

**HEITOR PONTES GESTAL REIS**

**FOSFATOS NANOMÉTRICOS DISPERSOS EM UREIA NA EFICIÊNCIA  
AGRONÔMICA DE FÓSFORO EM SOLO OXÍDICO**

**Botucatu  
2021**



**HEITOR PONTES GESTAL REIS**

**FOSFATOS NANOMÉTRICOS DISPERSOS EM UREIA NA EFICIÊNCIA  
AGRONÔMICA DE FÓSFORO EM SOLO OXÍDICO**

Tese apresentada à Faculdade de  
Ciências Agronômicas da Unesp Campus  
de Botucatu, para obtenção do título de  
Doutor em Agronomia (Agricultura).

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Maximino  
Fernandes

**Botucatu**

**2021**

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| R375f | <p>Reis, Heitor Pontes Gestal</p> <p>Fosfatos nanométricos dispersos em ureia na eficiência agronômica de fósforo em solo oxidico / Heitor Pontes Gestal Reis. -- Botucatu, 2021</p> <p>116 p. : il., tabs., fotos</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu</p> <p>Orientador: Dirceu Maximino Fernandes</p> <p>1. Adubos e fertilizantes. 2. Nanotecnologia. 3. Fertilizantes fosfatados. 4. Pastagens. 5. Ciência do solo. I. Título.</p> |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: FOSFATOS NANOMÉTRICOS DISPERSOS EM UREIA NA EFICIÊNCIA AGRÔNOMICA DE FÓSFORO EM SOLO OXÍDICO

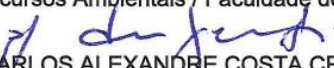
AUTOR: HEITOR PONTES GESTAL REIS

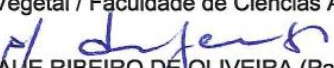
ORIENTADOR: DIRCEU MAXIMINO FERNANDES

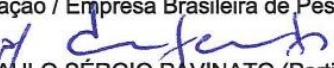
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA (AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. DIRCEU MAXIMINO FERNANDES (Participação Virtual)  
Ciência Florestal, Solos e Ambiente / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

  
Prof. Dr. ROBERTO LYRA VILLAS BÔAS (Participação Virtual)  
Solos e Recursos Ambientais / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

  
Prof. Dr. CARLOS ALEXANDRE COSTA CRUSCIOL (Participação Virtual)  
Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP

  
Prof. Dr. CAUE RIBEIRO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)  
Instrumentação / Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

  
Prof. Dr. PAULO SÉRGIO PAVINATO (Participação Virtual)  
Ciência do Solo / Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

Botucatu, 12 de julho de 2021



a toda minha família,  
em especial aos meus pais Hamilton e Rita,  
e a minha noiva Alessandra

Dedico



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida, por me dar fortaleza e coragem para viver todos os dias com retidão e humildade, sempre buscando ser uma pessoa melhor.

A nossa Mãezinha Maria, por interceder e cuidar de mim em todos os momentos da minha caminhada.

Aos meus pais Hamilton Luiz dos Reis e Rita de Cássia Pontes Gestal Reis, que me deram todo amor, carinho e suporte para que eu pudesse trilhar meus caminhos com retidão.

A minha noiva Alessandra Luiza da Silva, por todo amor, carinho e compreensão durante esses anos.

Aos meus avós maternos Laor Antônio de Carvalho Pontes Gestal e Neusa Maria dos Santos Pontes Gestal, a aos avós paternos João Clarindo dos Reis (*in memoriam*) e Lourdes Pigari dos Reis.

Ao professor Dr. Dirceu Maximino Fernandes, que esteve ao meu lado durante esses anos me dando todo o suporte necessário para que eu pudesse alcançar esse título.

Ao Dr. Caue Ribeiro de Oliveira que também me orientou durante o projeto, compartilhando todo seu conhecimento comigo, juntamente com os amigos da EMBRAPA Instrumentação Amanda Giroto, Gelton Guimarães, Stella Valle e Roger Borges.

Ao professor Dr. Enes Furlani Junior que foi meu primeiro orientador e que me deu excelentes oportunidades de aprendizado.

A minha família de Botucatu, meus sogros Felipe e Maria Luiza, aos cunhados Cléber e Adriana, minha sobrinha Isabela, e aos primos Natália, Victor, Osmar e Veridiana.

Aos amigos de república, Cristiano Pariz, Cleiton José, Luiz Moretti, Murilo de Souza, Saulo Simões, Jorge Martinelli e Felipe Batistella que me receberam em Botucatu e compartilharam comigo excelentes momentos.

Aos amigos Silvia Capuanni, João Paulo Riggon, Camila Jacon, Patrick Ferreira, Marcela, Raquel e Sayuri que conviveram diariamente comigo durante essa jornada.

Aos amigos que conquistei em Botucatu, Nicolas Santi, Felipe Tomita, Aline Basseto, Gabriela Yamashita, Alexandre Gerin, Luciano Bernardo, Roberto Fajardo, Rafael Granciero, Marinalva, João Cléber e Viviane.

Ao corpo de docentes e servidores da Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA) – Unesp, Campus de Botucatu, principalmente aos servidores do Departamento de Solos e Recursos Ambientais: José Carlos, Martha, Larissa, Luiz, Guto, Reginaldo, Adriana, Selma, Felipe, Adriana, Dani e Selminha.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro, concedido por meio de bolsa de doutorado (Processo nº 2018/01444-3).

“Eu espero que eu sempre possua firmeza e virtude suficientes para manter o que eu considero o mais invejável de todos os títulos, o caráter de um homem honesto.”

Discurso de George Washington após se tornar o primeiro presidente dos Estados Unidos



## RESUMO

O fósforo (P) é um importante macronutriente responsável pelo crescimento e produção de culturas agrícolas. Desenvolver práticas eficientes de fertilização tornou-se cada vez mais importante devido à crescente demanda global por alimentos. Cerca de 80-90% de P aplicado como fertilizante é perdido para o ambiente ou ligado quimicamente no solo, portanto não disponível para plantas. Os fertilizantes nanoparticulados apresentam um potencial para melhoria na eficiência de P, com base na hipótese de que as partículas de tamanho nanométrico apresentam maior mobilidade e disponibilidade no solo. No entanto, um desafio a ser superado é o desenvolvimento de estratégias para manter as partículas de fosfatos em escala nanométricas e evitar sua reaglomeração. Estudos recentes têm demonstrado que a ureia fertilizante apresenta potencial como matriz para dispersão de fosfatos minerais, evitando a reaglomeração das partículas, aumentando a solubilidade e alterando a dinâmica do P no solo. Portanto, a proposta central deste trabalho foi processar e caracterizar nanocompósitos baseado na dispersão de hidroxiapatita (HAP) (utilizada como fonte modelo de fosfatos minerais), Bayóvar (BAY) e superfosfato triplo (SFT) em matriz de ureia e avaliar os aspectos agronômicos relacionados a dinâmica do P no solo e suprimento deste nutriente a planta, bem como compreender o sinergismo e a interação entre a ureia e as partículas de fosfato. A preparação do novo fertilizante foi baseada no processo de extrusão, a partir de frações de HAP, BAY e SFT moídas até faixas nanométricas e dispersas em matriz de ureia e amido por este método. Após a síntese foram realizadas as caracterizações dos nanocompósitos, seguidos por experimentos de eficiência agronômica. O primeiro estudo foi realizado com o objetivo de compreender a taxa de liberação e a cinética de liberação do íon fosfato no solo. Para isso foram realizados estudos de bancada visando avaliar a taxa de liberação dos fertilizantes ao longo de uma semana. Em placas de Petri, os grânulos de cada fertilizante foram inseridos no centro da placa e a zona de difusão de P foi avaliada pelo método não destrutivo através da marcação da mesma em papéis de filtro, visando obter uma linha do tempo do caminhamento do P. Ao final foram determinados os teores de P e o pH em diferentes distâncias em relação ao centro das placas. Em casa de vegetação foi realizado um experimento em vasos com o objetivo de avaliar a dinâmica do P através do método da extração sequencial, bem como avaliar o

crescimento de raízes através do software WinRhizo, além de verificar a capacidade desses materiais em suprir a demanda nutricional do *Panicum maximum* cv. BRS 'Zuri', através da realização de quatro cortes no momento em que as plantas atingiam a altura de corte. Por fim, ainda em casa de vegetação, foi realizado outro experimento utilizando Plant Growth Containers (PGCs) com o objetivo de avaliar a mobilidade de P e a capacidade do mesmo em atingir as raízes das plantas. Para esse estudo foram selecionados os materiais HAP, HAP 2:1, SFT e SFT, sendo aplicados na parte inferior dos PGCs na profundidade de 5,0 cm em dois tipos de sistemas, com planta e sem planta. Os resultados revelaram que a matriz de dispersão foi eficaz em manter as partículas de fosfatos em escala nanométrica, evitando o processo de reaglomeração o que otimizou o processo de liberação do íon fosfato ao longo do tempo. Também foi observado um aumento do pH do solo na região de aplicação dos grânulos dos nanocompósitos, com consequente aumento do teor de P disponível. Os resultados com planta revelaram uma maior eficiência de uso do P na forma de compósitos originados do SFT em relação à fonte pura. Também foi evidenciado o grande potencial dessa tecnologia quando observamos os resultados obtidos nos PGCs, sendo que os teores de P resina no solo fertilizado com SFT 2:1 revelou maiores quantidades de P disponíveis para as plantas em relação ao SFT convencional.

**Palavras-chave:** adubação fosfatada; nanotecnologia; pastagens.

## ABSTRACT

Phosphorus (P) is an important macronutrient responsible for the growth and production of agricultural crops. Developing efficient fertilization practices has become increasingly important due to the growing global food demand. About 80-90% of P applied as a fertilizer is lost to the environment or chemically bound to the soil, therefore not available to plants. Nanoparticulate fertilizers have the potential to improve P efficiency, based on the hypothesis that nanometer-sized particles have greater mobility and availability in the soil. However, a challenge to be overcome is strategies development to maintain the phosphate particles on a nanometric scale and prevent their re-agglomeration. Recent studies have shown that fertilizing urea has potential as a matrix for dispersing mineral phosphates, avoiding particles re-agglomeration, increasing solubility and changing P dynamics in the soil. Therefore, the central purpose of this work was to process and characterize nanocomposites based on hydroxyapatite (HAP) (used as a model mineral phosphates source), Bayóvar (BAY) and triple superphosphate (STP) dispersion in urea matrix, and evaluate the agronomic aspects related to P dynamics in the soil and this nutrient supply to the plant, as well as understanding the synergism and the interaction between urea and phosphate particles. New fertilizer preparation was based on the extrusion process, from HAP, BAY and STP fractions, ground to nanometric ranges and dispersed in urea and starch matrix by this method. After the synthesis, the nanocomposites were characterized, followed by agronomic efficiency experiments. The first study was carried out with the objective to understanding the release rate and the phosphate ion release kinetics in soil. For that, bench studies were carried out to evaluate release rate to fertilizers over a week. In Petri dishes, the granules of each fertilizer were inserted in dish center and the P diffusion zone was evaluated by the non-destructive method by marking it on filter papers, in order to obtain a P path timeline. At the end, P levels and pH were determined at different distances from dishes center. In a greenhouse, an experiment was carried out in pots with the objective to evaluating P dynamics, using the sequential extraction method, as well as evaluating the roots growth using the WinRhizo software, in addition to verifying the capacity of these materials to supply *Panicum maximum* cv. BRS 'Zuri' nutritional demand, since four cuts were made at the time the plants reached the cutting height.

Finally, also in a greenhouse, another experiment was carried out using Plant Growth Containers (PGCs) in order to assess P mobility and its ability to reach the plant roots. To this study, the materials HAP, HAP 2:1, STP and STP 2:1 were selected, being applied to the PGCs bottom at a 5.0 cm depth in two systems types, with plant and without plant. The results reveal that the dispersion matrix was effective in maintaining the phosphate particles on a nanoscale, avoiding the re-agglomeration process and optimizing the phosphate ion release process over time. An increase in soil pH was also observed in the region of nanocomposite granules application, with a consequent increase in available P content. The plants results reveal a greater P use efficiency in the composites originated from the STP in relation to the original source. It was also clear this technology great potential when we observed the PGCs results, being the P resin levels in the soil fertilized with STP 2: 1 revealed higher P amounts available to the plants in relation to the conventional STP.

