109], uma vez que a ureia é um composto orgânico que não possui grupos que absorvem na região do ultravioleta e

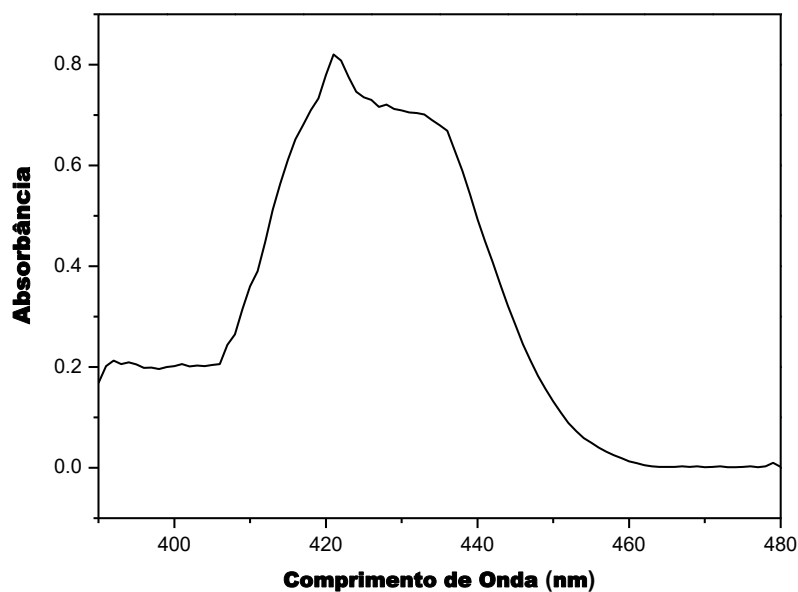
visível, o que inviabiliza sua análise por meio dessa técnica, sem a ligação com outros compostos cromóforos. Na Figura 27, têm-se a reação entre a ureia e o 4- (dimetilamino)benzaldeído que gerou uma base de Schiff de cor amarela com absorção no comprimento de onda de 421 nm [109].

Figura 27: Reação colorimétrica entre ureia e 4- (dimetilamino)benzaldeído [109].



O espectro UV-Vis obtido para o referido analito na faixa de 390-480 nm [109] é apresentado na Figura 28, onde observa-se que a ureia obteve absorção máxima no comprimento de onda de 421 nm.

Figura 28: Espectro eletrônico no visível do composto formado entre a ureia e 4- (dimetilamino)benzaldeído, no intervalo de 390-480 nm em solução de ureia (2,0 mol L⁻¹).

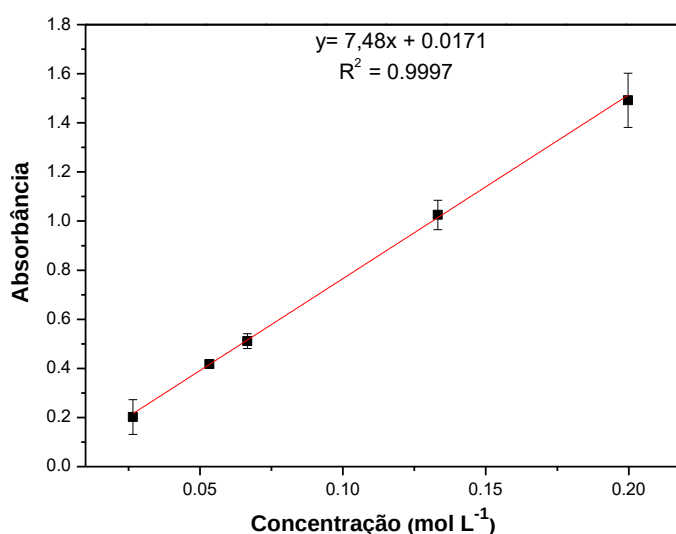


Bortoletto (2015) [119], desenvolveu revestimentos polímeros para liberação controlada de ureia e utilizou a técnica de espectrofotometria na

região do Ultravioleta e visível e o mesmo método [109] supracitado para quantificação de ureia em meio aquoso, nos ensaios de liberação do Fertilizante.

Para determinação da concentração de ureia e avaliação da linearidade do método foi construída uma curva de calibração, esta representa uma faixa linear que relaciona a resposta ou sinal com a concentração do analito [160]. Na Figura 29, têm-se o gráfico da curva com o respectivo coeficiente de determinação (R^2) e equação da reta.

Figura 29: Curva analítica obtida da determinação de ureia em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda de 421 nm.



Na Figura 29, nota-se que o coeficiente de determinação (R^2) foi 0,9997. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [161] na Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, recomenda-se que esse coeficiente seja igual a 0,99, enquanto o Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [162], admite valores acima de 0,90.

Deste modo, pode-se inferir que a curva de calibração apresentou boa resposta linear, uma vez que, obteve um coeficiente de determinação superior aos exigidos pelos principais órgãos vigentes, evidenciando que o método proposto é eficiente para determinação de ureia em água.

4.6 Teste de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados visando simular como o efeito da chuva ou irrigação contribuem para a perda de nitrogênio na forma de nitrato e amônio no sistema solo-planta, bem como avaliar o quanto os materiais produzidos neste trabalho podem reduzir essas perdas.

Na Tabela 5, nota-se que todos os tratamentos apresentaram uma maior lixiviação de amônio (NH_4^+) em relação ao nitrato (NO_3^-), provavelmente devido ao curto intervalo de tempo em que foi realizado o experimento, não sendo suficiente para ocorrer a oxidação de todos os íons amônio a nitrato. Binkley *et al.* (1999) [163] afirmaram que, em condições de campo, a oxidação de NH_4^+ em NO_3^- ocorre em um prazo de semanas ou meses. Rogeri *et al.* 2015 [164], afirmam que no solo praticamente todo o NH_4^+ é convertido a NO_3^- em até 40 dias.

Tabela 5: Concentrações de amônio, nitrato e nitrogênio total, obtidos a partir do lixiviado de um Argissolo do campus rural da Universidade Federal de Sergipe, fertilizado com doses de ureia, FERT1 E FERT2, equivalente a 200 kg h^{-1} . Condições: 0,25g de ureia, 0,56g do FERT1, 0,23g do FERT2; 1,4 kg de solo; 400 mL de água; Tempo: 2h.

