

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

**Processo de Liberação Controlada de Fosfato e seu
Controle Empregando Revestimento Polimérico:
Viabilidades e Comprovações Experimentais de uma
Resina Baseada em Óleo de Mamona**

Aluno: Diego Fernandes Da Cruz

Orientador: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

São Carlos, 2017

Diego Fernandes Da Cruz

**Processo de Liberação Controlada de Fosfato e seu
Controle Empregando Revestimento Polimérico:
Viabilidades e Comprovações Experimentais de uma
Resina Baseada em Óleo de Mamona**

Trabalho de Conclusão de Curso
Apresentado ao Instituto de Química de São
Carlos, da Universidade de São Paulo.

Bacharelado em Química com Ênfase em
Gestão da Qualidade.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wagner Luiz Polito

São Carlos, 2017

Agradecimentos

Agradeço ao meu Pai, Moacir, pelo apoio e paciência assim como as conversas jogadas fora que sempre me incentivaram correr atrás de meus sonhos por mais difíceis estes fossem de alcançar.

Agradeço a minha Mãe, Ana Luiza, por estar sempre ao meu lado, pelo amor e por acreditar em mim em todos os momentos. “Você é a nuvem na qual me deito e o Sol que ilumina o meu dia”.

Agradeço a Natália, pela paciência, incentivo que me manteve seguindo, paciência, carinho e companheirismo e pela paciência.

Agradeço ao Prof. Dr. Wagner Luiz Polito não só pelo ensino e incentivo, mas principalmente pelas boas risadas e também por acreditar em mim. Agradeço também ao Ricardo pelo ensino e paciência, assim como pelas madrugadas acordado revisando textos.

Aos meu amigos que fizeram com que essa trajetória fosse mais fácil

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

Ao CNPq por apoiar e ceder minha bolsa de pesquisa.

LISTA DE PUBLICAÇÕES DESTE TRABALHO

Artigo

CRUZ, D.F; BORTOLETTO-SANTOS, R; GUIMARÃES, G.G.F; POLITO, W.L; RIBEIRO, C. **Role of Polymeric Coating on the Phosphate Availability as a Fertilizer: Insight from Phosphate Release by Castor Polyurethane Coatings.** *J Agric Food Chem.* 2017, 65 (29), 5890-5895.

Apresentações:

XV Brazilian MRS Meeting – SBPMat 2016, Campinas, São Paulo, Brasil - **Controlled release of phosphate fertilizer using castor oil-based polyurethane coating: A phosphorus release study.** (Pôster)

67º Reunião Anual da SBPC, UFSCar, São Paulo, Brasil - **estudo da liberação controlada de dap utilizando revestimento polimérico à base de óleo de mamona.** (Pôster)

8º Jornada Científica – Embrapa/São Carlos - **Liberação controlada de fertilizante fosfatado empregando revestimento de poliuretana à base de óleo de mamona: estudo da liberação de fósforo.** (Apresentação Oral)

9º Jornada Científica – Embrapa/São Carlos - **Liberação controlada de fertilizante fosfatado a partir de revestimento polimérico à base de óleo de mamona.** (Apresentação Oral)

Resumo

Palavras-chave: óleo de mamona, liberação controlada de fertilizantes, poliuretanas, diamônio fostato

O revestimento de fertilizantes com polímeros é uma estratégia reconhecida para controlar a liberação de nutrientes e sua disponibilidade para as plantas no solo. Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de tecnologias para a aplicação dessas substâncias no solo, visando um aumento da eficiência, redução dos custos de aplicação, minimização dos impactos ambientais e das perdas por lixiviação e imobilização no solo. No entanto, a sua eficácia – e, principalmente, a eficácia dos fertilizantes fosfatados solúveis, tema abordado no presente trabalho - ainda é incerta e faltam informações a respeito das propriedades e estruturas químicas desses revestimentos. Dessa forma, propõe-se um sistema de polímero hidrofóbico à base de óleo de mamona para o controle da liberação de fósforo a partir de grânulos de diamônio fosfato (DAP). O trabalho foi divido em quatro etapas: (i) preparação dos grânulos de DAP revestidos com poliuretana (PU), obtida a partir de mamona, em proporções de 1,5% a 9,0% (em massa); (ii) caracterização e avaliação da interface entre DAP+PU, por FTIR, TG e MEV; (iii) ensaio de liberação em água para avaliar a influência do teor de revestimento utilizado (PU, em %) na liberação inicial de fósforo; e (iv) ensaio de liberação em solo usando uma proporção de P:solo de 1:2000 (em gramas). Assim, o material produzido foi sistematicamente caracterizado, com avaliação do mecanismo de liberação e disponibilidade de fosfato em um solo ácido. Os resultados indicam que os revestimentos retardam a liberação, e a disponibilidade máxima do fósforo dependem da espessura do recobrimento. Materiais com proporções de revestimento (PU) de 4,5 a 7,5% apresentaram as maiores concentrações após 336h na liberação em água, enquanto que no fertilizante não revestido o máximo de concentração foi alcançado após 168h. Na maior proporção de PU utilizada (9,0%) a concentração começou a aumentar em 168h, atingindo a máxima liberação após 672h de incubação. Esse efeito de liberação mais lenta do fertilizante é atribuído à homogeneidade do polímero e à sua porosidade. A estratégia utilizada de revestimento de grânulos de DAP com PU extraído do óleo de mamona foi efetiva na disponibilização dos íons fosfatos no solo em tempos muito maiores daqueles normalmente obtidos com o fertilizante sem revestimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação de área plantada e produtividade no Brasil	10
Figura 2. Detalhamento do sistema de nutriente revestido	11
Figura 3. Ilustração da imobilização do fósforo a partir de óxido de Ferro e Alumínio	13
Figura 4. Estrutura de um polímero poliuretânico	15
Figura 5. Drageadeira utilizada para o revestimento dos grânulos.....	17
Figura 6. Comparação entre grânulos de DAP revestidos e não revestidos com PU	18
Figura 7. Sistema de ensaio de liberação em água.....	20
Figura 8. Espectro de FTIR dos reagentes de partida e da Poliuretana.....	22
Figura 9. Espectro de TG da Poliuretana	24
Figura 10. Reações de decomposição térmica da Poliuretana.....	24
Figura 11. MEV da Interface DAP/PU x200.....	25
Figura 12. MEV da Interface DAP/PU x500.....	25
Figura 13. Dados de Liberação em Água	26
Figura 14. Demonstração de Falhas em revestimentos devido a irregularidade do grânulo	27
Figura 15. Dados da análise de fósforo remanescente nos grânulos extraídos	29
Figura 16. Fósforo disponível recuperado do solo de incubação.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as porcentagens de revestidos calculadas e obtidos experimentalmente.....	23
Tabela 2. Principais bandas de FTIR para poliuretanas.....	24
Tabela 3. Cinética de liberação de fósforo de acordo com o modelo cinético de Ritger-Peppas.....	29

GLOSSÁRIO

Siglas e abreviações

DAP – Diamônio Fosfato

PU – Poliuretana

MDI - 4,4'-difenilmetano diisocianato

TG – Termogravimetria

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica e varredura

UV-Vis – Ultravioleta-visível

P-Rem – Fósforo Remanescente

Símbolos:

P – Fósforo

P₂O₅ – Pentóxido de Fósforo (Forma Química para expressar teor de fósforo em fertilizantes NPK).