**Keywords:** phosphate fertilization; nanotechnology; pastures.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### INTRODUÇÃO GERAL

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Representação do aumento de solubilidade de partículas em função da redução no tamanho das mesmas..... | 38 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### CAPÍTULO 1

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Procedimentos para produção dos nanocompósitos fosfatados.....                                                                                                             | 46 |
| Figura 2 – Ensaio de liberação dos fertilizantes fosfatados em solução de ácido cítrico a 2% com pH = 2,3.....                                                                        | 48 |
| Figura 3 – Desenvolvimento do método de impregnação de papel de filtro para determinação da zona de difusão de P.....                                                                 | 50 |
| Figura 4 – Amostragem da Placa de Petri em anéis concêntricos após 43 dias de incubação com fertilizantes fosfatados.....                                                             | 51 |
| Figura 5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nos nanocompósitos fosfatados.....                                                                          | 53 |
| Figura 6 – Influência da matriz de amido:ureia no tamanho das partículas dos fosfatos. As figuras apresentam o estado de agregação das nanopartículas de fosfatos nanocompósitos..... | 54 |
| Figura 7 – Liberação do fósforo em solução de ácido cítrico (2%) ao longo de 7 dias.....                                                                                              | 55 |
| Figura 8 – Diâmetro da zona de difusão do P aos 1, 8, 15 e 29 dias após a adição dos fertilizantes no centro da placa de Petri.....                                                   | 56 |
| Figura 9 – Valores de pH e P resina nas secções da placa de Petri, coletadas em diferentes distancias a partir do ponto de aplicação do fertilizante.....                             | 59 |

### CAPÍTULO 2

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 – Maximum and minimum temperatures and daily evapotranspiration from the Class A tank, inside the greenhouse during the experimente.....         | 67 |
| Figure 2 – Morphological characteristics of <i>Panicum maximum</i> cv. 'BRS Zuri' roots in response to phosphate fertilizers.....                         | 71 |
| Figure 3 – Number of tillers/plants in each cutting time of <i>Panicum maximum</i> cv. 'BRS Zuri' in response to phosphate fertilizers.....               | 75 |
| Figure 4 – Dry matter of the aerial part (g/pot) and root dry mass (g) of <i>Panicum maximum</i> cv. 'BRS Zuri' in response to phosphate fertilizers..... | 78 |

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 5 – Total P absorbed (mg) by <i>Panicum maximum</i> cv. ‘BRS Zuri’ in response to phosphate fertilizers..... | 80 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### CAPÍTULO 3

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1 – Ilustração dos Plant Growth Containers (PGCs).....                                                                                                                                                                                                          | 97  |
| Figura 2 – Etapas de instalação e condução do experimento.....                                                                                                                                                                                                         | 98  |
| Figura 3 – Fatiamento do solo em camadas de 0,5 cm para análises químicas de solo.....                                                                                                                                                                                 | 99  |
| Figura 4 – Teores de resina (mg. kg <sup>-1</sup> ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados.....                                                                  | 101 |
| Figura 5 – Teores de P total (mg. kg <sup>-1</sup> ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados.....                                                                 | 102 |
| Figura 6 – pH (CaCl <sub>2</sub> ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados.....                                                                                   | 103 |
| Figura 7 – Acidez potencial (H + Al) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados.....                                                                                 | 104 |
| Figura 8 – Acidez potencial (H+Al), pH (CaCl <sub>2</sub> ), P resina (mg. kg <sup>-1</sup> ) e P total (mg. kg <sup>-1</sup> ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de SFT e SFT 2:1..... | 105 |

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características químicas do solo avaliadas na camada de 0,0 - 0,20 m.....   | 44 |
| Tabela 2 - Característica granulométrica do solo avaliada na camada de 0,0-0,20 m..... | 44 |
| Tabela 3 - Composição química dos fertilizantes fosfatos.....                          | 46 |

### CAPÍTULO 2

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1 - Phosphate fertilizers chemical composition of the pure products (HAP, BAY and TSP) and their derivate nanocomposites.....         | 66 |
| Table 2 - Phosphorus content in inorganic (Pi) and organic (Po) fractions in 0 - 20 cm soil layer in response to phosphate fertilizers..... | 81 |

### CAPÍTULO 3

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Composição química dos fertilizantes fosfatos.....                          | 95 |
| Tabela 2 - Características químicas do solo avaliadas na camada de 0,0 - 0,20 m.....   | 96 |
| Tabela 3 - Característica granulométrica do solo avaliada na camada de 0,0-0,20 m..... | 96 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|         |                                                                     |
|---------|---------------------------------------------------------------------|
| HAP     | Hidroxiapatita                                                      |
| HAP 1:1 | Hidroxiapatita e ureia fundidos na proporção de 1:1 mais amido      |
| HAP 2:1 | Hidroxiapatita e ureia fundidos na proporção de 2:1 mais amido      |
| BAY     | Bayóvar                                                             |
| BAY 1:1 | Bayóvar e ureia fundidos na proporção de 1:1 mais amido             |
| BAY 2:1 | Bayóvar e ureia fundidos na proporção de 2:1 mais amido             |
| SFT     | Superfosfato triplo                                                 |
| SFT 1:1 | Superfosfato triplo e ureia fundidos na proporção de 1:1 mais amido |
| SFT 2:1 | Superfosfato triplo e ureia fundidos na proporção de 2:1 mais amido |



## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                                            |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          | <b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>                                                                                                               | <b>23</b> |
|          | Fósforo em solos tropicais.....                                                                                                            | 26        |
|          | Fósforo na planta.....                                                                                                                     | 29        |
|          | Fertilizantes fosfatados e adubação na agricultura tropical.....                                                                           | 31        |
|          | Uso da nanotecnologia como estratégia na produção de fertilizantes..                                                                       | 34        |
|          | <i>Definindo a nanotecnologia.....</i>                                                                                                     | <i>34</i> |
|          | <i>Por que os fertilizantes a base de nanotecnologia são promissores?...</i>                                                               | <i>34</i> |
|          | <i>Obtenção e forma de ação do nanofertilizante.....</i>                                                                                   | <i>36</i> |
|          | Nanotecnologia aplicada aos fertilizantes fosfatados.....                                                                                  | 37        |
|          | <b>VISÃO GERAL E OBJETIVOS.....</b>                                                                                                        | <b>40</b> |
| <b>1</b> | <b>CAPÍTULO 1 – VISUALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZONAS DE DIFUSÃO DE FÓSFORO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE NANO FERTILIZANTES NO SOLO.....</b> | <b>41</b> |
| 1.1      | INTRODUÇÃO.....                                                                                                                            | 43        |
| 1.2      | MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                                                                    | 44        |
| 1.2.1    | Caracterização do solo.....                                                                                                                | 44        |
| 1.2.2    | Processamento e caracterização dos nanofertilizantes.....                                                                                  | 45        |
| 1.2.3    | Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                                                                                             | 47        |
| 1.2.4    | Medida de tamanho de partículas (DLS).....                                                                                                 | 47        |
| 1.2.5    | Liberação do fósforo em solução de ácido cítrico.....                                                                                      | 47        |
| 1.2.6    | Instalação e condução do experimento em placas de Petri.....                                                                               | 48        |
| 1.2.7    | Avaliação da zona de difusão de fósforo.....                                                                                               | 49        |
| 1.2.8    | Determinação de P e pH após incubação.....                                                                                                 | 51        |
| 1.2.9    | Forma de análise dos dados.....                                                                                                            | 51        |
| 1.3      | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                                | 52        |
| 1.4      | CONCLUSÃO.....                                                                                                                             | 60        |
|          | REFERÊNCIAS.....                                                                                                                           | 61        |
| <b>2</b> | <b>CAPÍTULO 2 – ROLE OF SLOW-RELEASE PHOSPHATE NANO FERTILIZERS IN FORAGE NUTRITION AND PHOSPHORUS LABILITY.....</b>                       | <b>63</b> |
| 2.1      | INTRODUCTION.....                                                                                                                          | 64        |
| 2.2      | MATERIAL AND METHODS.....                                                                                                                  | 65        |

|          |                                                                                                   |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.2.1    | Raw material.....                                                                                 | 65         |
| 2.2.2    | Preparation of nanocomposites.....                                                                | 66         |
| 2.2.3    | Description of the experimental site.....                                                         | 67         |
| 2.2.4    | Experimental setup.....                                                                           | 68         |
| 2.2.5    | Evaluations.....                                                                                  | 68         |
| 2.2.5.1  | <i>Dry weight of shoots and roots</i> .....                                                       | 68         |
| 2.2.5.2  | <i>Number of tillers</i> .....                                                                    | 69         |
| 2.2.5.3  | <i>Root growth parameters</i> .....                                                               | 69         |
| 2.2.5.4  | <i>Plant nutrient content analysis</i> .....                                                      | 69         |
| 2.2.5.5  | <i>Soil phosphorus fractionation</i> .....                                                        | 69         |
| 2.2.6    | Statistical analysis.....                                                                         | 70         |
| 2.3      | RESULTS AND DISCUSSION.....                                                                       | 70         |
| 2.4      | CONCLUSIONS.....                                                                                  | 83         |
|          | REFERENCES.....                                                                                   | 84         |
| <b>3</b> | <b>CAPITULO 3 – AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE FOSFATOS<br/>NANOMÉTRICOS EM UM SOLO OXÍDICO</b> ..... | <b>91</b>  |
| 3.1      | INTRODUÇÃO.....                                                                                   | 93         |
| 3.2      | MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                           | 94         |
| 3.2.1    | Processamento e caracterização dos nanofertilizantes.....                                         | 94         |
| 3.2.2    | Caracterização do solo.....                                                                       | 95         |
| 3.2.3    | Instalação e condução do experimento.....                                                         | 96         |
| 3.2.4    | Variáveis analisadas.....                                                                         | 98         |
| 3.2.4.1  | <i>Componentes de acidez do solo</i> .....                                                        | 98         |
| 3.2.4.2  | <i>Fósforo lábil</i> .....                                                                        | 98         |
| 3.2.4.3  | <i>Fósforo total</i> .....                                                                        | 99         |
| 3.2.5    | Forma de análise dos dados.....                                                                   | 99         |
| 3.3      | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                       | 99         |
| 3.4      | CONCLUSÃO.....                                                                                    | 107        |
|          | REFERÊNCIAS.....                                                                                  | 108        |
|          | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                                                                 | <b>110</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                                                          | <b>111</b> |

## INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um nutriente que está diretamente envolvido em processos essenciais às plantas, como respiração, fotossíntese, armazenamento e transferência de energia (componente da ATP), divisão celular e regulação proteica (MARSCHNER, 2011). Devido a esta importância no metabolismo, é esperado que sua limitação afete o desenvolvimento do sistema radicular, a produção e qualidade de grãos, frutos e hortaliças, o perfilhamento em algumas espécies de gramíneas e a formação de sementes (NOVAIS et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2015; CASTRO et al., 2017).

A deficiência de P é um dos fatores mais limitantes para a agricultura, especialmente em regiões tropicais e subtropicais, com solos predominantemente ácidos, contendo óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que podem formar compostos com o P de alta energia de ligação, sendo muito estáveis na fase sólida e dificilmente disponíveis aos vegetais (SCHRODER et al., 2011; SHEN et al., 2011). Nessas condições o solo deixa de ser fonte de P e passa a ser dreno, competindo com a planta pelo elemento, e conforme o grau de intemperismo do solo aumenta, maior é sua capacidade de dreno, sendo necessárias grandes quantidades de fertilizantes fosfatados para tornar esse solo fonte de P (NOVAIS e SMYTH, 1999).

Devido a essas características de alta fixação de P, a produção de alimentos tem sido altamente dependente do uso de fertilizantes fosfatados, especialmente de fontes mais solúveis (BULL et al., 1998) justificando as elevadas doses de P aplicadas nesses solos altamente intemperizados. A aplicação de fontes solúveis de P proporciona uma disponibilização imediata desse nutriente no solo, justificando sua utilização preferencial nas adubações. Em contrapartida essa rápida solubilização faz com que ocorra uma maior fixação do nutriente pelo solo, tornando parte dele indisponível para as plantas (LIMA et al., 2007).

Portanto, boa parte deste nutriente não é aproveitado, uma vez que até 80% pode ser adsorvido ou complexado nas frações orgânica e inorgânica do solo. Esses aspectos fazem com que o P seja pouco móvel no solo, reduzindo sua disponibilidade às plantas (DA SILVA e DELATORRE, 2009).