Tratamento	Amônio (NH_4^+) (mg L^{-1})	Nitrato (NO_3^-) (mg L^{-1})	Nitrogênio Total (mg L^{-1})
Ureia	41,3±0,074	13,1±0,31	54,4
FERT1	0,82±0,02	0	0,82
FERT2	3,5±0,02	0	3,5

A maior lixiviação de amônio também pode ser decorrente da baixa Capacidade de Troca Catiônica do Solo (CTC) que pode ter contribuído para a baixa retenção desse íon no complexo de troca do solo, facilitando sua lixiviação. Araújo *et al.* (2004) [165], observaram que o aumento da CTC do solo, feita por meio de calagem, reduz a perda do NH_4^+ por lixiviação, no entanto pode aumentar as perdas por volatilização.

O pH do solo (5,11) utilizado no experimento também pode ter contribuído para maior lixiviação de amônio, uma vez que, em valores de pH

ácidos há predominância de íons amônio em relação a nitrato. Silva *et al.* (1994) [166] sugerem ser o grau de acidez do solo o principal fator condicionante do processo de nitrificação. Segundo esses autores, as taxas de nitrificação caem rapidamente em valores de pH menores que 6,0, tornando-se bastante reduzidas em solo com pH abaixo de 5,0, por conta da disponibilidade de espécies em cada valor de pH.

Ainda na Tabela 5, observa-se que a ureia liberou os maiores teores de amônio e nitrato, quando comparada aos demais Fertilizantes, devido ao fato de ser muito solúvel, sendo rapidamente hidrolisada pela enzima urease e convertida em outras formas químicas, ficando mais suscetível as diversas formas de perdas, como a lixiviação do amônio e do nitrato [167].

Por outro lado, os Fertilizantes produzidos neste trabalho apresentaram bons resultados, com destaque para o FERT1, que lixiviou uma quantidade muito menor de amônio em relação a ureia e cerca de 4 vezes menor que o FERT2, e não apresentou lixiviação de nitrato. Assim o FERT1 demonstrou alto potencial para aplicação em campo, pois conseguiu eliminar uma das principais formas de perdas provenientes da aplicação de ureia, a lixiviação do nitrato, responsável por prejuízos que podem variar de 25 a 70% da ureia aplicada [168].

Além disso, este pode minimizar os danos ambientais decorrentes da contaminação de águas subterrâneas e superficiais por altas concentrações de nitrato. Chowdary *et al.* 2005 [169] relataram que em áreas exploradas com agricultura irrigada as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas, algumas vezes excedem 200 mg L⁻¹, bem acima do limite estabelecido pela legislação brasileira (10 mg L⁻¹), podendo causar sérios danos à saúde dos seres humanos.

Yuasong *et al.* 2019 [170], produziram Fertilizantes de liberação lenta para aplicação na produção de pêssego e conseguiram reduzir significativamente as perdas por lixiviação em comparação com a aplicação de ureia.

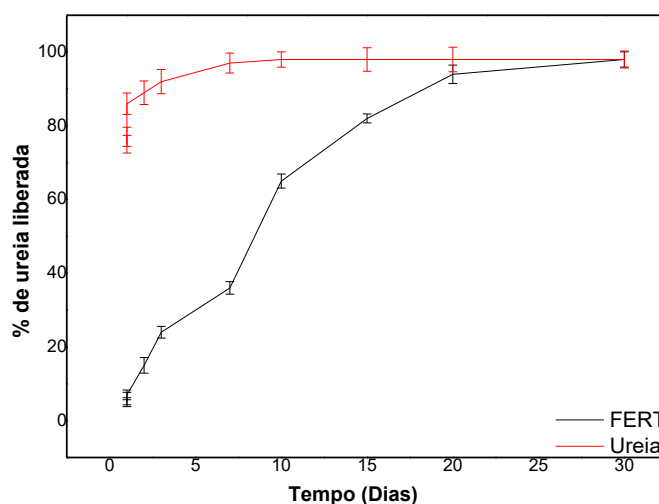
Desta maneira, através da análise dos dados apresentados na Tabela 5, nota-se que o FERT1 apresentou-se como um material com maior potencial para reduzir as perdas por lixiviação de amônio e nitrato da ureia em comparação com o FERT2. Assim, o FERT1 apresenta-se como uma

alternativa para aumentar a eficiência do uso dos Fertilizantes nitrogenados na agricultura, bem como reduzir os problemas ambientais decorrentes de suas perdas por lixiviação de amônio e nitrato.

4.7 Ensaios de liberação em água

Os ensaios de liberação em água foram realizados visando analisar a eficiência da quitosana reticulada por aguapé para controlar a liberação de ureia. Na Figura 30, têm-se o gráfico da porcentagem de ureia liberada do FERT1 e da ureia, em água destilada, durante 30 dias.

Figura 30: Porcentagem de liberação do FERT1 e da Ureia em água destilada. Condições: 0,2g do material; 200 mL de água destilada a 25°C.



Para o FERT2 não foi possível construir este gráfico, pois os grânulos do material dissolveram-se rapidamente no meio aquoso, devido aos buracos apresentados em sua superfície na imagem de MEV (Figura 21b), decorrentes possivelmente da ausência de uma ligação cruzada forte entre o grânulo da ureia e os componentes utilizados nas camadas do revestimento, diferentemente do FERT1 em que todos os componentes foram sintetizados conjuntamente para a formação do grânulo, favorecendo as interações químicas e o desenvolvimento de ligações cruzadas.

Na Figura 30, observa-se que no primeiro dia quase não ocorreu liberação do FERT1, no entanto a partir do 2º dia, começou a ocorrer a liberação de ureia, que depois do 3º dia tornou-se crescente, e a partir 20º dia passou a ser constante. Segundo Shaviv *et al.* 2005 [69], a liberação de nutrientes dos Fertilizantes apresenta um padrão, com a primeira fase de liberação lenta, na qual quase não ocorre liberação, passando para uma segunda fase de liberação mais rápida (fase linear) e, posteriormente, na terceira e última fase, ocorre a disponibilização total do nutriente.