N – Nitrogênio

H⁺ = Íon hidrogênio responsável pela acidez

Fe (III) – Íon Férrico

Al (III) – Íon Alumínio

(NH₄)₂H₂PO₄ – Diamônio Fosfato (ou DAP)

OH - Hidroxila

SUMÁRIO

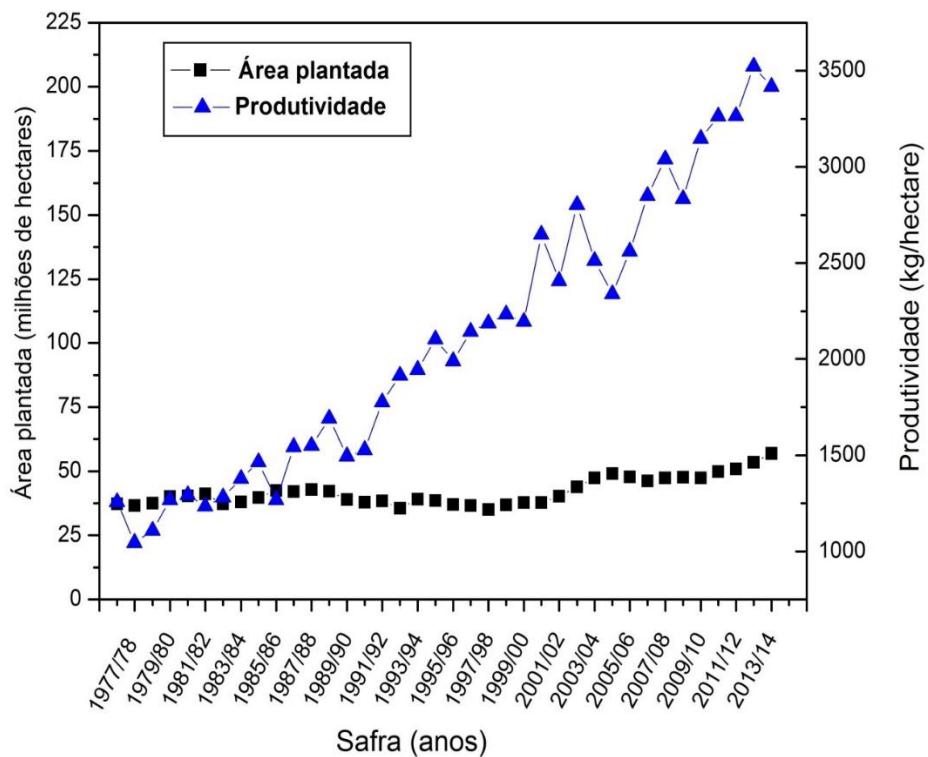
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS DE FERTILIZANTES E LIBERAÇÃO CONTROLADA	11
1.2 O SUBSTRATO A SER REVESTIDO E ASPECTOS MORFOLÓGICOS E ESTRUTURAIS DE SISTEMAS POLIMÉRICOS	12
2. OBJETIVO	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 PREPARO DOS MATERIAIS.....	17
3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	18
3.3 ENSAIO DE LIBERAÇÃO EM ÁGUA.....	19
3.4 ENSAIO DE LIBERAÇÃO EM SOLO.....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5. CONCLUSÃO	32
6. SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO.....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1. INTRODUÇÃO

Não é de hoje que existe uma demanda que visa o aumento da produção agrícola para atender as necessidades de alimentos e outras matérias-primas – como por exemplo a busca por algodão e madeira.

Esse fato tem levado a um aumento na utilização de insumos, tais como os fertilizantes minerais. A utilização desses insumos é responsável pelo aumento da produtividade mesmo sem o aumento da área plantada, como mostrado pela Figura 1, e a disponibilidade de área usada para este fim é um fator bastante limitante na produção.

Figura 1. Relação de área plantada e produtividade no Brasil



Fonte: CONAB. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2015.

Além do aumento da utilização de insumos, o Incremento da produção também se deve ao uso correto desses fertilizantes e ao desenvolvimento de materiais para revesti-los, que são os responsáveis pela liberação lenta e controlada dos nutrientes.

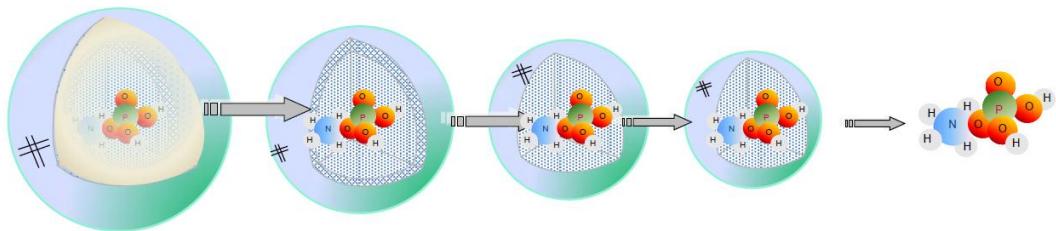
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS DE FERTILIZANTES E LIBERAÇÃO CONTROLADA

O uso de fertilizantes revestidos provocam uma redução nos gastos com a produção agrícola devido a sua alta eficácia na aplicação e sustentabilidade, atraindo produtores e setores relacionados ao agronegócio. Porém, o preparo de fertilizantes revestidos não envolve apenas a aplicação de um filme sobre o grânulo.

No revestimento de um insumo para uso na agricultura, aplica-se um polímero ou biopolímero sobre a superfície dos grânulos para controlar sua liberação, de modo que o nutriente seja disposto no solo mais lentamente, de maneira mais uniforme e, acima de tudo, que seu aproveitamento pela planta ocorra de modo a se considerar e respeitar aspectos nutricionais e de fisiologia do reino vegetal.

A Figura 2 ilustra com mais detalhes a dissolução controlada de nutrientes evidenciando de forma pictórica a dissolução do revestimento com a liberação dos fertilizantes.

Figura 2. Detalhamento do sistema de nutriente revestido



Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito.

As principais ações que envolvem preparação de filmes ou membranas protetivas sobre a superfície de grânulos de nutrientes visam controlar a taxa de liberação de fertilizantes (BORTOLIN et al, 2013; KO, CHO, RHEE, 1996; FIGUEIREDO et al, 2012)

Essas ações deverão se constituir em novas fronteiras de P&D ainda não imagináveis em termos de sustentabilidade (econômica, social e ambiental) na agricultura, visando assegurar melhores rendimentos com menor custo operacional

de fertilizantes com taxa de liberação controlada em curtos e longos intervalos de tempo (DU, ZHOU, 2002; LIAO et al, 2001; SUN et al, 2005).

Pela sua relevância, esse tema é atual e vem despertando o interesse do meio científico e empresarial, pois, ao empregar grânulos revestidos, reduz-se em até 50% a quantidade aplicada em solo.

Ao se revestir grânulos de fertilizantes, o desempenho do nutriente vegetal é determinado pelas propriedades físico-químicas dos materiais empregados, além de parâmetros típicos de manejo no campo, como o stress mecânico, higrometria e temperatura.

Seguramente, os tipos de materiais empregados sobre os grânulos de fertilizante e o manejo agrícola dos insumos revestidos modificados permitem maior precisão para alcançar metas de eficiência da nutrição efetiva, com balanceamento global de espécies fertilizantes. Tudo isso é resultante da natureza química (morfologia de membranas de revestimento ou encapsulamento).

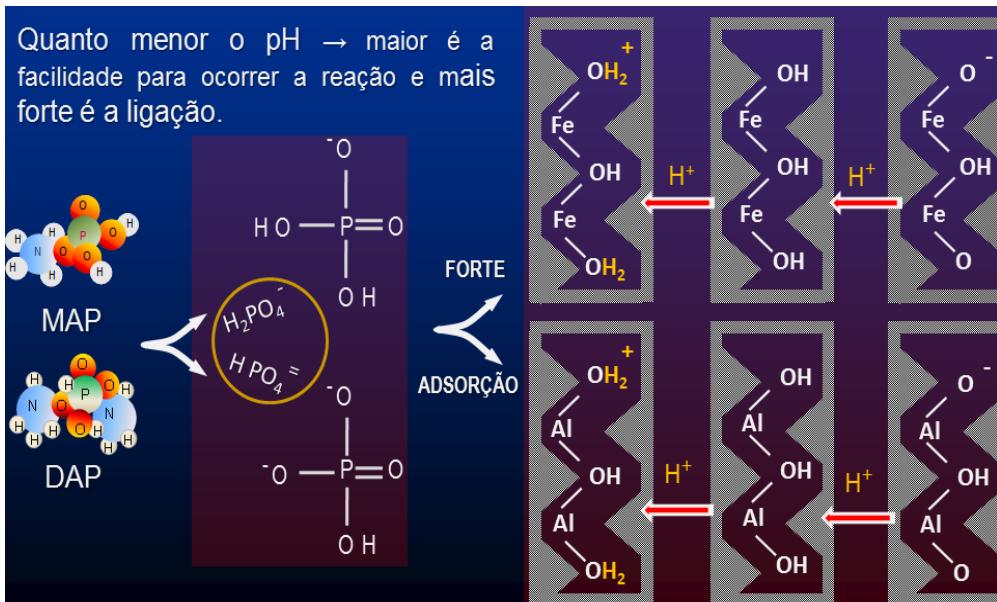
Neste contexto é que se iniciaram atividades de pesquisa visando novos sistemas de liberação controlada, bem como investigar sistemas projetados a partir de polímeros preparados com óleos vegetais – tais como o óleo de mamona -, a fim de avaliar a estabilidade do revestimento, a interface de deposição e o tempo total de liberação.