Uma alternativa para melhorar a eficiência da adubação, é o uso de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, que liberam os nutrientes de uma forma que atrasem ou estendam a sua disponibilidade para absorção pelas plantas, de forma

que a liberação entre em sincronia com as necessidades nutricionais da planta. Assim, eles fornecem uma melhora na utilização de nutrientes, podendo resultar em melhoria de rendimentos de produção, associada a redução da perda de nutrientes por lixiviação, volatilização, imobilização e até mesmo desnitrificação (SHAVIV, 2005).

Neste contexto, a nanotecnologia surge como uma estratégia para a produção de fertilizantes. Para uma partícula ser considerada nanométrica, ao menos uma de suas dimensões deve apresentar o tamanho igual ou inferior a 100 nm. Esses fertilizantes apresentam potencial para serem a solução para aumentar o rendimento das culturas, além de reduzir a poluição ambiental devidos as perdas, já que na escala nanométrica, a matéria apresenta propriedades distintas e muito diferentes daquelas observadas a nível macroscópico (GUTIERREZ et al., 2011).

O comportamento diferente das nanopartículas em relação as partículas de maior tamanho do mesmo material, se deve basicamente a alta relação entre superfície e volume das nanopartículas, justamente por apresentar menor tamanho de partículas. Com base na equação de Ostwald-Freundlich espera-se que as nanopartículas possam se dissolver de forma mais rápida (JIANG et al., 2012), conferindo uma maior mobilidade em meios porosos do que esse mesmo material em tamanho maior (BORM et al., 2006; SASSON et al., 2007).

Aliado a essa maior mobilidade, acredita-se que partículas de tamanho nanométrico podem potencialmente se mover no solo através de fluxo de massa (provocado pelo movimento de água do solo para raízes criado pela transpiração das plantas), e assim alcançar as raízes da planta, característica importante para nutrientes que apresentam baixa mobilidade nos solos, como o caso o fosfato (MONTALVO, MCLAUGHLIN e DEGRYSE, 2015).

Nesse contexto, a nanotecnologia surge como uma nova ferramenta com potencial de melhorar a eficácia de fertilizantes. Um dos desafios de se aplicar o fertilizante na forma nanométrica no solo é que tais partículas quando entram em contato com o solo, tendem a se aglomerarem formando partículas maiores, e consequentemente com menor solubilidade e com eficiência inferior ao fertilizante de tamanho convencional, disponível no mercado (SASSON et al., 2007).

Uma estratégia promissora para minimizar esse problema é realizar a dispersão das partículas nanométricas em matrizes de dispersão. Giroto et al., (2017) estudando o efeito de ureia e amido como matrizes de dispersão para o fosfato mineral, demonstraram que esse material produzido por extrusão é um método de dispersão

eficiente para manter as partículas na escala nano tendo conseqüentemente uma maior solubilização em meio aquoso. Os autores verificaram também que a morfologia dos compósitos foi a característica principal para a melhor disponibilização dos nutrientes N e P. Nesse mesmo trabalho os autores concluíram que a hidrólise da ureia, modificou o pH em torno dos grânulos de fertilizantes, desfavorecendo a complexação do fósforo solúvel, e conseqüentemente, deixando-o mais disponível no solo em comparação à fonte de fosfato comercial estudada.

Devido a essa interação sinérgica observada entre os elementos presentes no grânulo, pode-se dizer que o fertilizante produzido se caracteriza como um compósito, que por definição, são todos aqueles nos quais dois materiais distintos cooperam em uma estrutura híbrida, de forma que a propriedade final do material corresponda a sinergia das propriedades dos constituintes (PEREIRA, 2014).

Em estudo baseado na esfoliação de argila em matrizes de ureia, com ou sem polimerização, usando formaldeído como estratégia para aumentar a interação entre a ureia e os aditivos, Pereira et al., (2017) concluíram que a estrutura do material promoveu a liberação controlada de ureia dos nanocompósitos diminuindo a volatilização do  $\text{NH}_3$ , resultando em uma disponibilidade mais constante de N no solo e uma melhor sincronização com as necessidades das culturas. Dessa forma esses fertilizantes são uma opção para aumentar a eficiência da ureia, reduzindo os impactos ambientais causados pela perda de  $\text{NH}_3$  e melhorando a qualidade da forragem cultivada em solos de baixa fertilidade.

Guimaraes et al., (2018) desenvolveram um compósito baseado na dispersão de rocha fosfática em matriz de enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) encapsulada com *Aspergillus niger* como um microrganismo oxidante. Os autores mostraram que essa estrutura se mostrou eficaz no aumento significativo da oxidação de  $\text{S}^0$  enquanto fornece P por dissolução de fosfato de rocha em um ambiente ácido.

Portanto os resultados obtidos por Giroto et al., (2017), Pereira et al., (2017), Guimarães et al., (2018) apresentam resultados que dão suporte para mais pesquisas na área de produção compósitos ou “fertilizantes inteligentes”, uma estratégia inovadora que busca práticas agrícolas mais eficientes levando a sustentabilidade como premissa, proporcionando uma alta entrega de nutrientes de forma controlada para as plantas e ainda reduzindo o pré processamento de fontes minerais, como o tratamento ácido para a produção de fosfatos solúveis.

## Fósforo em solos tropicais

A dinâmica do fósforo (P) no solo está associada a fatores ambientais que controlam a atividade dos microrganismos, os quais imobilizam ou liberam os íons ortofosfato, e às propriedades físicoquímicas e mineralógicas do solo. Dessa forma, em solos jovens e nos moderadamente intemperizados, como os Vertissolos, Chernossolos e os Neossolos, ainda é possível encontrar o P em minerais primários, porém a maior parte deste elemento se encontra na forma orgânica (Po), ou na forma mineral (Pi), adsorvida fracamente aos minerais secundários.

Nos solos altamente intemperizados, como os Latossolos, predominam as formas inorgânicas ligadas à fração mineral com alta energia de ligação e as formas orgânicas estabilizadas física e quimicamente. De acordo com o maior ou menor grau de estabilidade destes compostos, são classificados como fosfatos lábeis e não-lábeis.

A fração lábil é representada pelo conjunto de compostos fosfatados capazes de repor rapidamente a solução do solo, quando ele é absorvido por plantas ou por microrganismos. Por isso, as frações mais lábeis são dependentes do grau de intemperização do solo, da mineralogia, da textura, do teor de matéria orgânica, das características físico-químicas, da atividade biológica e da vegetação predominante (WALKER & SYERS, 1976; CROSS & SCHLESINGER, 1995). Assim, os processos geoquímicos e biológicos transformam os fosfatos naturais em formas orgânicas e inorgânicas estáveis e transferem o fósforo entre os compartimentos do ambiente.

Como já destacado o P encontra-se no solo sob diferentes formas, como Pi e Po, revelando que a dinâmica desse nutriente é controlada por diversos processos químicos, e vale destacar que essa divisão é meramente didática, já que esses dois compartimentos funcionam como um só (NOVAIS e SMYTH, 1999). O Pi é o menos móvel de todos os nutrientes no solo e suas concentrações variam enormemente, nas diferentes condições edafoclimáticas, entre 35 a 70% do fósforo total Pt (OELKERS e VALSAMI-JONES, 2008). O segundo grupo é o Po, de concentração também extremamente variada segundo as condições locais, podendo constituir de 5 a 80% do Pt do solo e, nos solos tropicais, desempenha papel fundamental na dinâmica e disponibilidade do elemento para as plantas (RICHARDSON et al., 1994; RHEINHEIMER e ANGHINONI, 2002).

De forma geral, a baixa disponibilidade de P em solos tropicais é resultado de características típicas dessas regiões como o predomínio de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e argilas 1:1 (caulinitas), pois os processos pedogenéticos são mais acelerados devido às altas temperaturas, à ação mais intensa da água e à atividade microbiológica sobre os minerais primários, aumentando portanto a proporção de minerais secundários, podendo originar solos argilosos com elevado conteúdo Fe (Al), que ocorrem sob diversos graus de cristalinidade (SIX et al., 2002); Predomínio de condições de acidez, pois nessas regiões a precipitação é maior que a evapotranspiração, portanto os elementos alcalinos, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são lixiviados das camadas superiores pelas águas contendo  $\text{CO}_2$ , sendo substituídos nos colóides pelos íons  $\text{H}^+$ . Além disso, a mineralização química acelerada é geradora de acidez (DECHERT et al., 2005); Balanço de cargas predominantemente menos eletronegativo, por conta da limitada substituição isomórfica (que permite a substituição de elementos de maior valência por outros de menor valência internamente nas argilas, criando saldo negativo) e da saturação dos sítios de troca e da solução do solo com  $\text{H}^+$  (NEGASSA et al., 2008); A coesão dos solos, resultante de repetidos ciclos de umedecimento e secagem, que reduz o volume do solo enraizável, em solos ricos em substâncias cimentantes como os aluminossilicatos no trópico úmido (MOURA et al., 2010).

Tais características aumentam de forma significativa a capacidade do fosfato, extremamente reativo por natureza, se ligar fortemente às argilas, pois os óxidos e hidróxidos de Fe e Al e a maior eletropositividade atraem fortemente elementos de natureza aniônica. Dessa maneira, esses solos funcionam principalmente como drenos e competem com as plantas e a microbiota pelo elemento (NOVAIS e SMYTH, 1999). A difusão, que é o principal mecanismo de transporte do P no solo fica extremamente prejudicado nessas condições de forte interação entre colóide e elemento (PARFITT e ATKINSON, 1976).

Inicialmente, a ligação entre o fosfato e as argilas é de natureza eletrostática, porém, com o “envelhecimento” da quimisorção, se estabelecem ligações covalentes monodentadas, bidentadas e binucleadas, sendo que a energia de ligação com os colóides aumenta nessa ordem (enquanto sua labilidade aumenta na ordem inversa), aumentando a força de retenção nos sítios ácidos de Lewis, onde os grupos OH e  $\text{OH}_2$  ligados mono-coordenadamente ao metal são trocados com o fosfato, fenômeno

conhecido como “troca de ligantes” (FINK et al.; 2016). Após essa fase inicial mais rápida da ligação do P com o solo, segue-se uma etapa mais lenta que transforma paulatinamente o P fracamente adsorvido em P não-lábil. Essa fase mais lenta é caracterizada pela penetração (difusão) do fosfato nas imperfeições dos cristais (difusão em fase sólida), nos nanoporos ou entre os microcristais, tornando seu equilíbrio cada vez menor com o P-solução (oclusão) (WALKER e SYERS, 1976).

O P existe no solo em várias formas químicas, incluindo ortofosfatos de monoésteres representados principalmente pelos hexafosfatos de inositol (fitatos), ortofosfatos de diésteres, fosfonatos, fosfatos inorgânicos ortofosfatos e pirofosfatos (NZIGUHEBA e BÜNEMANN, 2005).

Essas formas de P diferem em seu comportamento e destino nos solos (HANSEN et al., 2004; TURNER et al., 2007). Os minerais primários fosfatados, incluindo apatitas, são muito estáveis e a liberação de P disponível a partir desses minerais por intemperismo é geralmente muito lenta para atender a demanda de culturas, embora a aplicação direta de rochas de fosfato (isto é, apatitas) tenha se mostrado relativamente eficiente para culturas que estão em crescimento em solos ácidos.

Em contraste, os minerais secundários de P, incluindo os de cálcio (Ca), ferro (Fe) e alumínio (Al), variam nas suas taxas de dissolução, dependendo do tamanho das partículas minerais e do pH do solo (PIERZYNSKI et al., 2005; OELKERS e VALSAMI-JONES, 2008), sendo que em solos ácidos predominam a adsorção de P com óxidos e hidróxidos de Fe e Al, como a gibbsita, hematita e goethita; e em solos neutros e alcalinos predominam as reações de precipitação, logo o P tende a precipitar junto com o Ca, formando fosfato dicálcico (SHEN et al., 2011).

Com o aumento do pH do solo, a solubilidade dos fosfatos de Fe e Al aumenta, mas a solubilidade do fosfato de Ca diminui (HINSINGER, 2001). O P adsorvido em várias argilas e óxidos de Fe e Al pode ser liberado por reações de dessorção, porém, todas estas formas de P estão em equilíbrios complexos entre si, apresentando grande estabilidade e pouca disponibilidade desse nutriente para a planta.