Esta cinética de liberação permite que o FERT1 consiga possivelmente fornecer nutrientes de maneira regular e contínua em sincronia com a necessidade da cultura, reduzindo os custos com reaplicação, mão de obra, transporte de fertilizantes e adubação de cobertura.

Du *et al.* 2006 [171], explicam que o atraso na liberação inicial do Fertilizante é decorrente da necessidade de preenchimento de água nos espaços porosos ou cavidades internas do grânulo (Figura 19). Quando este estágio é atingido, inicia-se a liberação dos nutrientes, esta depende da solubilidade, difusividade, temperatura e permeabilidade de água através do polímero de revestimento [172].

Ainda na Figura 29, pode-se visualizar que a ureia apresenta liberação máxima logo nos primeiros dias, liberando nitrogênio mais rapidamente do que as culturas podem efetivamente absorvê-lo e assimilá-lo para o crescimento, podendo dessa forma causar acidez excessiva no solo e transformar-se em outros compostos químicos que venham a provocar danos ambientais. Além disso, esse comportamento irá requerer que novas doses de Fertilizante venham a ser aplicadas para atender as necessidades nutricionais do cultivo, acarretando em um aumento de custo para plantação [173].

Amate-Ureña *et al.* (2011) [174] ressaltam que os danos ambientais ocasionados pelo uso indiscriminado dos atuais Fertilizantes nitrogenados convencionais não se limitam a contaminar as águas superficiais e subterrâneas, mas também, contribuem para a emissão de gases para a atmosfera, como o óxido nitroso, ocasionando mudanças climáticas.

No gráfico, nota-se também que o FERT1 apresentou uma taxa de liberação de 7% nas primeiras 24h e atingiu a liberação máxima após 30 dias, diferentemente da ureia que liberou 75% em 24h e alcançou o máximo no 7º dia.

Assim, o FERT1 pode ser considerado como um Fertilizante de Liberação Lenta, visto que apresentou uma liberação muito mais lenta que a ureia, fonte convencionalmente utilizada na agricultura brasileira [4]. Os resultados apresentados pelo FERT1 o credenciam como um material com características promissoras para aplicação em cultivos. Li *et al.* 2018 [144], produziram um FLL e obtiveram uma taxa de liberação de 74% em 15 dias.

Desta forma, o FERT1 apresenta-se como um material com potencial de aumentar a eficiência da adubação nitrogenada e reduzir as frequências de aplicações e as perdas de nitrogênio no sistema solo-planta-atmosfera, implicando em menor impacto ambiental e melhor ajuste da disponibilidade à demanda dos nutrientes requeridos pelas plantas.

5 CONCLUSÕES

Através da análise de FTIR foi possível observar os principais grupos que compõem os materiais precursores utilizados na síntese dos Fertilizantes de Liberação Lenta, demonstrando possíveis interações entre os componentes, sugerindo as possíveis formações dos materiais propostos. As análises elementares do FERT1 e FERT2 demonstraram que os materiais possuem boa composição elementar para aplicação em solo.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitiu visualizar que o FERT1 apresenta características de superfície com potencial para controlar a liberação de ureia. Entretanto o FERT2, apresentou buracos e irregularidades em sua superfície que podem dificultar ou acelerar o processo de liberação.

Por meio de MEV-EDS foi possível visualizar que a superfície do FERT1 é composta por KCl, classificando-o como um Fertilizante binário (NK), demonstrando que o FERT1 é um material com atributos para aplicação agronômica, uma vez que, além de controlar as perdas de ureia pode também reduzir os custos oriundos da aplicação de outros Fertilizantes para suprimento do K, tornando-o economicamente viável para uma aplicação em campo.

Os ensaios de intumescimento demonstraram que o reticulante utilizado na síntese do FERT1 foi eficiente, ratificando a eficácia da síntese para produzir um material reticulado por ligações cruzadas com potencial para controlar a dissolução de ureia. Para o FERT2, não foi possível realizar esse ensaio por conta dos numerosos buracos em sua superfície, decorrentes da ausência de ligações cruzadas fortes entre os grânulos de ureia e o revestimento utilizado.

A curva analítica construída apresentou coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,99, evidenciando que o método proposto é eficiente para determinação de ureia em água.

Os testes de lixiviação demonstraram que o FERT1, lixiviou uma concentração muito pequena de amônio, cerca de 4 vezes menor que o FERT2, e não apresentou lixiviação de nitrato, credenciando-o como um material mais promissor que o FERT2 para aplicação em cultivos, por reduzir de forma significativamente uma das principais formas de perdas da ureia.

Os ensaios de liberação em água mostraram que o FERT1 atende aos requisitos para ser classificado como um Fertilizante de Liberação Lenta, bem como pode liberar nitrogênio em sincronia com as necessidades dos cultivos, caracterizando-o como um ótimo material para aplicação em campo.

Desta forma, o FERT1 apresenta-se como um material com melhores características que o FERT2 para redução das perdas de ureia e minimização dos impactos ambientais no sistema solo-planta-atmosfera. Entretanto o FERT2, também apresenta características promissoras para aplicação na agricultura, sendo necessário apenas alguns ajustes em sua composição visando obter melhores propriedades para liberação lenta.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Disponível em: http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf. Acessado em 10/12/2018.
- [2] Araújo, B.R.; Romão, L.P.C.; Doumer, M.E.; Mangrich, A.S. Evaluation of the Interactions between Chitosan and Humics in Media for the Controlled Release of Nitrogen fertilizer. *J. Environ. Manage.*, **2017**, 122–131.
- [3] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. Agricultural production by countries. **2005**.
- [4] Trenkel, M.E. Slow-and controlled-release and stabilized Fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *IFA*. **2010**.
- [5] Azeem, B.; KuShaari, K.; Man, Z.B.; Basit, A.; Thanh, T.H. Review on materials e methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Control. Release*. **2014**, 11-21.
- [6] Costa, M.M.E.; Cabral-Albuquerque, E.C.M.; Alves, T.L.M.; Pinto, J.C.; Fialho, R.L. Use of Polyhydroxybutyrate and Ethyl Cellulose for Coating of Urea Granules. *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 9984-9991.
- [7] França, D.; Medina, A.F.; Messa, L.L.; Souza, C.F.; Faeza, R. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 47-55.
- [8] Kean, T.; Thanou, M. **Biodegradação, biodistribuição e toxicidade da quitosana**. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **2010**, 3-11.
- [9] Laranjeira, M.C.M., Fávere, V.T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial. *Quim. Nova*. **2009**, 672-678.
- [10] Boguta, P.; Sokolowska, Z. Interactions of Zn (II) ions with humic acids isolated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical propertie. *PLoS*. **2016**, 1-20.