1.2 O SUBSTRATO A SER REVESTIDO E ASPECTOS MORFOLÓGICOS E ESTRUTURAIS DE SISTEMAS POLIMÉRICOS

A meta deste trabalho é a melhoria no desempenho da fertilização, e a escolha pelo Diamônio Fosfato ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$) – DAP) se deve à sua importância estratégica. Dependendo da origem do DAP, o fósforo do fertilizante reage de modo mais (ou menos) rápido com o solo sendo, por isso, convertido em formas que as plantas não absorvem, levando ao fenômeno chamado “Fixação do Fósforo”.

Solos ricos em Fe(III) e Al(III), que são componentes do solo que apresentam maior fixação por P são encontrados em grande quantidade em solos do cerrado, como mostrado pela Figura 3.

Figura 3. Ilustração da imobilização do fósforo a partir de óxido de Ferro e Alumínio



Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito

O produto comercial possui na sua constituição entre 17-18% de N e 56-58% de P₂O₅ e se apresenta na forma granulada, bem como é usado na composição de fertilizantes agrícolas secos, já que supre o solo com os elementos nitrogênio e fósforo numa forma que é assimilável pelas plantas.

Polímeros utilizados como revestimentos de fertilizantes são bastante diversificados, sendo o enfoque deste trabalho de pesquisa os sistemas poliuretânicos, envolvendo a reação de polióis de origem vegetal (óleo de mamona) para o revestimento de grânulos de DAP. Esse tipo de polímero é capaz de formar um filme semipermeável (com o controle de permeabilidade) capaz de proteger o grânulo de efeitos de hidrólise e/ou hidratação de seus componentes iônicos assim como a redução por efeitos de perda (DIEZ, CARTAGENA, VALLEJO, 1992; GARCIA et al., 1997)

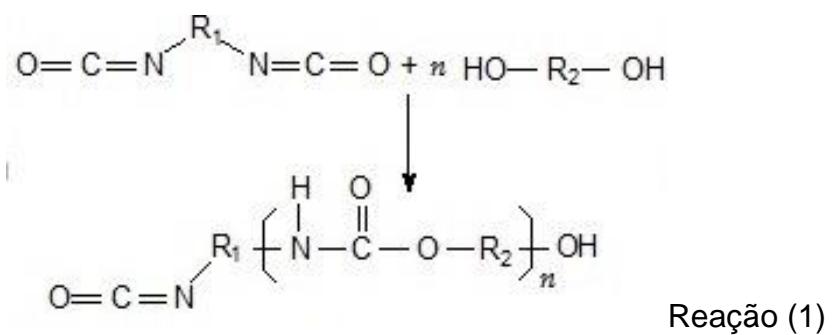
Também é importante ressaltar que o entendimento dos aspectos de microestrutura e morfologia serve de base para se explicar como o material de revestimento protege o substrato, controlando a liberação de nutrientes e melhorando as condições de absorção pela planta.

Nesse contexto, alguns trabalhos envolvendo poliuretanas já se iniciaram na Embrapa Instrumentação, buscando revestir ureia e minimizar a liberação controlada de N (BORTOLETTO-SANTOS, RIBEIRO, POLITO 2016). Assim, a poliuretana - um

polímero de condensação que pode ser obtido a partir de fontes vegetais, como óleo de mamona -, apresenta boa compatibilidade e adesão com superfícies, controlando efetivamente a liberação em períodos consideravelmente elevados, bem como se mostra efetiva em espessuras reduzidas de revestimento.

Porém, ainda necessita ser melhor estudada o emprego de PUs, principalmente, a cinética de liberação do nutriente, que pode auxiliar a entender o mecanismo pelo qual o revestimento de fato controla a liberação do nutriente.

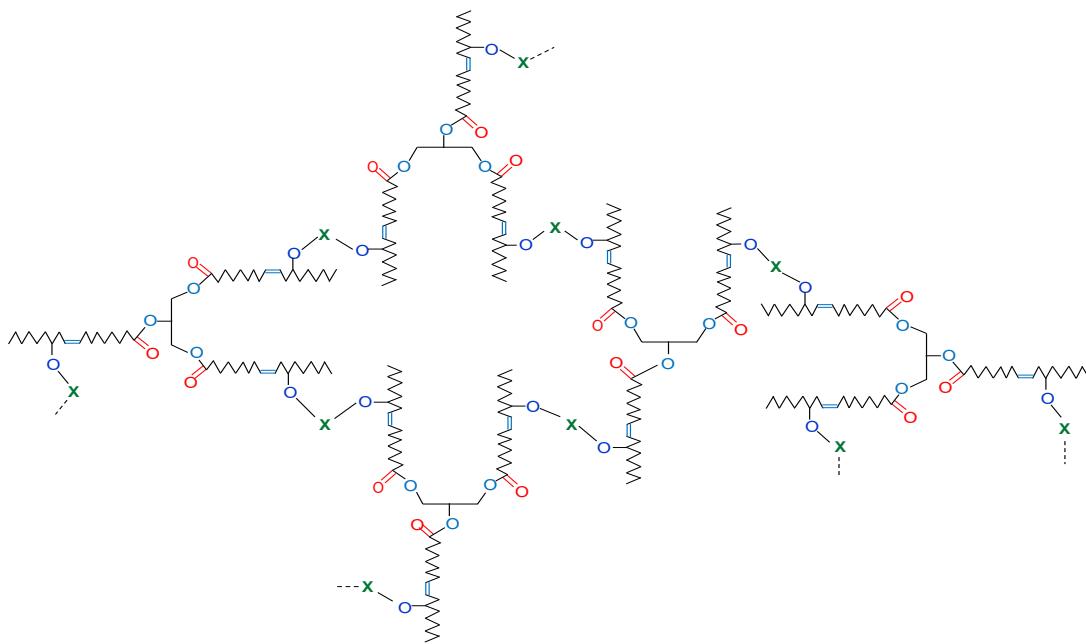
Os revestimentos com poliuretanas são formulados a partir de um isocianato e um poliól (diol ou triol), como representado na Reação (1) a seguir (WAIDNER, GRANQUIST, 2007).



A grande família das uretanas talvez seja a mais abrangente e, também, a que apresenta maior potencial na indústria de polímeros. Muito desse potencial ainda é inexplorado, especialmente na agroindústria, do ponto de vista da tecnologia de liberação controlada de nutrientes.

A Figura 4 mostra uma estrutura idealizada de um polímero poliuretânico, derivado de óleo vegetal. No caso específico do projeto, empregam-se o óleo de mamona.

Figura 4. Estrutura de um polímero poliuretânico



Fonte: Autoria de Wagner Luiz Polito

Com relação ao óleo de mamona, sua estrutura é de um Triol, porém ao ser utilizado em ligações uretanas, temos uma disponibilidade de reação de 2,65, que corresponder ao número de OHs livre para realizar reações. Isso ocorre devido ao impedimento estérico presente na molécula.

Nesses materiais, a ligação uretana forma-se repetidas vezes e esses polímeros não são derivados da simples polimerização de uma molécula uretana monomérica e, sim, de um processo de policondensação uretana, quimicamente derivada da reação de um isocianato com um grupo hidroxila, com possibilidades de formulação de sistemas mono e bicomponente.

De um modo geral, o revestimento da superfície de DAP, bem como de outros fertilizantes, pode ser feito por vários produtos. No entanto, a opção por materiais naturais é pouco investigada, sendo o enfoque deste trabalho de pesquisa. Nos recobrimentos a serem abordados espera-se que ocorra uma auto-organização estrutural sobre os grânulos de fertilizantes com formação de filmes protegendo a superfície, que sem essas membranas (usualmente com efeitos hidrofóbicos e de semi-permeabilidade por poros) estão sujeitas a fenômenos de perdas, como imobilização por exemplo.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi Investigar o processo de desenvolvimento de um novo material a base de óleo de mamona para o revestimento de grânulos de diamônio fosfato e avaliar o perfil de liberação de fósforo em água e solo, utilizando os diferentes grânulos com as diferentes espessuras do revestimento desenvolvido.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DOS MATERIAIS

Grânulos de DAP (Diamônio Fosfato) de diâmetro de aproximadamente 3mm foram revestidos de acordo com um sistema de resinas poliuretanas a base de óleo de mamona. A resina foi sintetizada utilizando 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI, Bayer®).