## Fósforo na planta

O P é essencial para as células vegetais, sendo um nutriente essencial para muitos aspectos metabólicos como a formação de fosfolipídeos da membrana, formação e uso do ATP como fonte de energia, regulação dos processos celulares de fosforilação de metabólitos, estrutura de ácidos nucleicos (MARSCHENER, 2012; TAIZ E ZEIGER, 2013; HERNADEZ E MUNNÉ-BOSCH, 2015).

As plantas também apresentam alguns processos metabólicos específicos, como a fotossíntese e a fotorrespiração, além das complexas relações entre fonte e dreno de fotoassimilados, que também dependem do P, tornando os estudos envolvendo a disponibilidade P cada vez mais importantes (HERNADEZ E MUNNÉ-BOSCH, 2015).

Uma planta em condições adequadas de crescimento deve imobilizar aproximadamente 20 kg ha<sup>-1</sup> de P em toda sua biomassa, sendo esse valor equivalente a uma concentração de aproximadamente 2,0 g kg<sup>-1</sup> de P (0,2%) na matéria seca (NOVAIS E SMYTH, 1999), entretanto esses valores podem variar de 0,1 até 1% da matéria seca (MARSCHENER, 2012).

O acúmulo de fosforo inorgânico (Pi) na planta ocorre de maneira predominante em uma forma inativa, denominada “pool” não metabólico, no vacúolo, correspondente a 85 a 95% do Pi total da planta. O restante, de 5 a 15% denominado “pool” metabólico, localiza-se no citoplasma, constituindo a forma mais sensível as variações na disponibilidade de P para a planta. Essa concentração de Pi pode alterar-se até 50 vezes com a mudança da concentração externa de P (BIELESKI, 1973).

O nível crítico de P de uma mesma cultura pode sofrer variações de acordo com o tipo de solo, sendo que essas variações estão intimamente relacionadas ao fator capacidade dos solos (FCP). O Pi na célula tende a ocorrer com elevado “pool” vacuolar, e em situações de restrição de absorção de P, com o objetivo de manter o Pi citoplasmático estável, o Pi do vacúolo é liberado para o citoplasma, visando suprir as necessidades metabólicas da célula (BIELESKY E FERGUSON, 1983; FABRES 1987).

De acordo com Malavolta (1980), a rápida redistribuição do fósforo dos órgãos mais velhos para os mais novos, quando ocorre a carência do elemento, faz com que as folhas mais velhas sejam as primeiras a mostrar os sintomas, ou seja, a carência

deste elemento no substrato induz a planta a utilizar o fósforo não metabolizado, localizado no vacúolo das folhas mais velhas, sendo redistribuído para os órgãos mais novos cujo crescimento cessa quando acaba tal reserva.

Os sintomas de deficiência de P em plantas são bastante característicos e se apresentam pouco tempo após a restrição da planta ao nutriente, sendo que os principais são caules delgados, má formação dos tecidos vegetais, crescimento reduzido, folhas de coloração verde escura com nervura central de coloração arroxeada devido a produção de antocianinas, maturação retardada, lesões necróticas com possível evolução para morte das folhas mais velhas (EPSTEIN E BLOOM, 2006; TAIZ E ZEIGER, 2013).

As plantas possuem um mecanismo de defesa para minimizar a deficiência de P, desde a modificação da sua morfologia até as vias metabólicas através da diferenciação da expressão de genes responsivos a deficiência de fosfato, no intuito de reduzir os danos causados ao metabolismo e ao desenvolvimento pleno da planta (FAN et al., 2016).

Em gramíneas o fósforo desempenha importante papel no desenvolvimento radicular e no perfilhamento, sendo assim, a sua deficiência passa a limitar a capacidade produtiva das pastagens. Um dos maiores problemas no estabelecimento e na manutenção de pastagens nos latossolos brasileiros reside nos níveis extremamente baixos de fósforo disponível e total. Além da grande deficiência desse elemento em nossos solos, acrescente a alta capacidade de adsorção do fósforo em consequência da acidez e altos teores de óxidos de ferro e de alumínio (MACEDO, 2004).

Werner e Hagg (1972), avaliando o efeito de diversos nutrientes no desenvolvimento do capim- Colonião (*Panicum maximum* cv. Colonião), em um solo de baixa fertilidade, verificaram que sem a aplicação de fósforo, independentemente de qualquer outro nutriente, a planta não perfilhou, resultando em uma produção de forragem muito baixa.

## Fertilizantes fosfatados e adubação na agricultura tropical

O fosfato de rocha é o material básico utilizado na fabricação de praticamente todos fertilizantes fosfatados (LOPES, 1998), sendo que mais de 99% dos fertilizantes fosfatados no mundo são produzidos a partir de reservas de rochas fosfáticas.

O fósforo é o nutriente que apresenta maior variação quanto às fontes disponíveis no mercado. Esses produtos são classificados quanto à sua solubilidade em água, em citrato neutro de amônio (CNA) e em ácido cítrico (AC). A riqueza em fósforo é expressa pelo seu conteúdo percentual de  $P_2O_5$  (pentóxido de fósforo), em P elementar ou pelo equivalente em fosfato tricálcico,  $Ca_3(PO_4)_2$  (GERVY 1970). Conhecendo-se o produto e sua solubilidade, pode-se prever sua eficiência agrônômica, ou seja, sua capacidade de fornecimento de fósforo para as culturas.

Nas rochas fosfáticas podem ser encontrados minerais como as apatitas e as fosforitas, ambos fosfatos de cálcio. As apatitas, que possuem OH, F e Cl em sua composição, apresentam uma ocorrência muito maior em relação as fosforitas, sendo que as primeiras têm origem em ações vulcânicas ao longo de zonas de fraqueza na crosta terrestre (LOPES et. al., 2004). São classificadas como ígneas ou metamórficas e tratam-se de rochas que podem conter até 37% de  $P_2O_5$ , apresentando teores médios entre 28% e 30%. Já as fosforitas, são compostas por  $CO_3^{2-}$ , Mg e Na, se originam de depósitos sedimentares no leito dos oceanos, usualmente em áreas costeiras rasas que subsequentemente, tornaram-se solo. Estima-se que aproximadamente 85% da produção mundial de P é oriundo de depósitos sedimentares de minas de superfície e 15 % de rochas magmáticas.

As apatitas são as principais fontes naturais de P, e embora a utilização de fosfatos naturais com fonte de P seja uma prática antiga, porém devido a sua baixa solubilidade, a aplicação direta dessas rochas fosfatada na agricultura representa um percentual muito baixo em comparação aos demais fertilizantes. Os fosfatos de rocha extraídos por mineração superficial contêm aproximadamente 15% de  $P_2O_5$ , e precisam ser concentrados para viabilizar sua utilização como fertilizantes, sendo necessários procedimentos químicos (via úmida) ou térmicos (via seca).

O fósforo mais importante para a agricultura é o que recebe o tratamento com ácidos. De forma geral, quando a rocha fosfática recebe o tratamento com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) são produzidos o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), o ácido fluorídrico (HF) e

gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), e esse processo recebe o nome de obtenção de ácido fosfórico por via úmida. A partir de então através de processos de purificações e reações são produzidos os mais diferentes fertilizantes minerais fosfatados tratados com ácido (MALAVOLTA 1981; NOVAIS et al., 2007).

As fontes mais utilizadas na agricultura são os fosfatos solúveis em água, que representam cerca de 90% do mercado de fertilizantes fosfatados, como o superfosfato triplo (SFT), superfosfato simples (SFS), monoamônico fosfato (MAP) e diamônico fosfato (DAP). Esses fertilizantes são comumente utilizados como fonte padrão em experimentos que buscam avaliar a eficiência agronômica de fontes de P (BOLAN; WHITE; HEDLEY, 1990).

Os superfosfatos simples e triplos, ambos fosfatos monocálcicos, bem como os fosfatos monoamônico (MAP) e diamônico (DAP) tem mais de 90% do fósforo total solúvel em CNA + água e são equivalentes quanto à sua capacidade de fornecimento de fósforo para as plantas. São produtos de reconhecida e elevada eficiência agronômica, para quaisquer condições de solo e de cultura, correspondendo a 95% do  $\text{P}_2\text{O}_5$  utilizado na agricultura brasileira (51% como superfosfatos simples e triplo e 44% como MAP e DAP) (SOUSA et al., 2003).

No caso dos superfosfatos, a matéria-prima básica é a rocha fosfática, que, quando atacada por ácido sulfúrico, dá origem ao superfosfato simples, e atacada por ácido fosfórico origina o superfosfato triplo. No caso dos fosfatos amoníacos, a matéria-prima básica é o ácido fosfórico, que, reagindo com amônia ( $\text{NH}_3$ ) em concentração calculada, origina o fosfato mono ou diamônico. É importante notar que o ácido fosfórico é obtido pelo ataque da rocha fosfática por ácido sulfúrico, nesse caso utilizado em concentração superior àquela empregada na produção do superfosfato simples (PROCHNOW, 2001).

Quando no processo de produção dos fertilizantes fosfatados totalmente acidulados se utilizam rochas fosfáticas ou concentrados apatíticos (produto do processo de beneficiamento de rochas que contêm impurezas) de elevada qualidade, são obtidos fertilizantes formados praticamente pelos compostos de interesse da indústria. Nesse caso, os superfosfatos simples e triplos irão conter basicamente fosfato monocálcico monoidratado ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (FRAZIER et al., 2001).

Os fosfatos naturais são fontes alternativas aos fosfatos totalmente acidulados (FTA). Entretanto, possuem solubilidade muito baixa, liberando o P lentamente, não satisfazendo as necessidades da planta, principalmente para culturas anuais que

demandam grande quantidade de P em curto intervalo de tempo (CORRÊA et al., 2005; FRANZINI et al., 2009). Por outro lado, o P não solubilizado imediatamente após a aplicação, fica protegido dos processos de fixação, podendo resultar em melhor efeito residual dessas fontes para cultivos posteriores do que os fertilizantes totalmente solúveis.

A eficiência dos fosfatos de rocha está diretamente relacionada com o grau de substituição de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) por carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que gera instabilidade na estrutura cristalina da rocha. A dureza da estrutura cristalina é tão importante que rochas fosfáticas de origem ígnea, como a maioria das rochas brasileiras, são reconhecidas por sua baixa reatividade para aplicação direta como fertilizante. As rochas de origem sedimentar podem ser reativas ou não, dependendo do grau de substituição isomórfica (KORNDORFER, LARA-CABEZAS, HOROWITZ 1999).

Os termofosfatos, fosfatos naturais brasileiros e fosfatos naturais reativos correspondem a 5% do  $\text{P}_2\text{O}_5$  utilizado como fonte de P no Brasil. Os termofosfatos apresentam mais de 90% do P total solúvel em ácido cítrico e na forma de pó possuem índice de eficiência agrônômica equivalente aos fosfatos solúveis em água. Esses fertilizantes são obtidos através do tratamento térmico das rochas fosfatadas mais silicatos, ou ainda terem micronutrientes misturados durante o processo de fusão, originando um fertilizante enriquecido (FURTINI NETO et al., 2001).

Embora a utilização de fontes de P de solubilidade elevada (como o superfosfato triplo) seja mais eficiente a curto prazo, sabe-se que essas fontes fosfatadas são rapidamente convertidas em formas indisponíveis para as plantas quando adicionadas aos solos tropicais ácidos, de alta capacidade de fixação de P (PROCHNOW et al., 2003).

No caso dos fosfatos naturais, a dissolução depende da superfície de contato com o solo, sendo aumentada se o fertilizante for aplicado em área total e incorporado (HOROWITZ; MEURER 2004). Fertilizantes fosfatados de baixa solubilidade em água e boa solubilidade em ácidos fracos, como o ácido cítrico e citrato neutro de amônio, liberam o P no solo mais lentamente, diminuindo a sua fixação no solo.

Os fosfatos de alta reatividade correspondem a mais de 90% do  $\text{P}_2\text{O}_5$  utilizado na agricultura brasileira, apresentam alta eficiência agrônômica em curto prazo e elevado custo por unidade (CAIONE et al., 2011). Há forte competição entre o solo e a planta pelo P destes fosfatos (NOVAIS et al. 2007). Tradicionalmente, tem-se

recomendado a aplicação das fontes solúveis, de maneira localizada, no sulco de plantio (PRADO et al. 2001).