- [11] Canellas, L.P.; Olivares, F.L.; Aguiara, N.O.; Jones, D.L.; Nebbioso, A.; Mazzeic, P.; Piccoloc, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci Hortic.* **2015**, 15-27.
- [12] Rosa, D.M.; Nóbrega, L.H.P.; Mauli, M.M.; Lima, G.P.; Pacheco, F.P. Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. *Revista Ciência Agronômica.* **2017**, 221-230.
- [13] Costa, A.S.; Romão, L.P.C.; Araújo, B.R.; Lucas, S.C.O.; Maciel, S.T.A.; Wisniewski Jr., A.; Alexandre, M.R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresour. Technol.* **2012**, 31-39.
- [14] Borsari, F. Substâncias húmicas. *Agro DBO.* **2013**, 44.
- [15] Bezuglova, O.S.; Polienko, E.A.; Gorovtsov, A.V.; Lyhman, V.A.; Pavlov, P.D. The effect of humic substances on winter wheat yield and fertility of ordinary chernozem. *Ann. Agrar. Sci.* **2017**, 239-242.
- [16] Selim, E.M.; Mosa, A.A. Fertigation of humic substances improves yield and quality of broccoli and nutrient retention in a sandy soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2012**, 273-281.
- [17] Grinhut, T.; Hadar, Y.; Chen, Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. *Fungal Biol.* **2007**, 179–189.
- [18] Battin, T.J.; Luyssaert, S.; Kaplan de L.A.; Aufdenkampe, A.K.; Richter, A.; Tranvik, L.J. The unlimited carbon cycle. *Nat. Geosci.* **2010**, 598–600.
- [19] Wolwerton, B.C.; Mcdonald, R. The Water Hyacinth: From prolific pest to potencial provider. *Amblo.*, **1979**, 2-9.
- [20] Téllez, R.T.; De Rodrigues, L.E.M.; Granado, G.L.; Pérez; E.A.; López, R.M.; Guzmán, J.M.S. The water hyacinth, eichhornia crassipes: an invasive plant in the guadiana river basin (spain). *Aquat. Inv.* **2012**, 42–53.

- [21] Shu, X.; Deng, Q.; Zhang, Q.; Wang, W. Comparative Responses of two Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Cultivars to Different Planting Densities. *Aquatic Botany*. **2015**, 1–8.
- [22] Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katamaya, A. Characteristic of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, 653-659.
- [23] Civardi, E.A.; Neto, A.N.S.; Ragagnin, V.A.; Godoy, E.R.; Brod, E. Ureia de liberação lenta aplicada superficialmente e ureia comum incorporada ao solo no rendimento do milho. *Trop.* **2011**, 52-59.
- {24} Cantarella, H.; Mattos Jr. D.; Quaggio, J.A.; Rigolin, A.T. Fruit yield of valencia sweet orange fertilizer with different N sources and the losses of applied N. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* **2003**, 215-223.
- [25] Martins, C.R.; Pereira, P.A.P.; Lopes, W.A.; Andrade, J.B. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância da química na atmosfera. *Atmosfera*. **2003**, 65.
- [26] Tasca, F.A.; Ernani, P.R.; Rogeri, D.A.; Gatibon, L.C.; Cassol, P.C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *R. Bras. Ci. Solo*. **2011**, 493-502.
- [27] Campo, R.J.; Hungria, M. Protocolo para análise da qualidade e da eficiência agrônômica de inoculantes, estirpes e outras tecnologias relacionadas ao processo de fixação biológica do nitrogênio em leguminosas. *EMBRAPA*. **2007**. 89-123.
- [28] Filoso, S.; Martinelli, L.A.; Howart, R.W.; Boyer, E.W.; Dentener, F. Human activities changing the nitrogen cycle in Brasil. *Biogeochemistry*. **2006**, 61-89.
- [29] Lessa, R.N.T.; Macarthy, V.F.; LEITE, C.C.; Oliveira, B. Universidade Federal de Pelotas. Instituto de química e geociências. **2007**, 13.
- [30] Liu, G.; LI, Y.; Alva, A.K. High water regime can reduce ammonia volatilization from soils under potato production. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **2007**, 1203-1220.

- [31] Clay, D.E.; Malzer, G.L.; Anderson, J.L. Ammonia volatilization from urea as influenced by soil temperature, soil water content, and nitrification and hydrolysis inhibitors. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1990**, 263-266.
- [32] Sengik, E.; Kiehl, J.C. Efeito de resíduos orgânicos e do fosfato monocálcico na volatilização de amônia em terra tratada com ureia. *R. Bras. Ci. Solo.* **2001**, 321-326.
- [33] Cantarella, H.; Correa, L.A.; Primavesi, A.C.; Primavesi, O.; Freitas, A.R.; Silva, A.G. Perdas diárias de amônia por volatilização, de duas fontes de abubo nitrogenado aplicadas na superfície de pastagem de capim Coastcross. *Reunião anual da sociedade brasileira de zootecnia.* **2001**, 330-331.
- [34] Schulten, H.R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biol Fert Soils.* **1998**, 1-15.
- [35] Melgar, R.; Camozzi, M.E.; Figueroa, M.M. Guia de Fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales. *Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária.* **1999**, 13-25.
- [36] Cantarella, H.; Raij, B.; Quaggio, J.A. Soil and plant analyses for lime and fertilizer recommendations in Brazil. *Comm. Soil, Plant. Anal.* **1998**, 1691-1706.
- [37] Cantarella, H.; Raij, B.; Adubação nitrogenada no estado de São Paulo. *SBCS.* **1986**, 47-79.
- [38] Bouchard, D.C.; Willians, M.K.; Surampalli, R.Y. Nitrate contamination of ground water: sources and potencial helth effects. *J Am Water Works Assoc.*, **1992**, 84-90.
- [39] Neiverth, C.A. Lixiviação de nitrato e amônio em colunas inderformadas de solos de uma pedossequência do estado do Paraná. Tese de doutorado. **2013**.
- [40] Water quality and treatment: A handbook of community water supplies. *AWAA.* **1990**, 167.
- [41] Smith, V.H.; Schindler, D.W. Eutrophication science: where do we go from here?. *Trends Ecol Evol.* **2009**, 201-207.