Para o preparo da PU, foi utilizado uma razão de 40:60 de MDI / Óleo em massa, proposta por BORTOLETTO-SANTOS, RIBEIRO, POLITICO 2016. As quantidades de revestimento foram calculadas a partir da massa do DAP, no qual um revestimento de 2,5%, que corresponde a 25g de resina para 1kg de DAP, onde a resina recém-preparada foi dispersa sobre os grânulos de DAP.

A dispersão foi realizada utilizando um recipiente rotativo metálico de rotação 30 rpm e capacidade de 1kg de amostra, com o auxílio de um fluxo de ar aquecido entre 145-155 °C, como mostra a Figura 5.

Figura 5. Drageadeira utilizada para o revestimento dos grânulos



Fonte: Autoria Própria

Figura 6. Comparação entre grânulos de DAP revestidos e não revestidos com PU



Fonte: Autoria Própria

A qualidade dos recobrimentos foi primeiramente aferida pela deposição em lâminas de vidro, escolhendo-se as condições visualmente mais homogêneas. Foram preparados revestimentos de 1,5% até 9,0% (variando de 1,5%). O processo de revestimento envolve somente uma etapa para cada porcentagem preparada, no qual a massa da resina é adicionada ao prato metálico contendo os grânulos com o auxílio de uma seringa sem agulha. O procedimento foi realizado para cada um dos revestimentos obtidos.

3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Após o preparo do material, foi realizado um teste para determinar a porcentagem real do revestimento para determinar se houve alguma variação significativa com a porcentagem calculada. Para isso, triturou-se 0,5 g dos grânulos revestidos, que foi solubilizado em água destilada com o auxílio de um agitador ultrassom por 15 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada para se obter somente o revestimento. Após secos em estufa a 35 °C por 48 horas, a massa do polímero foi medida.

Foram também utilizadas as seguintes técnicas para o auxílio da caracterização do material obtido:

Termogravimetria (TG). A técnica de análise térmica foi utilizada para caracterizar os polímeros sintetizados e seus materiais precursores. A análise foi realizada em um utilizando fragmentos de um filme de poliuretana preparado. As

análises termogravimétricas foram feitas na faixa de 30 a 800°C, em uma razão de aquecimento de 10 °C/minuto sob atmosfera de ar sintético, sendo executadas em equipamento TGA-Q500 (TA Instruments, USA).

Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para obter resultados qualitativos dos grupamentos presentes nos materiais precursores para formação do PU, assim como verificar a formação do polímero, analisou-se as amostras dos materiais, na forma de pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro FTIR Nicolet, na faixa de frequência de 4000 a 750 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

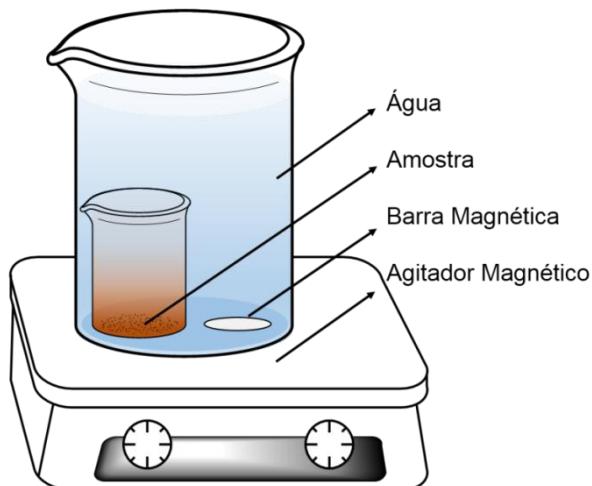
Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para caracterizar a morfologia da ureia e dos recobrimentos com polímero, foram feitas análises por meio de digitalização de MEV, utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM 6510. Foram realizados criofaturas nos grânulos revestidos que então foram colocados sobre uma superfície metálica (stub) própria para utilização em MEV com o auxílio de uma fita de carbono. As amostras então foram banhadas a ouro e em seguida foi realizada a microscopia.

3.3 ENSAIO DE LIBERAÇÃO EM ÁGUA

Os ensaios de liberação em água foram realizados para avaliar a taxa de liberação do fertilizante em função do tempo, em temperatura ambiente.

Um primeiro teste foi realizado afim de verificar se o polímero consiste em um sistema de revestimento para a liberação controlada. As condições experimentais seguiram a metodologia apresentada por TOMASZEWSKA, JAROSIEWICZ 2002, e modificado por PEREIRA et al 2012, na qual bêqueres pequenos contendo massa conhecida do material revestido são imersos em bêqueres maiores com água e agitação constante, como mostrado na figura 7, que garante a homogeneização do DAP liberado. Essa montagem faz com que a liberação corresponda somente ao processo de difusão através do revestimento, e não devido a ação mecânica do agitador.

Figura 7. Sistema de ensaio de liberação em água



Fonte: Autoria de Fábio Plotegher

Para a análise da liberação foi feita a coleta de uma amostra de 1mL em diferentes tempos. A determinação de fósforo na amostra foi obtida utilizando a metodologia proposta por PLOTEGHER, RIBEIRO 2016, com base nos trabalhos de PAI, YANG, RILEY 1990, e DRUMMOND 1995.

A metodologia consiste no preparo de um reagente misto (25mL de uma solução 25% de ácido sulfúrico + 5,5 mL de uma solução 9,5% de molibdato de amônio + 0,6 mL de uma solução 3,25% de tartarato de antimônio e potássio) e soluções de ácido ascórbico 7% e ácido cítrico 2,2%. Para a complexação, foi misturado 1mL da amostra coletada + 0,04 mL da solução de ácido cítrico + 0,4 mL da solução de ácido ascórbico + 0,4 mL do reagente misto. A solução foi aquecida a 50 °C durante 10 minutos e logo em seguida foi feita a leitura em um Espectrofotômetro de UV-VIS (Shimadzu-1601PC) em 880 nm.

3.4 ENSAIO DE LIBERAÇÃO EM SOLO

O ensaio de liberação de fósforo no solo utilizando DAP revestido em suas diferentes proporções de PU foi avaliada com um experimento de incubação. Os grânulos DAP, com e sem revestimento, foram aplicados a um oxisol coletado da camada superficial (0-20 cm) de um solo agrícola em São Carlos (São Paulo, Brasil).

As amostras de solo com um tamanho de partícula menor que 2 mm apresentaram as seguintes características:

- 433 g kg^{-1} (areia),
- 35 g kg^{-1} (limo),
- 532 g kg^{-1} (argila).
- Humidade equivalente, 200 g kg^{-1} ;
- pH (H_2O), 5,18
- Potencial de acidez extraível, $2,6 \text{ cmolc H + Al kg}^{-1}$;
- Fósforo disónivel, $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$;
- Fósforo remanescente (P-rem), $2,1 \text{ mg L}^{-1}$;
- Carbono orgânico, $7,56 \text{ g kg}^{-1}$, (medido pelo método Walkley-Black);

Os três primeiros foram determinados a partir do método da pipeta para a análise das texturas do solo. (Manual de Análises de Solo – Embrapa Solos, 1979);

Amostras de solo (20 g) foram incubadas em placas de Petri (5,5 cm de diâmetro) com grânulos DAP, com e sem revestimento polimérico, utilizando uma relação P / solo de 1: 2000 (g g^{-1}). Após a incubação dos grânulos, a umidade do solo foi padronizada em 80% da capacidade de retenção de água e manteve-se constante durante o experimento, com adição de água, caso fosse necessário.

As amostras foram incubadas a uma temperatura controlada de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24, 72, 168, 336 e 662 h. Após cada período de incubação, o restante dos grânulos DAP foi removido e o solo foi seco a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O fósforo que permaneceu nos grânulos foi indiretamente estimado a partir do teor de N restante, que foi medido por espectrometria de massa (analisador elementar CHN-S / O 2400 Series II, PerkinElmer).