## Uso da nanotecnologia como estratégia na produção de fertilizantes

### *Definindo a nanotecnologia*

O termo nanotecnologia foi definido pela primeira vez em 1974 por Norio Taniguchi, da Universidade de Ciências de Tóquio. A nanotecnologia é o estudo da manipulação de matéria em escala atômica e molecular. Em geral, a nanotecnologia trabalha com estruturas na faixa de tamanho entre 1 e 100 nm e envolve o desenvolvimento de materiais ou dispositivos dentro desse tamanho (QURESHI; SINGH; DWIVEDI, 2018).

Para entender quão pequena é a escala nanométrica, é preciso entender que 1 nm é igual a 1 bilionésimo de metro, que dentro de 1 cm temos 1.000.000 de nm. Um vírus possui tamanho aproximado de 100 nm, uma folha de papel possui cerca de 100.000 nm.

Portanto, na escala nanométrica, a matéria apresenta propriedades distintas e muito diferentes daquelas observadas a nível macroscópico. A mudança nas propriedades é devida ao tamanho reduzido da molécula e também devido às mudanças nas interações entre as moléculas. As propriedades e possibilidades da nanotecnologia, podem ser de grande interesse para a indústria de fertilizantes, já que os produtos manufaturados são feitos de átomos, e suas propriedades dependem de como esses átomos são organizados (GUTIERREZ et al., 2011).

### *Por que os fertilizantes a base de nanotecnologia são promissores?*

Atualmente, os fertilizantes contribuem em ganhos de aproximadamente 50% da produção agrícola, entretanto o aumento de doses dos fertilizantes além do recomendado não garante uma melhoria no rendimento das culturas, mas gera vários problemas, como degradação do solo e poluição dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (TABRIZI et al., 2009).

Assim, devido às propriedades distintas das nanopartículas, os nanofertilizantes poderiam ser projetados para evitar a imobilização de nutrientes no solo e para melhor sincronizar a liberação de nutrientes com a demanda da planta (DEROSA et al., 2010).

Portanto a nanotecnologia tem sido proposta como uma tecnologia emergente com potencial para melhorar as formulações de fertilizantes (GHORMADE et al., 2011; GOGOS et al., 2012). O tamanho reduzido e, portanto, a alta relação entre superfície e volume das nanopartículas conferem comportamento diferente em relação a partículas de tamanho maior do mesmo material. Portanto, espera-se que as nanopartículas se dissolvam mais rapidamente e sejam mais móveis em meios porosos do que esse mesmo material em tamanho maior (BORM et al., 2006; SASSON et al., 2007).

Além disso, partículas de tamanho nanométrico podem potencialmente se mover no solo e alcançar as raízes da planta através de fluxo de massa, provocado pelo movimento de água do solo para raízes criado pela transpiração (MONTALVO, MCLAUGHLIN e DEGRYSE, 2015).

Como já dito anteriormente, os nanofertilizantes possuem uma elevada área superficial, além de possuir tamanho de partícula inferior ao tamanho dos poros das raízes e das folhas das plantas, lhes conferindo maior capacidade de penetração dos nutrientes na planta, aumentando sua eficiência de absorção e seu uso e eficiência.

A redução do tamanho das partículas resulta em aumento da área superficial específica e do número de partículas por unidade de área de um fertilizante, oferecendo, portanto, maior oportunidade de contato dos fertilizantes com as raízes, levando também a uma maior penetração e absorção dos nutrientes.

O uso potencial da nanotecnologia para melhorar as formulações de fertilizantes, no entanto, pode ter sido prejudicado pela redução do financiamento de pesquisas e pela falta de regulamentos claros e políticas de inovação. A literatura sobre patentes mostra que o uso da nanotecnologia no desenvolvimento de fertilizantes permanece relativamente baixo (cerca de 100 patentes e pedidos de patentes entre 1998 e 2008) em comparação com produtos farmacêuticos (mais de 6.000 patentes e pedidos de patentes no mesmo período) (DEROSA et al., 2010).

*Obtenção e formas de ação do fertilizante*

Os nanofertilizantes podem ser produzidos a partir dos fertilizantes convencionais. A obtenção de nanopartículas pode ser feita pelo método de moagem. O tempo de moagem e o tipo de moedor devem ser ajustados para garantir que as partículas atinjam e permaneçam na escala nano, já que se houver uma moagem muito intensa as partículas podem se aglutinar novamente (PLOTTEGHER e RIBEIRO 2016).

Um nanofertilizante é um produto que fornece nutrientes para as plantas de três maneiras diferentes. O nutriente pode ser encapsulado dentro de nanomateriais como nanotubos ou materiais nanoporosos, revestidos com uma fina película de polímeros protetores ou ainda entregue como partículas ou emulsões na dimensão nanométrica. Devido à alta área de superfície em relação ao volume, a eficácia dos nanofertilizantes pode ser maior em relação aos fertilizantes convencionais mais modernos, revestidos com polímeros, que apresentaram poucos avanços significativos nos últimos anos (DEROSA et al., 2010).

O ideal é que a nanotecnologia forneça materiais e mecanismos para sincronizar a liberação de fertilizantes com a sua demanda pela cultura. Assim os nano fertilizantes deveriam liberar os nutrientes de acordo com a demanda necessária, impedindo-os de se converter prematuramente em formas químicas que não podem ser absorvidas pelas plantas. Como amônia no caso do nitrogênio e se ligando aos coloides e aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio no caso do fósforo (DEROSA et al., 2010).

Esse objetivo pode ser alcançado impedindo que os nutrientes interajam com o solo, a água e os microrganismos, liberando os nutrientes apenas no momento que eles possam ser absorvidos pelas raízes das plantas.

Com o objetivo de melhorar a eficiência da adubação nitrogenada, um grupo de pesquisa mostrou que a inserção de enzimas urease dentro de nanoporos de sílica controla a liberação de nitrogênio pela hidrólise da ureia. Em contrapartida, embora essas abordagens sejam promissoras, elas não possuem mecanismos que possam reconhecer e responder às necessidades da planta e às mudanças nos níveis de nitrogênio no solo, portanto o grande desafio consiste em desenvolver no futuro dispositivos funcionais em nanoescala tenham o potencial de produzir ganhos significativos no uso e eficiência do nitrogênio e na produção agrícola (DEROSA et al., 2010).

Estudos recentes revelaram que nanotubos de carbono penetraram em sementes de tomate, melhorando o crescimento das mudas de tomateiro (KHODAKOVSKAYA, et al., 2009), e que nanopartículas de óxido de zinco também conseguiram entrar através das raízes do azevém (LIN e XING, 2008). Isto sugere que um novo sistema de distribuição de nutrientes que explorem os domínios porosos em nanoescala podem ser desenvolvidos para a nutrição de plantas.

Além de aumentar o uso e eficiência dos nutrientes, a nanotecnologia pode melhorar o desempenho dos fertilizantes de outras formas. Por exemplo, devido à sua propriedade fotocatalítica, o dióxido de titânio nanoparticulado pode ser incorporado aos fertilizantes como um bactericida. O dióxido de titânio também pode levar a um melhor rendimento das culturas através da fotorredução do gás nitrogênio. Além disso, foi demonstrado que partículas de nanosílica absorvidas pelas raízes formam filmes nas paredes celulares, o que pode aumentar a resistência da planta ao estresse e levar a um aumento de produtividade (DEROSA et al., 2010).

#### *Nanotecnologia nos fertilizantes fosfatados*

Uma alternativa para aumentar a solubilidade de fosfatos minerais ou qualquer outra fonte de baixa solubilidade é reduzir o tamanho de suas partículas através do método top-down ou precipitação controlada das mesmas fases em tamanhos nanométricos (método bottom-up), aumentando assim a superfície de contato dos materiais com a solução aquosa. A solubilidade das partículas no meio está relacionada ao seu tamanho (d) de acordo com a equação de Ostwald-Freundlich:

$$S = S_0 \cdot \exp(4\gamma_{SL} \cdot V_m / RTd), \text{ onde:}$$

$S_0$  = solubilidade da superfície plana

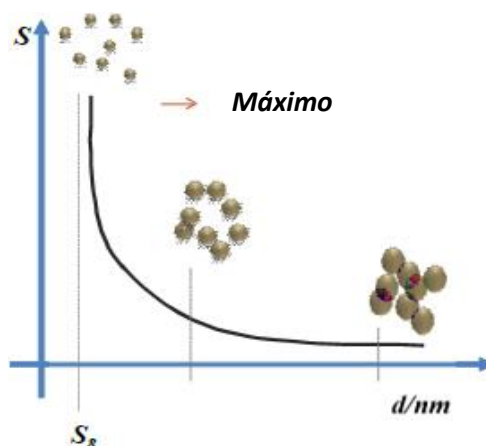
$\gamma_{SL}$  = energia interfacial sólido/líquido

$V_m$  = volume molar da fase sólida

$R$  = constante do gás

$T$  = temperatura

**Figura 1 - Representação do aumento de solubilidade de partículas em função da redução no tamanho das mesmas**



Observando a equação e o gráfico observa-se que quando o termo  $(4\gamma SL \cdot V_m/RTd)$  tende a zero, a solubilidade da partícula é mínima, entretanto quando o valor do termo exponencial é maior do que 1, a solubilidade da partícula aumenta e ela tende a se dissolver (GIROTO, 2018).

Estudos realizados por Klaic et al., (2017) utilizando o fosfato reativo de rocha (Bayóvar) como fonte revelaram que o tamanho da partícula da rocha fosfática desempenha um papel fundamental na solubilização do fosfato, com ganhos de até 115% de solubilidade. Em outro estudo realizado os autores concluíram que tempos mais curtos de moagem da rocha favoreciam a cinética de solubilização, enquanto que tempos de moagem mais longos eram prejudiciais devido a efeitos de aglomeração, concluindo que a aglomeração das partículas desempenha um papel importante na disponibilidade de fosfato (PLOTTEGHER e RIBEIRO 2016).

Uma solução para evitar a reaglomeração de tais partículas é através de sua dispersão em matrizes insolúveis, a fim de evitar a aglomeração das nanopartículas após um certo período de tempo e ainda com a vantagem de proporcionar maior controle da solubilidade devido à exposição gradual das partículas ao meio de acordo com a solubilização da matriz (GIROTO et al., 2017).

A estratégia envolvendo a dispersão de fontes de fosfato mineral em ureia e amido termoplástico (TPSUr) tem um grande potencial, permitindo a liberação controlada de N e aumentando a disponibilidade de P no solo. Giroto et al (2017) estudaram o efeito de TPSUr como matriz de encapsulamento de fertilizante fosfatado, e concluíram que a interação entre Hap e ureia são provavelmente os fatores responsáveis por reduzirem a imobilização do fósforo e, conseqüentemente,

proporcionaram maior disponibilidade de P no solo durante o período de incubação analisado.

Fosfatos nanométricos dispersos em amido termoplástico com ureia apresentam maior disponibilidade de P após o período de incubação, mostrando uma diminuição da adsorção de P pelo solo em comparação com superfosfato simples e hidroxiapatita pura. Este resultado pode ser explicado por dois fatores: o primeiro está relacionado ao aumento do pH do solo em torno das partículas devido à hidrólise da ureia, que pode atingir o pH entre 8 a 9. O segundo fator é a interação entre os íons  $\text{NH}_4^+$  formados durante a hidrólise de ureia e liberação de ânions de P oriundos da hidroxiapatita, proporcionando uma redução na adsorção do fósforo (GIROTO et al., 2017).

Portanto os mesmos autores concluíram que a matriz amido:ureia junto com a Hap são capazes de controlar a liberação da ureia no solo, e conforme a ureia for sendo liberada, sua hidrólise provoca um aumento do pH do solo, que por sua vez reduzirá a adsorção de P no solo, permitindo inferir que os materiais utilizados nesse trabalho podem propiciar uma relação de sinergismo entre as fontes de N e P.

## VISÃO GERAL E OBJETIVOS

A hidroxiapatita e a rocha de Bayóvar são materiais que apresentam baixa solubilidade e baixa eficiência para utilização em cultivos anuais. A redução do tamanho de partícula surge como estratégia para aumentar a solubilidade, tornando-as mais disponíveis para as culturas. O superfosfato triplo é amplamente utilizado na agricultura, devido à alta concentração de fósforo e elevada solubilidade em água, porém quando aplicado no solo provoca um pico de concentração de P na solução do solo, que é tão indesejável quanto baixas concentrações desse nutriente.

As hipóteses desse estudo são: i) a redução no tamanho de partículas de materiais pouco solúveis pode acarretar em ganhos efetivos na nutrição de plantas quando dispersas em matriz; ii) a redução e dispersão de partículas de superfosfato triplo em uma matriz irá disponibilizar essa partícula gradualmente para o meio, impedindo o pico de concentração de P na solução do solo.

Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo geral estudar se uma matriz produzida a partir de ureia:amido:argilomineral, pode impedir a aglomeração de nanopartículas de fosfatos de distintas solubilidades, através da dispersão uniforme desses fertilizantes nessa matriz, de forma a controlar a solubilização dos nutrientes e garantir a manutenção do fosfato na escala nano, visando ganhos de eficiência e disponibilidade de N e P simultaneamente.

Para atingir tal objetivo, o trabalho foi dividido em três etapas:

i) A primeira etapa teve por objetivo obter os materiais, por extrusão, de estruturas granulares. Após a obtenção dos compósitos, estes foram caracterizados através de medição do tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura e visando verificar a qualidade da dispersão dos fertilizantes na matriz. Em seguida foram avaliadas a cinética de solubilização, e a difusão do P em placas de Petri.

ii) A segunda etapa teve por objetivo avaliar a eficiência da fertilização com esses materiais através de parâmetros de crescimento das raízes e da parte aérea, da recuperação dos nutrientes pelo tecido vegetal do *Panicum maximum* cv. BRS Zuri e da labilidade do P através da extração sequencial ao final do estudo.

iii) A terceira etapa teve por objetivo determinar através da estratificação do solo, a mobilidade de P, buscando compreender se as partículas na escala nano teriam potencial de se deslocarem no solo através de fluxo de massa.

## **CAPÍTULO 1**

### **VISUALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZONAS DE DIFUSÃO DE FÓSFORO NO SOLO PROVENIENTE DE NANOFERTILIZANTES**

#### **Resumo**

O aumento da eficiência da fertilização fosfatada é de extrema importância para redução de custos e aumento da produtividade agrícola. Fontes fosfatadas de alta solubilidade apresentam baixa eficiência devido a perdas para o solo, e fontes de baixa solubilidade, por vezes, são incapazes de fornecer a demanda que as plantas necessitam. Nesse contexto, desenvolver novos fertilizantes baseados na liberação controlada desse nutriente faz parte de um pacote de estratégias para reduzir perdas e aumentar a eficiência do manejo. A dispersão de fosfatos nanométricos em uma matriz com solubilização controlada se torna uma tecnologia promissora para atingir altas eficiências na adubação. Para esse estudo foram utilizadas três fontes de fosfato de diferentes solubilidades (hidroxiapatita (HAP), rocha de Bayóvar (BAY), superfosfato triplo (SFT)), sendo esses materiais moídos até a escala nanométrica e dispersos em uma matriz com o intuito de evitar o processo de aglomeração e controlar sua liberação. Portanto esse estudo teve por objetivo compreender a eficiência do processo de dispersão das fontes fosfatadas, e avaliar o potencial agrônomo desses novos materiais como fertilizantes. Para isso foram avaliados o tamanho de partículas dos nanocompósitos, microscopia eletrônica de varredura para avaliar a eficiência da dispersão, bem como um ensaio de liberação de P em solução de ácido cítrico, além de avaliar as reações que tais materiais podem apresentar no solo, através da medição da zona de difusão por método não destrutivo e teores de P resina e pH do solo. Após as avaliações foi constatado que a matriz de dispersão foi eficiente em manter os fosfatos em escala nanométrica, e além disso a matriz apresentou uma ação dupla na liberação dos fosfatos, aumentando a liberação da hidroxiapatita e controlando a do superfosfato triplo. A dispersão também proporcionou maior zona de difusão inicial para a HAP em relação ao seu material puro, e para todos os nanocompósitos foi capaz de aumentar o pH do solo na região do grânulo, o que resultou em aumento na disponibilidade de P para as fontes de SFT e a HAP.

**Palavras-chave:** superfosfato triplo; nanocompósitos; liberação controlada.

### **Abstract**

Increasing phosphate fertilization efficiency is extremely important to reduce costs and increase agricultural productivity. High solubility phosphate sources have low efficiency due to losses to the soil, and low solubility sources are sometimes unable to supply the demand that plants need. In this context, developing new fertilizers based on nutrient controlled release is part of a strategies package to reduce losses and increase management efficiency. Nanometric phosphates dispersion in a matrix with controlled solubilization becomes a promising technology to achieve high fertilization efficiencies. For this study, three different phosphate sources solubilities were used (hydroxyapatite (HAP), Bayóvar rock (BAY), triple superphosphate (TSP)), and these materials were ground to the nanometric scale and dispersed in a matrix in order to avoid the agglomeration process and control its release. Therefore, this study aimed to understand the dispersion process efficiency of phosphate sources, and evaluate the agronomic potential of these new materials as fertilizers. For this, nanocomposites particle size were evaluated, scanning electron microscopy to assess dispersion efficiency, as well as a P release test in citric acid solution, in addition to evaluating the reactions that such materials can present in the soil, through diffusion zone measurement by non-destructive method, and P resin contents and soil pH. After the evaluations it was found that the dispersion matrix was efficient in keeping the phosphates in the nanometric scale, and in addition the matrix presented a double action in the release of phosphates, increasing hydroxyapatite release and controlling triple superphosphate release. Dispersion also provided a greater initial diffusion zone to HAP in relation to its pure material, and for all nanocomposites it was able to increase the soil pH in the granule region, which resulted in an increase in the P availability for TSP and HAP sources.

**Keywords:** triple superphosphate; nanocomposites; controlled release.

## 1.1 INTRODUÇÃO

A eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados depende das características do fertilizante (física, química e granulométrica) bem como de sua interação com as partículas de solo. O P aplicado via fertilizantes tem uma movimentação limitada no solo, percorrendo curtas distâncias, sendo que a extensão dessa movimentação está intimamente ligada a composição do solo e do fertilizante (BENBI, GILKES, 1987).

A mobilidade do P tende a ser menor nos solos das regiões tropicais, já que são solos altamente intemperizados, onde predominam minerais de argila 1:1 e óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al), sendo que a interação do P com esses elementos determina sua labilidade e conseqüentemente sua disponibilidade para as plantas (NOVAIS E SMYTH, 1999). A compreensão das reações e da dinâmica do P proveniente de fertilizantes fosfatados é de extrema importância para a tomada de decisão correta para uma agricultura sustentável. Com a compreensão desses mecanismos é possível melhorar a eficiência da fertilização com P, além de auxiliar na formulação de novos materiais com maior eficiência agronômica (DEGRYSE e MCLAUGHLIN, 2014).

A nanotecnologia se apresenta como uma estratégia com potencial de melhorar a eficácia de fertilizantes, pois espera-se que as nanopartículas se dissolvam mais rapidamente e sejam mais móveis em meios porosos do que esse mesmo material em tamanho maior (SASSON et al., 2007). Um dos desafios de se aplicar o fertilizante na forma nanométrica é que tais partículas quando entram em contato com o solo, tendem a sofrer aglomeração, formando uma partícula com menor solubilidade e com eficiência inferior ao fertilizante de tamanho convencional (PLOTTEGHER e RIBEIRO 2016). Uma estratégia para impedir a aglomeração das nanopartículas é através de sua dispersão em matrizes insolúveis de dispersão, de modo a evitar a aglomeração após um certo período de tempo e ainda com a vantagem de proporcionar maior controle da solubilidade, devido à exposição gradual das partículas ao meio de acordo com a solubilização da matriz.

Giroto et al., (2017) estudaram o efeito de ureia e amido termoplástico como matriz de dispersão para a hidroxiapatita, utilizada como fonte de fosfato mineral, e concluíram que essa estratégia é promissora, pois promove um efeito sinérgico entre

o nitrogênio (N) e o P, pois permitiu uma liberação controlada do N e um aumento na disponibilidade de P no solo. Os autores atribuíram a maior disponibilidade do fosfato a um aumento do pH na vizinhança do grânulo, devido a hidrólise da ureia.

Esse trabalho teve por objetivo verificar se a matriz de dispersão utilizada tem potencial de controlar a liberação do fosfato para o solo, e a mobilidade através da difusão de nanopartículas de hidroxiapatita e de superfosfato triplo dispersas na matriz em comparação ao superfosfato triplo comercial. O material totalmente integrado resultante oferece uma estratégia inovadora para práticas agronômicas ecológicas, já que fornece uma boa concentração de nutrientes, sendo disponibilizados de forma controlada, evitando perdas para o ambiente.

## 1.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 1.2.1 Caracterização do solo

O solo selecionado para este estudo foi coletado na Fazenda Experimental Lageado – Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, localizada no município de Botucatu, São Paulo, Brasil (22°46'54" S 48°33'49" O). A coleta foi realizada na profundidade de 0-0,2 m de profundidade, sendo classificado como LATOSSOLO VERMELHO distroférrico, LVdf (EMBRAPA, 2006), cujas características químicas e físicas estão detalhadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1 - Características químicas do solo avaliadas na camada de 0,0-0,20 m**

|          | pH                   | M.O.              | P <sub>resina</sub> | H+Al                                           | K   | Ca | Mg    | SB | CTC | V   |
|----------|----------------------|-------------------|---------------------|------------------------------------------------|-----|----|-------|----|-----|-----|
| Solo     | (CaCl <sub>2</sub> ) | g/dm <sup>3</sup> | mg/dm <sup>3</sup>  | ----- mmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ----- |     |    | ----- |    |     | (%) |
| Argiloso | 4,4                  | 22                | 4,0                 | 43                                             | 0,9 | 18 | 7     | 26 | 69  | 37  |

**Tabela 2 - Características granulométricas do solo avaliadas na camada de 0,0 0,20 m**

| Solo     | Argila | Areia        | Silte |
|----------|--------|--------------|-------|
|          | -----  | (g/kg) ----- | ----- |
| Argiloso | 438    | 352          | 210   |

### 1.2.2 Processamento e caracterização dos nanofertilizantes

Com base em estudos anteriores do grupo de pesquisa (GIROTO et al., 2017) as matérias primas utilizadas nas formulações de nanocompósitos foram: ureia, hidroxiapatita, superfosfato triplo, Amidex 3001, montmorilonita, ácido cítrico e ácido esteárico.

Os nanocompósitos com ureia como matriz foram preparados misturando ureia (Ur) e hidroxiapatita (Hap), ureia e rocha de Bayóvar (BAY) e ureia e superfosfato triplo (SFT) a 50% (1:1) e 67% (2:1) em peso de relações de Hap e SFT, utilizando um método de processamento de mistura de ureia. Os nanocompósitos foram produzidos em um reômetro de torque (equipamento Polylab RHEODRIVE e mixer RHEOMIX OS4) com as seguintes condições: velocidade das roscas 60 rpm, duração de 10 minutos a uma temperatura de 118°C, com posterior secagem à temperatura ambiente.

Para os compósitos a base de amido, foi produzido um gel de amido utilizando a proporção de 56% de amido, 24% de ureia e o restante de água e a esse gel foi adicionado os diferentes teores de fosfatos (Hap e SFT) que foram homogeneizados em uma batedeira planetária e para produção dos pellets um moedor de carne manual foi utilizado para o processamento a frio dos materiais, como mostrado na Figura 1. Esses nanocompósitos foram designados como HAP 1:1, HAP 2:1, ST 1:1 e ST 2:1, sendo estudados na forma de grânulos.