[42] Corriveau, J.; Van Bochove, E.; Savard, M.M.; Cluis, D.; Paradis, D. Occurrence of High In-Stream Nitrite Levels in a Temperate Region Agricultural Watershed. *Water Air Soil Pollut.* **2009**, 1-13.

[43] World Health Organization- WHO. Guidelines for drinking-water quality. **2011**, 1-509.

[44] Wortmann, C. Agricultural nitrogen management for water quality protection in the midwest. *EPA.* **2006**, 1-31.

[45] Disponível em: http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf. Acessado em 10/05/2019.

[46] Tchobanoglous, G.; Burton, F.L; Stensel, D.H. Wastewater engineering: treatment and reuse. *McGraw-Hill.* **2003**, 1-53

[47] Raij, B.V. Fertilidade do solo e adubação. Associação brasileira para a pesquisa da Potassa e do Fosfato. **1991**, 1-343.

[48] Reetz, H.F.; Fertilizantes e seu uso eficiente. *ANDA.* **2017**, 1-117.

[49] Novais, R.F.; Alvarez, V.H.V.; Nairam, F. B.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. Fertilidade do solo. *SBCS.* **2007**, 1-1017.

[50] Zheng, T. Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: experiments and a mathematical model describing the release rate. *Biosyst. Eng.* **2009**, 44-50.

[51] Disponível em <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>. Acessado em 02/12/2018.

[52] Zhang, S.; Yang, Y.; Gao, B.; Wan, Y.; Li, Y.C.; Zhao, C. Bio-based interpenetrating network polymer composites from locust sawdust as coating material for environmentally friendly controlled-release urea fertilizers. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, 5692-5700.

[53] Modolo, L.V; Da Silva, C.J.; Brandão, D.S.; Chaves, I.S. A minireview on what we have learned about urease inhibitors of agricultural interest since mid-2000s. *J. Adv. Res.* **2018**, 29-37.

- [54] Abalos, D.; Jeffery, S.; Sanz-Cobena, A.; Guardia, G.; Vallejo, A. Meta-analysis of the effect of urease and nitrification inhibitors on crop productivity and nitrogen use efficiency. *Agric Ecosyst Environ.* **2014**, 136-144.
- [55] Xiaoyu, N.; Yuejin, W.; Zhengyan, W.; Lin, W.; Guannan, Q.; Lixiang, Y. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. *Biosystems Engineering.* **2013**, 274-282.
- [56] Al-Zahrani, S.M. Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation *Int. J. Eng. Sci.* **1999**, 1299-1307.
- [57] Chen, D.; Suter, H.C.; Islam, A.; Edis, R. Prospects of improving efficiency of fertiliser nitrogen in Australian agriculture: A review of enhanced efficiency fertilisers. *Aust. J. Soil. Res.* **2008**, 1-14.
- [58] Rochette, P.; Macdonald, J.D.; Angers, D.; Chantini, M.H.; Gasser, M. Bertrand, N. Banding urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. *J. Environ. Qual.* **2009**, 1383-1390.
- [59] Ernani, P.R.; Bayer, C.; Steckling, C. Características químicas de solo e rendimento de matéria seca de milho em função do método de aplicação de fosfatos, em dois níveis de acidez. *R. Bras. Ci. Solo.* **2001**, 939-946.
- [60] Jones, C.A.; Koenig, R.T.; Ellsworth, J.W.; Brown, B.D.; Jackson, G.D. Management of urea fertilizer to minimize volatilization. Montana State University Extension and Washington State University Extension. **2007**, 1-12.
- [61] Ma, B.L.; Wu, T.Y.; Tremblay, N.; Deen, W.; Mclaughlin, N.B.; Morrison, M. J.; STEWART, G. On-farm assessment of the amount and timing of nitrogen Fertilizer on ammonia volatilization. *Agron. J.* **2010**, 134-144.
- [62] Sanz-Cobena, A.; Misselbrook, T.H.; Arce, A.; Mingot, J.I.; Diez, J.A. Vallejo, A. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 243-249.
- [63] Sangoi, L.; Ernani, P.R.; Lech, V.A.; Rampazzo, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. *Ci. Rural.* **2003**, 87-92.
- [64] Li, Z.F.; Yang, G.S. Research on non-point source pollution in Taihu Lake region. *J. Lake Sci.* **2004**, 83-88.

- [65] Xie, L.H.; Liu, M.Z.; Ni, B.L.; Zhang, X.; Wang, Y.F. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chem Eng J.* **2011**, 342-348.
- [66] Reetz, H.F. Fertilizantes e seu uso eficiente. *IFA.* **2016**. 1-178.
- [67] Jones, C.A.; Koenig, R.T.; Ellsworth, J.W.; Brown, B.D.; Jackson, G.D. Management of urea fertilizer to minimize volatilization. Montana State University Extension and Washington State University Extension. **2007**, 1-12.
- [68] Li, Z.F.; Yang, G.S. Research on non-point source pollution in Taihu Lake region. *J. Lake Sci.* **2004**, 83-88
- [69] Shaviv, A. Controlled release fertilizers. *IFA.* **2005**.
- [70] Xie, L.H.; Liu, M.Z.; Ni, B.L.; Zhang, X.; Wang, Y.F. Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite. *Chem Eng J.* **2011**, 342-348.
- [71] Almeida, L.V.B.; Muniz, R.D.E.A.; Júnior, A.; Carvalho, C.D.E. Disponibilidade de nutrientes e crescimento de porta-enxertos de citros fertilizados com Fertilizantes convencionais e de liberação lenta. *Rev. Bras. Frutic.* **2012**, 289–296.
- [72] Chien, S.H.; Prochnow, L.I.; Cantarella, H. Recent Developments of fertilizer Production and Use to Improve Nutrient Efficiency and Minimize Environmental Impacts. *Adv. Agron.* **2009**, 267.
- [73] Azeem, B.; KuShaari, K.; Man, Z.B.; Basi, A.; Thanh, T. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Control. Release.* **2014**, 11-21.
- [74] Rivero, S.; García, M.A.; Pinotti, A. Crosslinking Capacity of Tannic Acid in Plasticized Chitosan Films. *Carbohydr Polym.* **2010**, 270–276.
- [75] Shaviv, A. Controlled release fertilizers. *IFA.*, **2001**.
- [76] Schneider, T.A.; Deladino, L.; Zaritzky, N. Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste and alginate as a matrix for the encapsulation of N fertilizer. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 2449-2458.
- [77] Chen, J.; Lü, S.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Xinming, L.; Ning, P.; Liu, M. *Sci Total Environ.* **2018**, 829-839.
- [78] Demetgül, C.; Beyazit, N. Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of Chitosan-Chromone Derivatives. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 812–817.