O fósforo disponível no solo foi determinado pela extração de Mehlich-1 usando uma razão solo/extrator de 1:50 (g mL^{-1}), com quantificação conforme descrito pelo Manual de Análise de Solo. O valor de P-rem de cada amostra foi expresso como uma porcentagem relativa a P aplicada como DAP. O perfil de recuperação do fósforo disponível no solo foi calculado utilizando médias e desvios padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a secagem dos grânulos foram obtidos os seguintes dados:

Tabela 1. Comparação entre as porcentagens de revestidos calculadas e obtidos experimentalmente

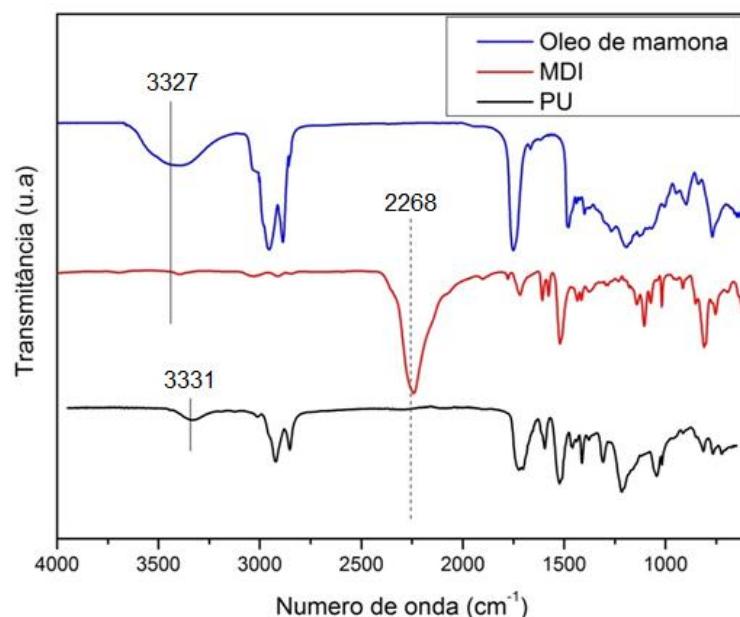
Revestimento Teórico (%)	Revestimento Experimental (%)
Mamona 1,5%	1,9 ± 0,2
Mamona 3,0%	3,2 ± 0,3
Mamona 4,5%	4,5 ± 0,2
Mamona 6,0%	6,0 ± 0,2
Mamona 7,5%	7,5 ± 0,3
Mamona 9,0%	8,8 ± 0,4

Fonte: Autoria Própria

A partir desses dados notou-se que a metodologia utilizada para a aplicação do revestimento sobre a superfície do grânulo foi bastante eficaz, devido a proximidade dos valores experimentais com os valores teóricos.

Para se verificar os sítios ativos reacionais presentes no óleo de mamona e MDI, foram obtidos resultados de Infravermelho com Transformada de Fourier, apresentado na Figura 8.

Figura 8. Espectro de FTIR dos reagentes de partida e da Poliuretana



Fonte: Autoria Própria

É possível observar, com o auxilio da Tabela 2, a presença de duas regiões, a primeira na faixa de 3327 cm^{-1} , que está associada ao grupamento OH no óleo de mamona, e a segunda na faixa de 2268 cm^{-1} , que corresponde ao grupamento NCO do MDI.

Tabela 2. Principais bandas de FTIR para poliuretanas.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Modo Vibracional
3400	-O-H	Estiramento
3319	-N-H Amínico	Estiramento
2929	-C-H olefínico	Estiramento Assimétrico
2857	-C-H (olefínico)	Estiramento Simétrico
2274	-N=C=O isocianato	Estiramento assimétrico
1713	-C=O carbonila	Estiramento assimétrico
1618	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1598	-C-C (Aromático)	Estiramento Simétrico
1535	-C-N + N-H (Isocianato)	Deformação angular “wagging”
1223	-C-O-C (Éster)	Estiramento Assimétrico
1065	-C-O-C (Éster)	Estiramento Simétrico

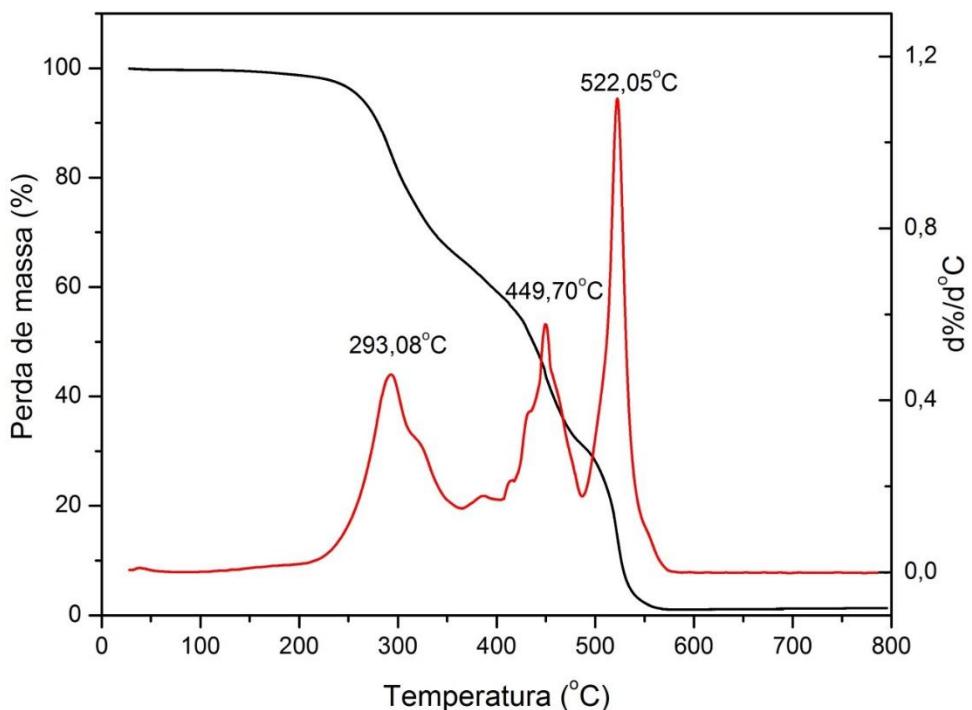
Fonte. STALEY, D. *Analytical chemistry of the poliurethane highpolymers*. New York: Krieger Publishing Company, 1979. 345 p.

Esses grupamentos são responsáveis pela formação da ligação uretana, e é a partir do espectro do material obtido que é possível observar a formação da ligação uretana.

Devido à ausência das bandas dos grupamentos observados anteriormente podemos afirmar que, ao reagir os grupamentos NCO do MDI com o grupamento OH do óleo de mamona, houve a formação da ligação uretana e o desaparecimento das bandas anteriores. Assim, formou-se a ligação N-H, representada na Figura 8 pela banda 3331 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação N-H amínico.

Para avaliar o comportamento de perda de massa, assim como sua estabilidade térmica, o revestimento foi submetido a termogravimetria.

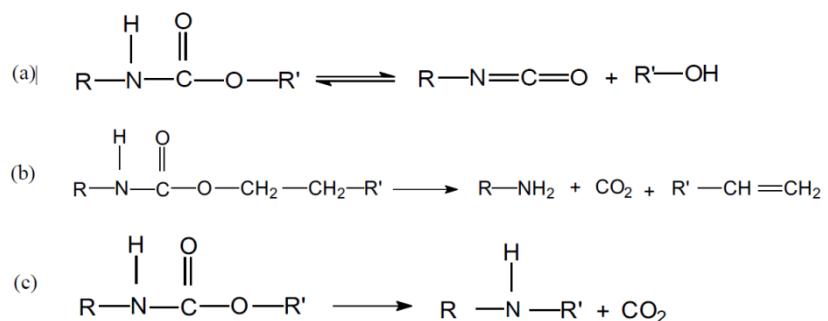
Figura 9. Espectro de TG da Poliuretana



Fonte: Autoria Própria

É possível notar na Figura 9 que ocorreram três principais processos de perda de massa no filme da poliuretana. O primeiro ocorre entre 250°C e 320°C, que corresponde a degradação do poliuretano em isocianato e álcool - observado na curva DTG (BORTOLETTO-SANTOS; RIBEIRO, POLITO 2016). O segundo processo acontece em 449°C, no qual ocorre a formação de amina primária, CO₂ e olefina. Por fim, ocorre a formação de amina secundária e CO₂ a 522°C, que representam o último dos três processos de perda, cuja reações estão representadas na Figura 10.