Após o processamento dos fertilizantes foi realizada a caracterização química dos mesmos, juntamente com a hidroxiapatita e o superfosfato triplo. Com base nas recomendações do Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2014) foram determinados os teores de P total, P em ácido cítrico a 2% (AC), P em citrato neutro de amônio (CNA), P em água (Ag), bem como os teores de nitrogênio (N), potássio (K) e enxofre (S), sendo que os valores encontrados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Composição química dos fertilizantes fosfatos**

| Fertilizante | N             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> AC | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CNA | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ag | K <sub>2</sub> O | S   |
|--------------|---------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|-----|
|              | ----- % ----- |                                     |                                  |                                   |                                  |                  |     |
| HAP          | 1,8           | 40,0                                | 35,0                             | 35,0                              | 5,0                              | 0,0              | 0,0 |
| HAP 1:1      | 21,0          | 21,0                                | 19,0                             | 18,0                              | 1,0                              | 0,0              | 0,0 |
| HAP 2:1      | 27,0          | 14,0                                | 14,0                             | 14,0                              | 0,0                              | 0,0              | 0,0 |
| BAY          | 2,0           | 29,0                                | 13,0                             | 5,0                               | 5,0                              | 0,0              | 0,0 |
| BAY 1:1      | 19,0          | 16,0                                | 11,0                             | 6,0                               | 0,0                              | 0,0              | 0,0 |
| BAY 2:1      | 25,0          | 12,0                                | 10,0                             | 6,0                               | 0,0                              | 0,0              | 0,0 |
| ST           | 2,1           | 41,0                                | 37,0                             | 40,0                              | 40,0                             | 0,8              | 0,8 |
| ST 1:1       | 19,0          | 17,0                                | 14,0                             | 14,0                              | 7,0                              | 0,0              | 0,0 |
| ST 2:1       | 28,0          | 13,0                                | 9,0                              | 13,0                              | 4,0                              | 0,0              | 0,0 |

T – Fósforo Total; AC – Ácido Cítrico a 2% Rel-1:100; CNA - Citrato neutro de amônio; Ag – água

**Figura 1 - Procedimentos para produção dos nanocompósitos fosfatados. (A) Reômetro de torque; (B) mistura de amido e argila; (C) hidroxiapatita nanométrica sendo adicionada ao amido; (D) mistura dos materiais; (E) extrusão a frio do fertilizante; (F) granulometria final do fertilizante**



### 1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e a concentração elementar foram analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL Microscope – model JSM 6510) equipado com sistema de análise de energia dispersiva de raios X (Thermo Scientific NSS). As amostras foram dispersas sobre fita de carbono colada sobre um disco de superfície metálica (*stub*), revestidas com ouro em uma câmara de evaporação (Leica EM SDC 050) e analisadas.

### 1.2.4 Medida de tamanho de partículas (DLS)

As análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas em um equipamento ZetaSizer de alto desempenho (Malvern Instruments) para obter os tamanhos médios das partículas. 1 mg de amostra de nanocompósito foi transferido para um becker de vidro de 25 ml, que continha 10 ml de acetona para solubilizar a matriz e manter os fosfatos inalterados. Antes das medições de DLS, solução foi sonicada (Bransom 450 W) por 10 min, a fim de dispersar as partículas dentro da solução.

### 1.2.5 Liberação do fósforo em solução

A liberação dos fosfatos dos fertilizantes fosfatados foi avaliada em solução de ácido cítrico a 2% com pH de 2,3 (BRASIL, 2014). Os nanocompósitos e as fontes de fosfato puro foram adicionadas em frascos tipo béquer contendo 250 mL da solução de ácido cítrico. Foi estabelecida uma concentração fixa de P de 200 mg/L para os materiais na solução de ácido cítrico. Foram utilizadas triplicatas, sendo o sistema mantido em incubação sob agitação constante (60 rpm) à temperatura ambiente por 7 dias, sendo as alíquotas retiradas a cada 24 horas. A determinação do fosfato foi realizada pelo método colorimétrico com medidas de absorbância em espectrofotômetro UV (FEMTO 700 Plus) no comprimento de onda de 880 nm, conforme descrito por Murphy e Riley (1962).

**Figura 2 - Ensaio de liberação dos fertilizantes fosfatados em solução de ácido cítrico a 2% com pH = 2,3**



Foto: Heitor Pontes Gestal Reis - 2020

#### 1.2.6 Instalação e condução do experimento em placas de Petri

O estudo foi conduzido no Laboratório de Solos da Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu. Anteriormente a instalação do experimento a amostra de solo utilizada nesse estudo foi corrigida, aplicando-se carbonato de cálcio e magnésio (p.a.) na relação 3:1, respectivamente, com o objetivo de elevar a saturação de bases a 70% (RAIJ et al., 1997). Após a aplicação do corretivo, a amostra de solo foi mantida incubada por 30 dias mantendo-se uma umidade em torno de 70% da capacidade máxima de retenção de água no solo.

A avaliação foi realizada em placas de Petri contendo solo úmido, segundo o método descrito por Degryse e Mclaughlin (2014). Foram utilizadas placas de Petri com 8,6 cm de diâmetro. Em cada placa de Petri foram adicionados 78 gramas de solo seco e peneirado em malha de 2,0 mm, com o objetivo de atingir a densidade desejada de  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Com o objetivo de atingir 70% da capacidade máxima de retenção de água no solo, foram adicionados 15 mL de água deionizada com o auxílio de um borrifador e posteriormente de uma seringa, adicionando-se gota a gota até a quantidade desejada.

As placas de Petri foram tampadas, vedadas com parafilm e recobertas com papel alumínio. Em seguida as placas foram levadas a uma câmara BOD com temperatura controlada a  $25^{\circ}\text{C}$  e pré-incubadas por 24 horas. Após a pré-incubação o fertilizante foi adicionado exatamente no centro da placa de Petri, e entre a superfície

e o fundo da placa, sendo selecionados grânulos homogêneos em forma e tamanho, afim de se aplicar 8 mg de P por placa. Como o método não é destrutivo, ele pode ser realizado várias vezes na mesma placa de Petri para obter uma linha do tempo para a difusão de P, sendo que foram realizadas avaliações aos 1, 8, 15 e 29 dias após a incubação com o fertilizante.

#### 1.2.7 Avaliação da zona de difusão de fósforo

##### *Preparação dos papéis de filtro impregnados com óxido de Fe*

Papéis de filtro Whatman nº1 foram embebidos solução de 0,37 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  durante pelo menos 15 minutos. Os papéis foram removidos um a um da solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e, depois de permitir o gotejamento de solução em excesso, transferidos para uma solução de 2,7 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  deixando cada lado do papel em contato com a solução por aproximadamente 15 segundos. Posteriormente foram transferidos para água deionizada e colocados sobre uma superfície plana e limpa para secar.

##### *Desenvolvimento do método*

Em cada época de avaliação os papéis impregnados com óxido de Fe foram marcados com caneta insolúvel em água, molhados com água deionizada com o auxílio de uma pisseta e colocados na superfície do solo úmido garantindo um bom contato entre o solo e o papel. Após o tempo suficiente de contato, os papéis foram removidos do solo usando uma pinça e enxaguados com água deionizada. Foi utilizado o tempo de contato de 5 minutos entre solo e papel de filtro na primeira avaliação (1 dia após a incubação), de 10 minutos de contato entre o solo e o papel na avaliação de 8 dias, e de 30 minutos para as avaliações realizadas aos 15 e 29 dias após a incubação.

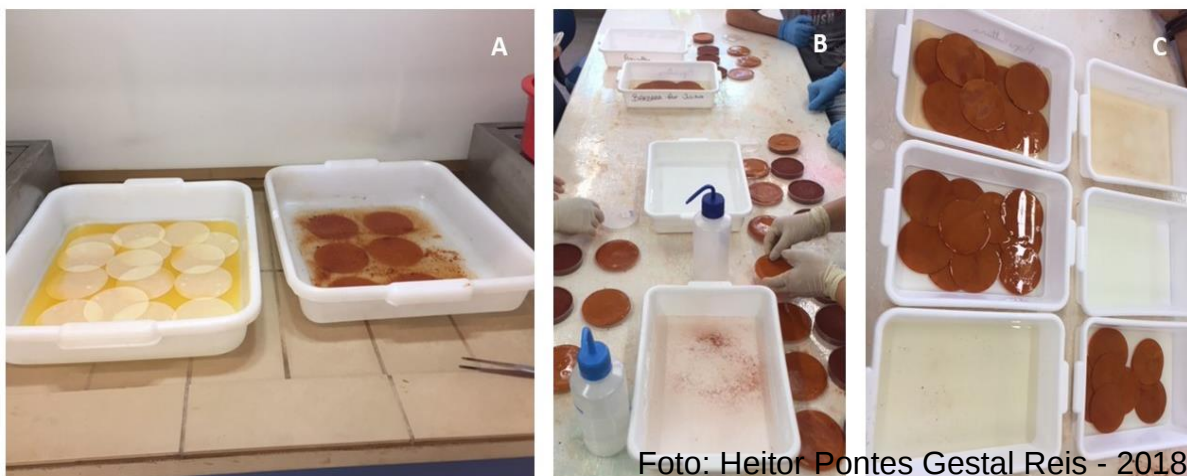
Após a remoção dos papéis de filtro do solo, o P capturado nos papéis foi manchado utilizando o seguinte procedimento de quatro etapas:

1. Os papéis foram colocados em uma solução de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10 g  $\text{L}^{-1}$ ) durante 30 minutos.
2. Os papéis foram transferidos para uma solução de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10 g  $\text{L}^{-1}$ ) +  $\text{HNO}_3$  (1 M) durante 15 minutos.

3. Os papéis foram colocados em uma bandeja limpa e foi pipetada na superfície do papel uma solução de verde malaquita (4 g de oxalato verde de malaquite  $L^{-1}$  em HCl 1 M), garantindo distribuição igual em todo o papel, sendo deixados reagir por 15 minutos. Foi pipetado 1 mL de solução de verde malaquita para um papel de 9 cm de diâmetro.

4. O excesso de solução de verde malaquita foi enxaguado com água deionizada, com auxílio de uma pisseta, e os papéis foram transferidos para uma solução de 1 M  $H_2SO_4$  para dissolver o óxido de Fe. À medida que o óxido de Fe foi se dissolvendo, a zona de difusão de P foi se tornando mais visível (coloração verde). Após o desaparecimento da cor marrom do óxido de Fe (cerca de 10 minutos), os papéis foram transferidos para água deionizada (para enxaguar o ácido) e deixados para secar.

**Figura 3 - Desenvolvimento do método de impregnação de papel de filtro para determinação da zona de difusão de P. (A) Preparo dos papéis de filtro para a marcação da zona de difusão de P. (B) Contato dos papéis de filtro com o solo (C) Procedimentos para a determinação de zona de difusão de P**



#### *Análise das imagens*

Os papéis de filtro foram digitalizados e analisados usando o software de imagem GNU *Image Manipulation Program*, v. 2.6.11, *Free Software Foundation*, Boston, MA, e a zona de difusão do P foi contabilizada utilizando o processamento da imagem.

As áreas da zona de difusão (A) obtidas no processamento da imagem foram transformadas para diâmetro (D), por meio da seguinte equação:

$$D = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \times 2 \text{ (Equação 1)}$$

#### 1.2.8 Determinação de P e pH após incubação

Concomitantemente com as placas de Petri que foram montadas para a avaliação da zona de difusão de fosfato, foi montado um estudo paralelo com os mesmos tratamentos afim de determinar os valores de P resina e pH após 43 dias de incubação.

Ao final deste período de incubação, as placas de Petri foram abertas para a amostragem do solo na forma de anéis concêntricos. O remanescente do fertilizante foi homogeneizado junto com a secção central removida de 15,5 mm de diâmetro. Posteriormente, foram removidas as secções circulares de diâmetro igual a 27 mm, 51 mm e 86 mm, iniciando pela região central. As amostras foram secas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm, para posterior realização das análises de P e pH segundo metodologia proposta por Raij et al., (2001).

**Figura 4 - Amostragem da Placa de Petri em anéis concêntricos após 43 dias de incubação com fertilizantes fosfatados**



### 1.2.9 Forma de análise dos dados

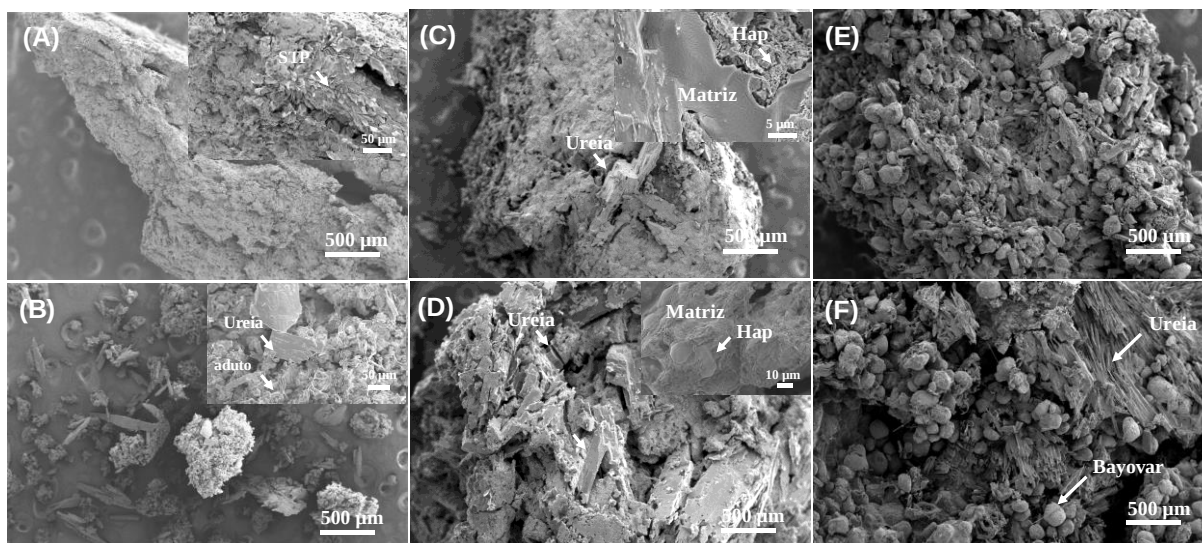
Em todos os conjuntos de dados considerados, foi analisada a normalidade dos dados, utilizando-se o teste de Anderson-Darling e verificando-se a homocedasticidade dos dados com o teste da equação da variância (ou teste de Levenn's). Os dados foram submetidos à análise de variância, com níveis de significância de 0,05 de probabilidade de erro, pelo teste F. Quando significativas, as médias foram submetidas ao teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro utilizando-se o programa estatístico R e para a confecção dos gráficos foi utilizado o *software* Sigmaplot.