- [79] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Polym. Sci.* **2006**, 603-632.
- [80] Dos Santos, B.R.; Bacalhau, F.B.; Dos Santos T.P; Souza, C.F.; Faez, R. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 340-346.
- [81] Sabadini, R.C.; Martins, V.C.A.; Pawlicka, A. Synthesis and characterization of gellan gum: chitosan biohydrogels for soil humidity control and fertilizer release. *Cellulose.* **2015**, 2045-2054.
- [82] Liu, L. A review: controlled release systems for agricultural and food applications. *ACS.* **2008**, 265-281.
- [83] Tomaszewska, M.; Jarosiewicz, A.; Karakulski, K. Physical and Chemical Characteristics of Polymer Coatings in CRF Formulation. *Desalination.* **2002**, 319–323.
- [84] Zhang, S.Q; Yuan, L.; Li, W.; Lin, Z.A; Li, Y.T; Hu, S. W; ZHAO, B.Q. Effects of Urea Enhanced with Different Weathered Coal-Derived Humic Acid Components on Maize Yield and Fate of fertilizer Nitrogen. *J. Integr. Agric.* **2019**, 656–666.
- [85] Maitra, J.; Shukla, V.K. *AJPSE.* **2014**, 25-31.
- [86] Rivero, S.; García, M.A.; Pinotti, A. Crosslinking Capacity of Tannic Acid in Plasticized Chitosan Films. *Carbohydr Polym.* **2010**, 270–276.
- [87] Priya, P.; Nikhitha, S.O.; Anand, C.; Dipin Nath, R.S.; Krishnakumar, B. Biomethanation of Water Hyacinth Biomass. *Bioresour. Technol.* **2018**, 288–292.
- [88] Water Hyacinth – Can its Aggressive Invasion be controlled? Environmental Development. UNEP, **2013**, 139-154.
- [89] Pena-Mendez, E.M.; Havel, J.; Patocka, J. Humic substances- compounds of still Unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.* **2005**, 13-24.
- [90] Mikkelsen, R. L. Humic materials for agriculture. *BCI*, **2005**, 6-10,.

- [91] Lipczynska-Kochany, E. Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review', *Chemosphere*. **2018**, 420–437.
- [92] Filho, A.V.; Silva, M.I.V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. Disponível em: <http://audienciapublica.ana.gov.br>. Acesso em 25/03/2019.
- [93] Rochfort, S.; Ezernieks, V.; Mele, P.M. Kitching metabólômicas RMN para análise do solo, fornecer dados ortogonais complementares a MIR e a química tradicional solo aproxima - um estudo de uso do solo. *Magn. Reson. Chem.* **2015**, 719-725.
- [94] Wu, M.; Song, M.Y.; Liu, M.; Jiang, C.Y.; Li, Z.P. Fungicidal activities of soil humic/fulvic acids as related to their chemical structures in greenhouse vegetable fields with cultivation chronosequence. *Sci. Rep.* **2016**, 32-858.
- [95] Hedges, J.I.; Eglinton, G.; Hatcher, P.G.; Kirchman, D.L.; Arnisti, C.S.; Derenne, R.P.; Evershed, I.; Kögel-Knabner, J.W.; De Leeuw, R.; Littke, W.; The molecularly-uncharacterized components of non-living organic matter in natural environments. *Rev. Org. Geochem.* **2000**, 945-958.
- [96] Stevenson, F.J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. *John Wiley and Sons Inc.* **1994**, 1-5.
- [97] Perminova, I.V.; Hatfield, K.; Hertkorn, N. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. *Earth and Environmental Series*. **2005**, 3-36.
- [98] Paul, A.; Stosser, R.; Zehl, A.; Zwirnmann, E.; Vogt, R.D.; Steinberg, C.E.W. Nature and abundance of organic radicals in natural organic matter: effect of pH and irradiation. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 5897-5903.
- [99] Von Wandruszka, R. Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochem.* **2000**, 10–15.
- [100] Cabral, V.O.; Vilas Boas, D.C.; Mattos, B.B.; Teixeira, P.C. Produção de Fertilizantes organominerais a partir de substâncias húmicas. *EMBRAPA*. **2016**, 37-39.
- [101] Jang, J.; Lee, D.S. Effective phosphorus removal using chitosan/Ca-organically modified montmorillonite beads in batch and fixed-bed column studies. *J. Hazard. Mater.* **2019**, 9-18.