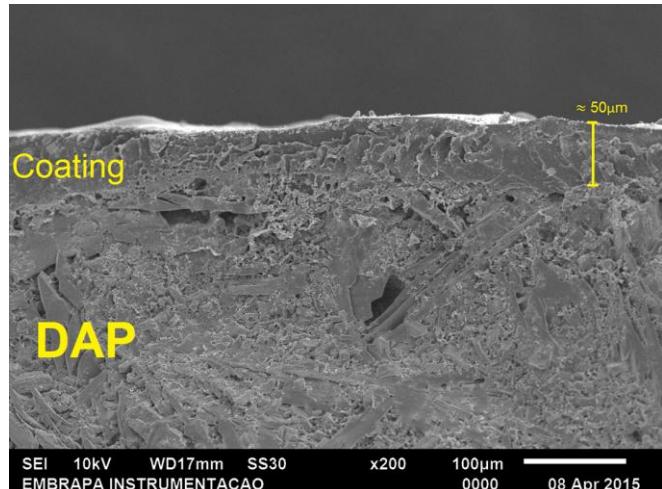
Figura 10. Reações de decomposição térmica da Poliuretana.



Fonte: Autoria de Ricardo Bortoletto-Santos

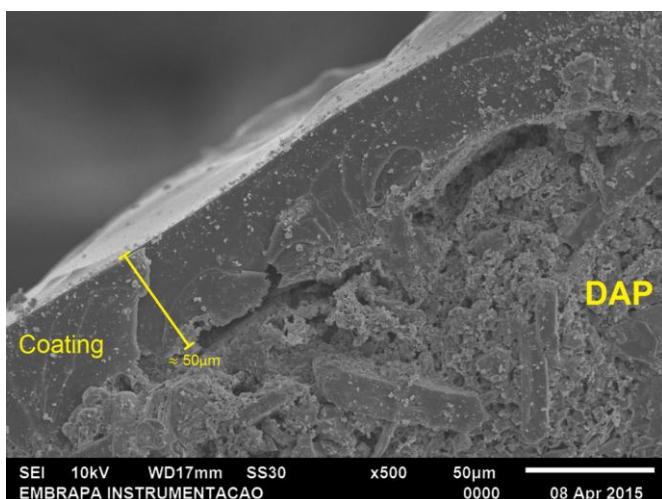
Para as análises morfológicas do grânulo com o material de revestimentos foram obtidos resultados de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 11. MEV da Interface DAP/PU x200



Fonte: Autoria Própria

Figura 12. MEV da Interface DAP/PU x500



Fonte: Autoria Própria

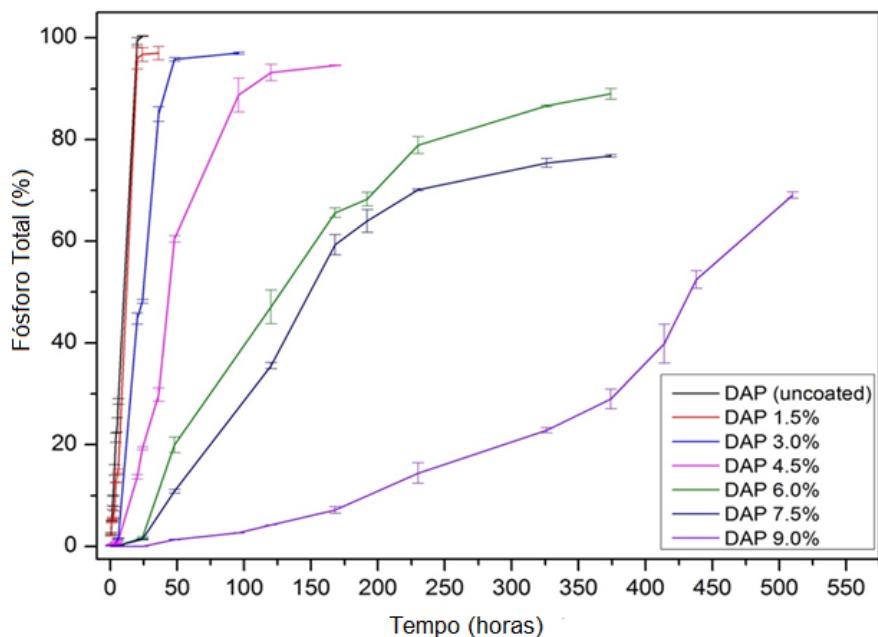
As Figuras 11 e 12 apresentam a formação de um filme coeso de espessura de aproximadamente 50μm sobre o grânulo devido a diferença na superfície dos materiais, onde o DAP apresenta uma composição por estruturas cristalinas e bastante rugoso, enquanto o filme possui uma superfície mais homogênea.

Nota-se que houve uma boa interação entre o grânulo e o revestimento, pois durante o preparo da amostra, o grânulo revestido é inserido em nitrogênio líquido. Devido a esse procedimento, pode ocorrer uma fratura entre o revestimento o

grânulo devido a retração dos materiais, fazendo com o mesmo fique “solto” dentro do revestimento, porém não houve essa separação, como pode-se ver pelas Figuras.

Os dados obtidos da liberação em água são apresentados na Figura 13.

Figura 13. Dados de Liberação em Água



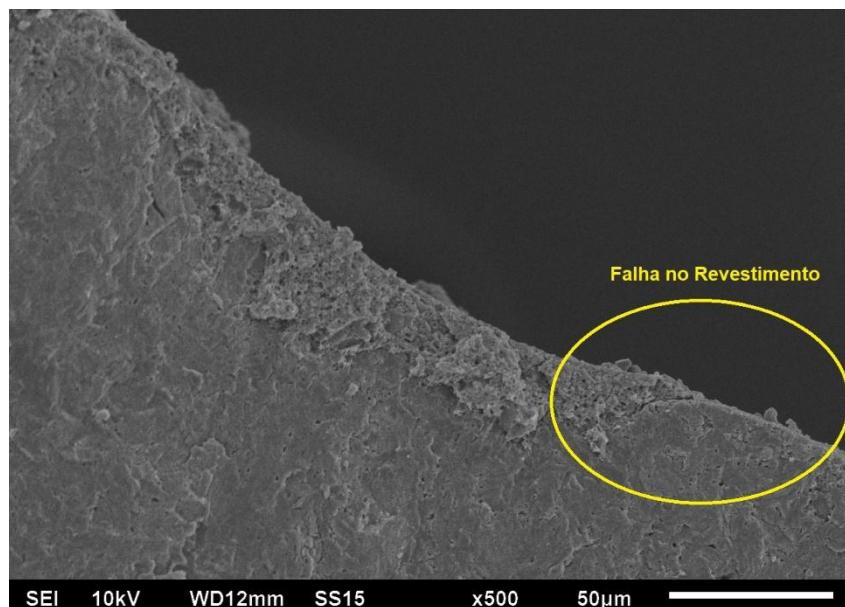
Fonte: Autoria Própria

De acordo com a Figura 13 é possível notar que a variação do teor de revestimento é proporcional a taxa de liberação no meio. O revestimento de 1,5% possui uma taxa de liberação semelhante ao grânulo não revestido, isso ocorre pois com uma pequena quantidade do revestimento aplicado, e consequentemente uma camada mais fina, resultou em falhas no processo de revestimento devido as irregularidades dos grânulos de DAP, de acordo com a Figura 14.

No entanto, os revestimentos de 3,0 e 4,5% já mostraram retardos significantes na liberação de fósforo, que atingiu 80% de seu valor total liberado após 50h para o revestimento de 3,0% e 75h para o revestimento de 4,5%. O perfil de liberação para os revestimentos de 6,0 e 7,5% foram semelhantes, onde se atingiu 80% da liberação de fósforo total em 250h e 375h, respectivamente. Já o revestimento de 9,0% mostrou um alto poder de retenção, sendo que após 500h de

experimento, este havia liberado 70% do valor total de fósforo. Isso mostra que a poder de retenção de fósforo é proporcional a porcentagem de revestimento aplicado sobre o grânulo.