- [102] Silva, A.R.V.; Ferreira, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *REMAP*. **2008**, 26-35.
- [103] Arshak, K.; Moore, E.; Lyons, G.M.; Harris, J. *Sensor Review*. **2004**, 181-198.
- [104] Yamamoto, C.F.; Pereira, E.I.; Mattoso, L.H.; Matsunaka, T.; Ribeiro, C. Slow release fertilizer based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chem. Eng.* **2016**, 390-397.
- [105] Pereira, E.I.; Minussi, F.B.; Cruz, C.C.T.; Bernardi, A.C.C.; Ribeiro, C. Urea-montmorillonite-extrude nanocomposites: a novel release material. *J. Agr. Food Chem.* **2012**, 5267-5272.
- [106] Messa, L.L.; Souza, C.F.; Faez, R. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. *Polymer Testing*. **2020**, 106-196.
- [107] Malavolta, E.; Malavolta, M.L.; Cabral, C.P.; Antonioli, F. Sobre a composição mineral do aguapé (*Eichornia Crassipes*). *ESALQ*. **1989**, 155-162.
- [108] Messa, L.L.; Froesb, J.D.; Souza, C.F.; Faeza, R.. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada de Fertilizante nitrato de potássio. *Quim. Nova*. **2016**, 1215-1220.
- [109] With, T.K.; Petersen, B.; Petersen, T.D.A. Simple spectrophotometric method for the determination of urea in the blood and urine. *J Clin Pathol*. **1961**, 202-204.
- [110] Yang, X.; Jiang, R.; Lin, Y.; Li, Y.; Li, J.; Zhao, B. Nitrogen release characteristics of polyethylene-coated controlled-release fertilizers and their dependence on membrane pore structure. *Particuology*. **2018**, 158-164.
- [111] Nogueira, A.R.A., Sula, G.B. Método de Análise de Solo. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste. **2005**, 67-130.
- [112] Tedesco, M.J., Gianello, C. Bissani, C.A., Bohnen, H., Volkweiss, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **1995**, 1-174.
- [113] Prezotti, L.C.; Guarçoni, A.M. Guia de interpretação de análise de solo e foliar. *Incapar*. **2013**, 1-104.

- [114] Trumbore, S.; Camargo, P.; B. Dinâmica do Carbono do Solo. *Amazonia and Global Change*. **2009**, 451-462.
- [115] Smith, P. Land use change and soil organic carbon dynamics. *Nutr Cycl Agroecosys*. **2008**, 169-178,
- [116] Lal, R. Forest soils and carbon sequestration. *For. Ecol. Manag.* **2005**, 220-242.
- [117] Falloon, P.; Jones, C.D.; Cerri, C.E.; Al-adamat, R.; Kamoni, P.; Bhattacharyya, T.; Easter, M.; Paustian, K.; Killian, K.; Coleman, K.; Milne, E. Climate change and its impact on soil and vegetation carbon storage in Kenya, Jordan, India and Brazil. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2007**, 114-124.
- [118] Traina, S.J.; Novak, J.; Smeck, N.E. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.* **1990**, 151-153.
- [119] Bortoletto, R. Desenvolvimento de Revestimentos Poliméricos Para Liberação Controlada de Ureia. **2015**, 1-79.
- [120] Novais, R.F.; Alvarez, V.H.V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. *Fertilidade do solo*. **2007**, 376-378.
- [121] Barbosa filho, M.P.; Fageria, N.K.; Silva, O.F. Fontes e métodos de aplicação de nitrogênio em feijoeiro irrigado submetido a três níveis de acidez do solo. *Ciência e Agrotecnologia*. **2004**, 785-792.
- [122] Ku, H.H.; Hayashi, K.; Agbist, R.; Villegas-Pangga, G.; Evaluation of Fertilizer and water management effect on rice performance and greenhouse gas intensity in different seasonal weather of tropical climate. *Science of the Total Environment*. **2017**, 1254-1262.
- [123] Batista, A.P.S.; Romão, L.P.C.; Arguelho, M.L.P.M.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H.; Passos, E.A.; Rosa, A. H. Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 517-523.
- [124] Canellas, L.P.; Santos, G.A. HUMOSFERA: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. *CCTA / UENF*. **2005**, 19-20.

- [125] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F.R.V. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Cerâmica*. **2008**, 213-226.
- [126] Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fertilidade do solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. **2007**, 471-537.
- [127] Cantarella, H.; Quaggio, J.A.; Gallo, P.B.; Bolonhezi, D.; Rosseto, R.; Martins, A.L.M; Paulino, V.T.; Alcantara, P. Ammonia losses of NBPT- treated urea under brazilian soil conditions. Internacional Workshop on Enhanced Efficiency Fertilizers, **2005**.
- [128] Osman, Z.; Arof, A.K. FTIR studies of chitosan acetate based polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*. **2003**, 993-999.
- [129] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. Introdução à espectroscopia. *Cengage Learning*. **2010**, 1-708.
- [130] Valásková, M.; Rieder, M.; Matejka, V.; Capková, P.; Slíva, A. Exfoliation/Delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite-Urea Intercalates. *Appl. Clay Sci*. **2007**, 108-118.
- [131] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: *LTC*. **2006**.
- [132] Jin, X.; Cheng-Yang, N.; Deng-Yin, Z.; Yan-Hui, G.; Qi-Mi, H.; Yu-Hong, X.; Paul, B. Co-pyrolysis of rice straw and water hyacinth: product characterization, yield and biomass interaction effect. *Biomass and Bioenergy*. **2019**, 105-281.
- [133] Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Review*. **2006**, 4044–4098.
- [134] Anand, M.; Kalaivani, R.M.; Kumaraguru, A.K.; Suresh, S. Extraction and Characterization of Chitosan from Marine Crab and Squilla Collected from the Gulf of Mannar Region, South Indi. *J. Chitin Chitosan Sci*. **2014**, 280-287.

- [135] Brugnerotto, J.; Lizardi, J.; Goycoolea, F.M.; Argüelles-Monal, W.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. **2001**, 3569-3580.
- [136] Santos, J.E.; Soares, J.P.; Dockal, E.R.; Campana, S.P.; Cavalheiro, E. T.G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros*, **2003**, 242-249.
- [137] Farmer, V.C. The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society. **1974**, 1-331.
- [138] Madejová, J. Técnicas de FTIR em estudos de minerais de argila. *Vib. Spectrosc.* **2003**, 1-10.
- [139] Staroszczyk, H.; Sztuka, K.; Wolska, J.; Wojtasz-Pajac, A.; Kolodziejska, I. Interactions of fish gelatin and chitosan in uncrosslinked and crosslinked with EDC films: FT-IR study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2014**, 707-712.
- [140] Wang, D.; Liu, H.; Zhang, J.; Liu, G.; Zhang, Y.; Gao, Q. Simultaneous determination of ethyl carbamate and urea in alcoholic beverages by High-Performance Liquid Chromatography coupled with fluorescence detection. *J Agric Food Chem*. **2014**, 2797-2802.
- [141] Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G. MEV-Aplicação e preparação de amostras. *PUC-RS*. **2007**, 1-60.
- [142] Cruz, H.; Gonzalez, C.; Juárez, A.; Herrera, M.; Juarez, J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method. *J Mater Process Tech*. **2006**, 128-134.
- [143] Chen, J.; Lu, S.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Li, X.; Ning, P.; Liu, M. Environmentally friendly Fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Sci Total Environ*. **2018**, 829-839.
- [144] Li, Y.; Jia, C.; Zhang, X.; Jiang, Y.; Zhang, M.; Lu, P.; Chen, H. Synthesis and Performance of Bio-Based Epoxy Coated Urea as Controlled Release Fertilizer. *Prog. Org. Coatings*. **2018**, 50-56.

- [145] Yu, X.; Li, B. Release Mechanism of a Novel Slow-Release Nitrogen Fertilizer. *Particuology*. **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.09.005>.
- [146] Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/Fertilizantes/legislacao/in-46-de-22-11-2016-minerais-dou-7-12-16.pdf>. Acessado em 25/04/2019.
- [147] Marschner, H. Mineral nutrition of higher plants. *Academic Press*. **1995**, 889.
- [148] Ernani, P.R.; Miquelluti, D.J.; Fontoura, S.M.V.; Kaminski, J.; Almeida, J.A. Downward movement of soil cations in highly weathered soils caused by addition of gypsum. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **2006**, 571-586.
- [149] Feltran, J.C.; Corrêa, J.C.; Brancalhão, S.R. Segregação Física e Química de Fertilizantes Formulados. *Científica*. **2006**, 188-196.
- [150] Gehrke, S.H. Synthesis and Properties of Hydrogels used for Drug Delivery. *Fundamental Aspects of Polymers in Pharmaceutics*. **2000**, 473-507.
- [151] Barbosa, M. S. Manejo adequado de macro e micronutrientes na cultura da soja em solos do cerrado. Universidade Federal de Goiânia. **2014**, 45.
- [152] Broch, D.L.; Ranno, S.K. Fertilidade do solo, adubação e nutrição da cultura da soja. *Fundação MS*. **2010**, 1-37.
- [153] Bispo, V.B. Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado. **2009**, 1-206.
- [154] Harris, M.I. Pele, Estrutura, Propriedades e Envelhecimento. *SENAC*. **2009**, 1-352.
- [155] Vaarum, K.M.; Smidsrod, O.; Dumitriu, S. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility. *Marcel Dekker Inc*. **2005**, 625-660.
- [156] Bispo, V.M. Controle do Comportamento de Fases de Géis Termossensíveis de Hidroxipropil Celulose. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. **2004**, 1-101.
- [157] Muzzarelli, C.; Muzzarelli, R.A.A. Natural and Artificial Chitosan-Inorganic

Composites. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 89-94.

[158] Franchini, J.C.; Vila, F.G.; Cabrera, F., Miyazawa, M.B., Pavan, M.A.R. Transformations of plant water soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid soil. *Plant and Soil.* **2001**, 55-63.

[159] Ghormade, V.; Deshpande, M.V.; Paknikar, K.M. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.* **2011**, 792-803.

[160]Disponível em:
http://www2.dbd.pucrio.br/pergamum/tesesabertas/0116460_03_cap_03.pdf.
 Acesso em 19/05/19.

[161]Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/f6f6dc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b. Acessado em 19/05/2019.

[162] Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos *INMETRO.* **2011**, 1-20.

[163] Binkley, D.; Heather, B.; Allen, H.L. Water quality impacts of forest fertilization with nitrogen and phosphorus. *Forest Ecology and Management*, **1999**, 191-213.

[164] Rogeri, D.A.; Ernani, P.R.; Lourenço, K.S.; Cassol, P.C.; Gatiboni, L.C. Mineralização e nitrificação do nitrogênio proveniente da cama de aves aplicada ao solo. *Agriambi.* **2015**, 534-540.

[165] Araújo, A.R. Movimentação de nitrato e amônio em colunas de solo. *Ciência e Agrotecnologia.* **2004**, 537–541.

[166] Silva, C.A.; Vale, F.R.; Guilherme, L.R.G. Nitrificação em latossolos da região sul de Minas Gerais: efeito da acidez do solo. *Ciência e Prática.* **1994**, 388-394.

[167] Pereira, E.I.; Nogueira, A.R.A.; Cruz, C.C.T.; Guimarães, G.G.F.; Foschini, M.M.; Bernardi, A.C.C.; Ribeiro, C. Controlled urea release employing nanocomposites increases the efficiency of nitrogen use by forage. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 9993-10001.

- [168] Ernani, P.R.; Sangoi, L.; Rampazzo, C. Lixiviação e imobilização de nitrogênio num nitossolo como variáveis da forma de aplicação da uréia e da palha de aveia. *Rev Bras Cienc Solo*. **2002**, 993–1000.
- [169] Chowrady, N.H. Decision support framework for assessment of non-point source pollution of groundwater in large irrigation projects. *Agricultural Water Management*. **2005**, 94-225.
- [170] Yuasong, X.; Peng, F.; Zhang, Y.; Wang, J.; Zhuge, Y.; Zhang, S.; Gao, H. Effect of bag-controlled release fertilizer on nitrogen loss, greenhouse gas emissions, and nitrogen applied amount in peach production. *J. Clean. Prod.* **2019**, 258-274.
- [171] Du, C.; Zhou, J.; Shaviv, A. Release characteristics of nutrients from polymer-coated compound controlled release Fertilizers. *J Polym Environ*. **2006**, 223-230.
- [172] Mariano, E.; Costa, H.T.; Corrales, R.A.F.; Vitti, G.C. Adubos e adubação. Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz, *Universidade de São Paulo*, **2011**.
- [173] Ni, B.; Liu, M.; Lu, S.; Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethycellulose and superabsorbent coated formulations. *Chem. Eng. J.* **2009**, 892-898.
- [174] Ureña-amate, M.D.; Boutarbouch, N.D.; Socias-viciana, M.M.; Gonzáles-pradas, E. Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 368-373.