Figura 14. Demonstração de Falhas em revestimentos devido a irregularidade do grânulo



Fonte: Autoria Própria

Como mencionado, a espessura do revestimento tem um importante papel na funcionalidade do filme, principalmente em filmes mais finos (0 a 3,0%). De 3,0 a 9,0% em peso de amostras revestidas de PU, notou-se na Figura 13 um atraso contínuo na liberação, que é explicado por um modelo de Ritger-Peppas modificado. Neste modelo, a liberação em água está relacionada com a equação (1) a seguir.

$$Mt / M^\infty = k (t - t_0)^n \text{ Eq. (1)}$$

Onde Mt / M^∞ é a proporção liberada total, k é uma constante de velocidade, t^0 é o tempo de indução e n a ordem de liberação. Para n valores de $0,5 < n < 1$, indicam uma difusão simples do meio mais concentrado para o menos concentrado. Para $n > 1$, tem-se uma forte influência do revestimento no retardo da liberação, sendo que o processo é lentamente acelerado através da abertura de poros ou degradação do material e só assim permitindo que a difusão ocorra. Os valores de n próximos de 1 para amostras não revestidas e revestidas com 1,5% indicam que essas amostras são apenas solubilizadas e difundidas no meio, isto é, confirmado que a amostra de 1,5% pode vir a ter falhas no revestimento onde a dissolução ocorra sem uma barreira. Os valores de n similares para as outras amostras

revestidas de PU (≈ 2) indicam que o revestimento está provavelmente completo nas amostras, impondo uma barreira de difusão contínua para a dissolução do fosfato. Vale ressaltar que essas amostras diferem principalmente em valores k , indicando que esta velocidade do processo é governada pela espessura do revestimento e em t^0 , o que pode ser interpretado como o tempo necessário para o revestimento para alcançar o equilíbrio da solução. Estes resultados também mostram que as amostras revestidas estão mudando sua estrutura durante a liberação, provavelmente pela interação com a água, onde ocorre a abertura e poros.

Neste caso, os valores n e k semelhantes para os revestimentos de 6,0 e 7,5% e indicam que a difusão ocorre continuamente através do revestimento, enquanto que o forte desvio observado para a amostra de 9,5% indicou que o revestimento sofre essa mudança durante a liberação. Resultados semelhantes foram observados para os grânulos revestidos com ureia, mostrando que a interação química do revestimento de PU com a água é quase a mesma (BORTOLETTO-SANTOS; RIBEIRO, POLITO 2016). As constantes de ajuste no modelo Ritger-Peppas modificado foram retratadas na Tabela 3.

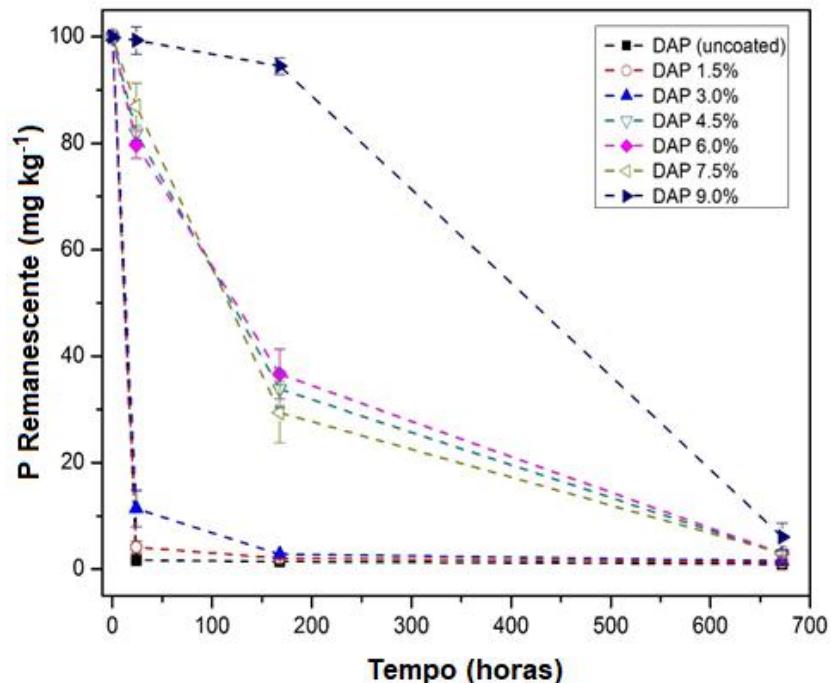
Tabela 3. Cinética de liberação de fósforo de acordo com o modelo cinético de Ritger-Peppas.

Material	$k (x 10^{-3} h^{-1})$	n	t^0
DAP não revestido	50,9	$0,98 \pm 0,01$	0
DAP 1,5%	34,7	$0,96 \pm 0,09$	0
DAP 3,0%	0,36	$2,24 \pm 0,10$	2
DAP 4,5%	0,39	$1,90 \pm 0,05$	3
DAP 6,0%	0,07	$1,82 \pm 0,20$	5
DAP 7,5%	0,07	$1,79 \pm 0,13$	5
DAP 9,0%	0,005	$1,88 \pm 0,06$	24

Fonte: Autoria Própria

O experimento de liberação em solo foi conduzido afim de complementar o experimento de liberação em água, também para determinar a eficiência da PU como revestimento para DAP. A Figura 15 mostra um gráfico do conteúdo fósforo restante dos grânulos DAP após diferentes períodos de incubação.

Figura 15. Dados da análise de fósforo remanescente nos grânulos extraídos



Fonte: Autoria Própria

Os resultados indicaram que os tratamentos poderiam ser classificados em três grupos. O primeiro grupo de "liberação rápida" apresentou liberação total de P nas primeiras 24 h após a incorporação do fertilizante no solo e incluiu o DAP não revestido e os revestimentos de 1,5 e 3,0%.

O segundo grupo de "liberação lenta" mostrou liberação de cerca de 60% durante os períodos entre 168 e 672 h e incluiu os revestimentos de 4,5, 6,0 e 7,5%.

O terceiro grupo de "liberação prolongada" consistiu em DAP revestido com 9,0% em peso de PU, que mostrou apenas 6,0% de liberação de P nas primeiras 168 h e 95% de liberação após 672 h.

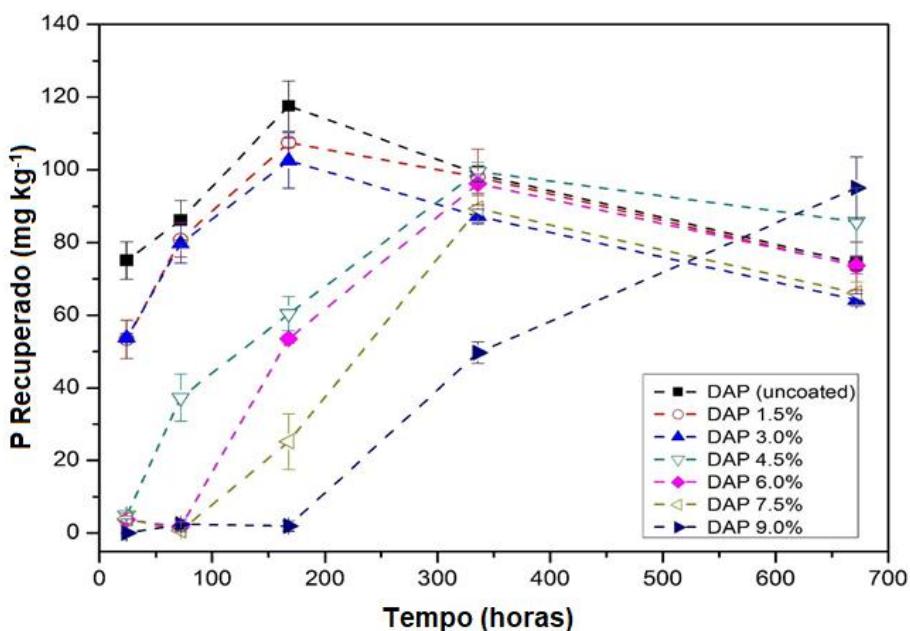
Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados do ensaio de liberação em água (Figura 13), refletindo uma correlação positiva entre os testes de liberação realizados em água e em solo.

Assim como apontado no ensaio de liberação em água, o baixo poder de retenção apresentados pelos revestimentos de 1,5 e 3,0% podem ser atribuído à presença de imperfeições (fissuras) no revestimento, mostrando que revestimentos de 3,0% não é suficiente para grânulos. No entanto, um aumento na proporção de PU aumentou a espessura do revestimento, reduzindo assim as imperfeições.

Assim, o revestimento de 9,0% resultou em uma maior espessura, impedindo qualquer liberação significativa de fósforo por até 168 h após a incorporação no solo. Porém, após este tempo, a degradação do revestimento pela ação de microorganismos presentes no solo foi intensificada, levando a um aumento na quantidade de poros (fissuras) no revestimento e aumentando assim liberação de fósforo.

A Figura 16 mostra o perfil de recuperação do fósforo disponível no solo para diferentes períodos de incubação dos grânulos de DAP.

Figura 16. Fósforo disponível recuperado do solo de incubação.



Fonte: Autoria Própria

A concentração de fósforo do solo refletiu o perfil de liberação dos grânulos e os revestimentos poderiam ser agrupados da mesma forma que para os dados mostrados na Figura 15. Para o DAP não revestido e os grânulos revestidos com 1,5 e 3,0% a concentração máxima de fósforo disponível no solo foi observado às 168 h. No entanto, o DAP revestido com 4,5; 6,0 e 7,5% apresentou as maiores concentrações a 336 h, refletindo uma liberação mais lenta. Por outro lado, no caso de DAP tratado com 9,0% em peso de PU, a concentração começou a aumentar após 168 h e depois continuou a aumentar até o final do período de incubação.

Os solos tratados com DAP sem revestimento e revestidos com 1,5 e 3,0% mostraram os teores máximos de fósforo disponível após 168 h, com valores superiores a 100 mg kg^{-1} . No entanto, estes conteúdos diminuíram para cerca de 70 mg kg^{-1} até o final do período de incubação, correspondendo a reduções entre 38,4 e $43,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Isso pode ser atribuído ao alto potencial de adsorção de fósforo dos compostos presentes no oxisol utilizado no experimento, conforme indicado pelo seu baixo pH (5,18), alto potencial de acidez ($2,6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), baixo teor de P disponível ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e baixo valor de P-rem ($2,1 \text{ mg L}^{-1}$).

Ao avaliar os revestimentos de 4,5; 6,0 e 7,5% foram observados uma menor redução na adsorção do fósforo, com reduções entre 13,8 e $23,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Essa menor adsorção de fósforo associada a esses revestimentos pode ser explicada pelo menor tempo de contato de fósforo com o solo como resultado da liberação lenta do DAP.

Em contraste, o tratamento com DAP revestido com 9,0%, com maior espessura do revestimento, mostrou um aumento na liberação de P até 672 h de incubação, com um teor de P disponível de 95 mg kg^{-1} . O último achado poderia ser atribuído à liberação prolongada de P dos grânulos DAP, que proporcionou níveis mais elevados de P por períodos mais longos após a fertilização do solo.

5. CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que o revestimento com PU teve um efeito apreciável sobre a disponibilidade de fósforo, bem como na taxa de liberação tanto submerso em água, quanto em um solo tropical ácido.

Este efeito é influenciado pela espessura do revestimento, visto que o uso de revestimentos mais finos resulta em menor qualidade do recobrimento devido a irregularidade dos grânulos, permitindo a formação de rachaduras no filme protetivo e, consequente, liberação acelerada de fósforo. Porém, é importante destacar que, de um modo bem geral, as plantas necessitam de fósforo desde os primeiros estágios de germinação, sendo conveniente que grânulos com menos espessura de capa façam parte de uma mistura para suprir as necessidades ao longo do tempo.

Também, os resultados mostraram que revestimentos mais espessos e mais homogêneos proporcionaram um controle satisfatório da liberação de fósforo ao longo de tempo, levando a disponibilidade prolongada de P por longos períodos.

6. SUGESTÃO DE TRABALHO FUTURO

Todo trabalho científico tem uma possibilidade de continuidade natural. Especificamente, este trabalho merece uma continuidade.

Primeiramente, explorando o mesmo sistema de Liberação Lenta e Controlada em solos empregando plantas como, por exemplo, milho. Neste caso, verificar se e em que proporção ocorrerá uma melhor evolução das plantas com possíveis avaliações comparativas (com e sem revestimento), desde o plantio até colheita de grãos.

Ainda empregando o sistema PU investigado neste trabalho, existe a possibilidade de melhorar significativamente a Liberação Controlada empregando uma quantidade de aditivos como enxofre, argilas delaminadas (montmorilonita e atalpugitas), ácidos húmicos e/ou humatos de potássio. Sempre tendo-se em mente o controle da fixação irreversível de fosfatos em solos ácidos contendo alumínio e ferro.

Também, verificar a possibilidade de melhorar o sistema de revestimento, especialmente, em termos de sustentabilidade (ambiental e econômica). Ao longo deste Trabalho de Iniciação Científica, foram feitas incursões em projetos de síntese de novos sistemas poliméricos e os resultados foram bastante promissores para Amino Resinas Modificadas. Foi desenvolvido um sistema que ainda está sendo avaliado, empregando Ureia – Melamina Formaldeído como pré-polímero em reações de policondensação usando poliol amônico derivado de Ácido Ricinoléico (Ácido Graxo 12 Hidróxi – Oleico, derivado da hidrólise do Óleo de Mamona). As características iniciais deste novo material sugerem muita potencialidade e será objeto de uma patente de invento (em fase de elaboração).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. **Determinação e uso do fósforo remanescente**. Bol. Inf. Soc. Bras. Cienc. Solo 2000, 25, 27–33.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C. **Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos à base de PVA-carvão ativado**. Quim. Nova 2014, 37 (7), 1118–1121.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C.; POLITO, W. L. **Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly-(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release**. J. Appl. Polym. Sci. 2016, 133, 43790.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. **NanocompositePAAm/Methyl Cellulose/MontmorilloniteHydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers**. J. Agric. FoodChem., 61, 7431–7439, 2013.

CRUZ, D.F; BORTOLETTO-SANTOS, R; GUIMARÃES, G.G.F; POLITO, W.L; RIBEIRO, C. **Role of Polymeric Coating on the Phosphate Availability as a Fertilizer: Insight from Phosphate Release by Castor Polyurethane Coatings**. J Agric Food Chem. 2017, 65 (29), 5890-5895.

DAVIDSON, D.; GU, F. X. **Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth**. J. Agric. Food Chem. 2012, 60 (4), 870–876.

DIEZ, J. A.; CARTAGENA, M. C.; VALLEJO, A. **Controlling phosphorus fixation in calcareous soils by using coated diammonium phosphate**. Fert. Res. 1992, 31, 269–274.

DRUMMOND, L.; MAHER, W. **Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex Re-**

examination of optimum conditions for the analysis of phosphate. Analytical Chimica Acta, 302, 69-74, 1995.

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

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Manual de Métodos de Análise de Solo, 2nd ed.; Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, Brazil, 1979; pp 212.

FIGUEIREDO, C. C.; BARBOSA, D. V.; OLIVEIRA, S. A.; FAGIOLI, M.; SATO, J. H. **Adubo fosfatado revestido com polímero e calagem na produção e parâmetros morfológicos de milho.** Rev. Cienc. Agron. 2012, 43 (3), 446-452.

GARCIA, M. C.; DIEZ, J. A.; VALLEJO, A.; GARCIA, L.; CARTAGENA, M. C. **Effect of applying soluble and coated phosphate fertilizers on phosphate availability in calcareous soils and on P absorption by a rye-grass crop.** J. Agric. Food Chem. 1997, 45 (5), 1931-1936.

KILMER, V. J.; ALEXANDER, L. T. **Methods of making mechanical analysis of soils.** Soil Sci. 1949, 68, 15-24.

KO, B.; CHO, Y.; RHEE, H. **Controlled release of urea from rosin-coated fertilizer particles.** Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35 (1), 250-257.

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

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. **Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods;** Soil Science Society of America, Inc. and American Society of Agronomy: Madison, WI, 1996; Soil Science Society of America (SSSA) Book Series 5, pp 961-1010.

PAI, S.C.; YANG, C.C.; RILEY J.P. **Effects of acidity and molybdate concentration on the kinetics of the formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex.** *Analytica Chimica Acta.* 1990, 229, 15-120.

PEREIRA, E.I.; MINUSSI, F.B.; CRUZ, C.C.; BERBARDI, A.C.; RIBEIRO, C. **Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A novel show-release material.** *J Agric Food Chem.* 2012, 60, 5267-5272.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. **Characterization of single super-phosphate powders-A study of milling effects on solubilization kinetics.** *Mater. Res.* 2016, 19 (1), 98-105.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. **A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices.** *J. Controlled Release* 1987, 5, 37-42.

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

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

TOMASZEWSKA, M; JAROSIEWICZ, A. **Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations.** *J Agric Food Chem.* 2002, 50(16), 4634-4639.

TRENKEL, M. E. **Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrients Use Efficiency in Agriculture**, 2nd ed.; International Fertilizer Industry Association (IFA): Paris, France, 2010; pp 159.

WAIDNER, T. C.; GRANQUIST, V. M. **Novel polyol-polyamine synthesized from vegetable oils.** US n. 2007/0155934 A1, 05 jul. 2007.