## 1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a morfologia dos nanocompósitos: SFT 1:1, SFT 2:1; HAP 1:1, HAP 2:1, BAY 1:1 e BAY 2:1. Para os nanocompósitos contendo SFT foi verificado a formação de um material homogêneo entre a ureia e o SFT, sendo verificada a formação de um aduto entre esses dois constituintes, conforme já relatado na literatura (GIROTO et al., 2020; CHIEN et al., 1987). Devido a reação entre a ureia e o superfosfato triplo, que leva a eliminação de uma grande quantidade de água, acaba existindo um auxílio no processo de solubilização e uma nova forma de cristalização da ureia após a secagem dos materiais.

Já os compósitos contendo HAP pode-se observar as regiões contendo as nanopartículas de HAP encapsuladas na matriz de amido:ureia. Para a maior proporção de matriz, HAP 2:1, pode-se observar regiões contendo cristais retangulares de ureia como destacado na Figura 5-D. Os nanocompósitos com a rocha de Bayóvar apresentaram uma morfologia diferente dos demais nanocompósitos. A rocha Bayóvar por ser uma rocha inerte quando comparada aos demais fosfatos estudados, não apresentou uma forte interação com a matriz de amido, em comparação com os demais materiais, porém a BAY se manteve dispersa pela matriz como indicado nas Figura 5-E e 5-F. É possível também verificar os cristais de ureia entre as partículas de BAY, prevenindo a reaglomeração das partículas após a secagem dos compósitos

**Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nos nanocompósitos fosfatados. (A) SFT 1:1, (B) SFT 2:1, (C) HAP 1:1, (D) HAP 2:1, (E) BAY 1:1 e (F) BAY 2:1**

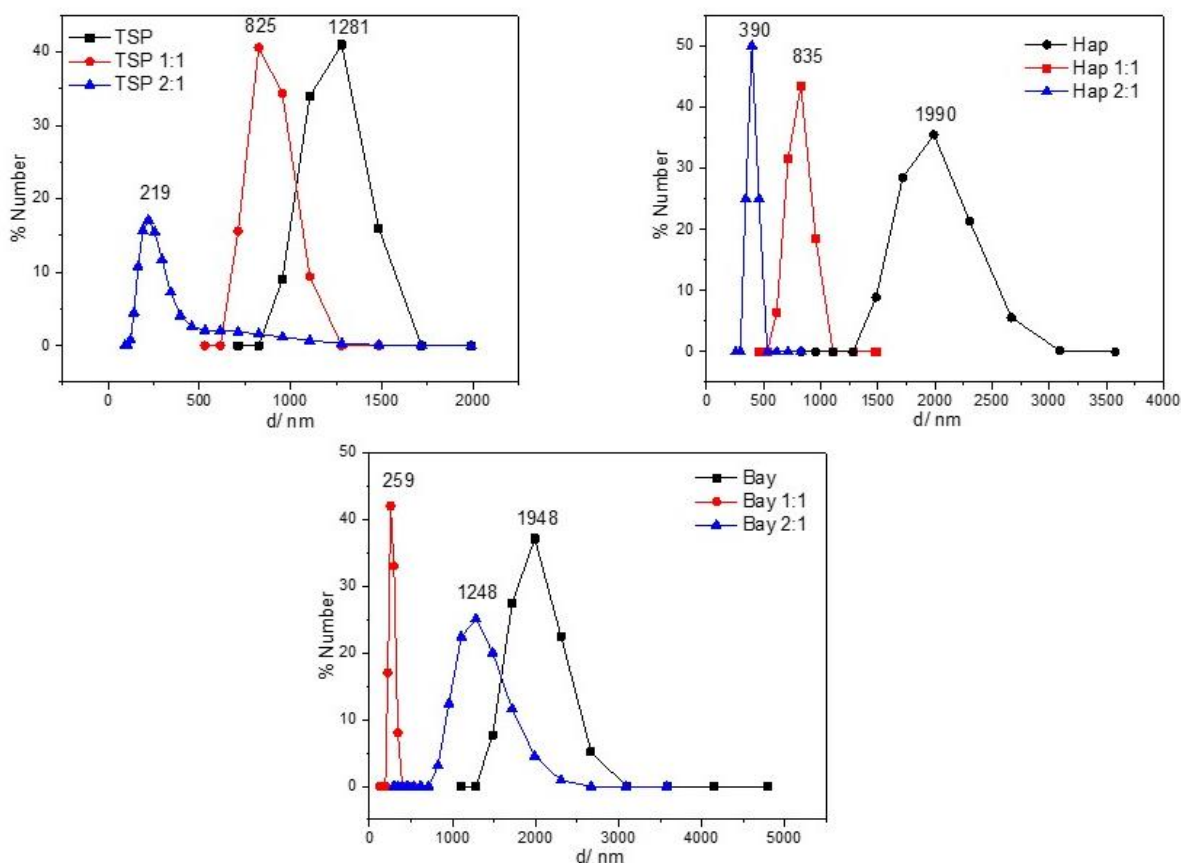


A solubilidade de qualquer substância pode ser potencialmente aumentada através da diminuição do tamanho de suas partículas ou melhorando a dispersão das partículas, uma vez que a solubilidade das partículas depende diretamente do seu tamanho e de sua área superficial específica. Muitos fosfatos minerais têm baixa e solubilidade em água, outros, porém são muito solúveis. Assim, foi utilizada a técnica de espalhamento de luz dinâmica (DLS) para analisar o tamanho das partículas dos fosfatos presentes nos nanocompósitos. Para isso as matrizes foram primeiramente solubilizadas de forma que o equipamento somente verificasse as partículas de fosfatos.

Analisando a Figura 6 é possível observar que a dispersão dos fosfatos nas matrizes teve uma resposta positiva para a diminuição do tamanho das partículas em relação ao seu tamanho original na forma pura. Para o SFT que apresentava partículas de tamanho original de 1281 nm, após o processo de moagem e dispersão na matriz, teve o tamanho dos seus aglomerados reduzidos para 825 nm e 219 para os nanocompósitos SFT 1:1 e SFT 2:1, respectivamente. Essa mesma tendência foi observada para os compósitos com HAP onde os aglomerados originais em HAP pura exibiam um tamanho médio 1990 nm e, após a dispersão, teve esse valor diminuído para 835 nm para o material HAP 1:1 e 390 nm para o material HAP 2:1. Os nanocompósitos com sintetizados com a rocha de Bayóvar (tamanho de partículas de 1948 nm inicialmente) teve sua máxima diminuição na proporção 1:1 entre matriz e

fosfato (BAY 1:1) com valor médio de partículas com 259 nm e com o aumento de matriz esse valor saltou para 1248 nm.

**Figura 6 - Influência da matriz de amido: ureia no tamanho das partículas dos fosfatos. As Figuras apresentam o estado de agregação das nanopartículas de fosfatos nos nanocompósitos: (A) SFT, SFT 1:1, SFT 2:1; (B) HAP, HAP 1:1, HAP 2:1; (C) BAY, BAY 1:1 e BAY 2:1**

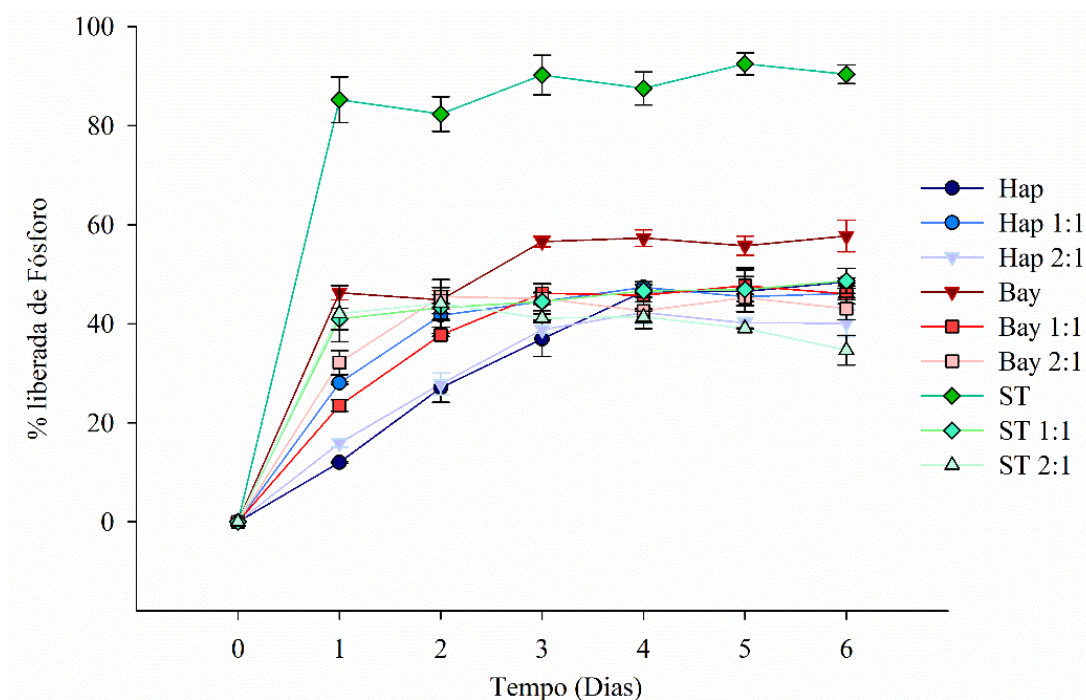


Os resultados da liberação do fosforo em solução de ácido cítrico estão apresentadas na Figura 6. Esse tipo de teste simula a solubilização do fosfato em um ambiente mais hostil do que o que ocorre em solos agrícolas, proporcionando um padrão de liberação em um período mais curto, pois a condição ácida favorece muito o processo (BRASIL, 2014). O teste também é útil para avaliar especificamente a suscetibilidade do material à dissolução sem interferências de outras variáveis presentes no solo. O experimento não avalia o efeito químico da matriz na dissolução do fosfato, uma vez que a solução já é ácida (pH 2,3), sem microrganismos para degradar o amido; no entanto, o teste exhibe a função física da matriz.

Analisando o gráfico é possível notar que em quase todos os materiais grande parte da liberação do fosfato ocorre nas primeiras 24 horas após o início da incubação. O Superfosfato triplo, utilizado como uma fonte de rápida solubilização, apresentou 85% de solubilização nas primeiras 24 horas, seguido de uma estabilização ao longo do período de avaliação.

Fica evidente que a dispersão dos fosfatos nanométricos na forma de SFT na matriz de ureia:amido reduziu a solubilização do fertilizantes e consequentemente a liberação do P para o meio, se mostrando como uma estratégia eficaz para a liberação controlada de fertilizantes de alta solubilidade, e que a matriz de dispersão pode ter um papel duplo na síntese de nanocompósitos, já que no caso da HAP (uma fonte de menor solubilidade), a matriz teve papel de dispersar as fontes de baixa solubilidade, aumentando a taxa de liberação (VALLE et al., 2021). Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Giroto et al., (2015), sendo que assim como o observado nesse estudo para os materiais HAP, HAP 1:1 e HAP 2:1, com o aumento da quantidade de polímero, maior foi a dissolução de P, atribuído ao efeito da matriz na prevenção da aglomeração das partículas.

**Figura 7 - Liberação do fósforo em solução de ácido cítrico (2%) ao longo de 7 dias**

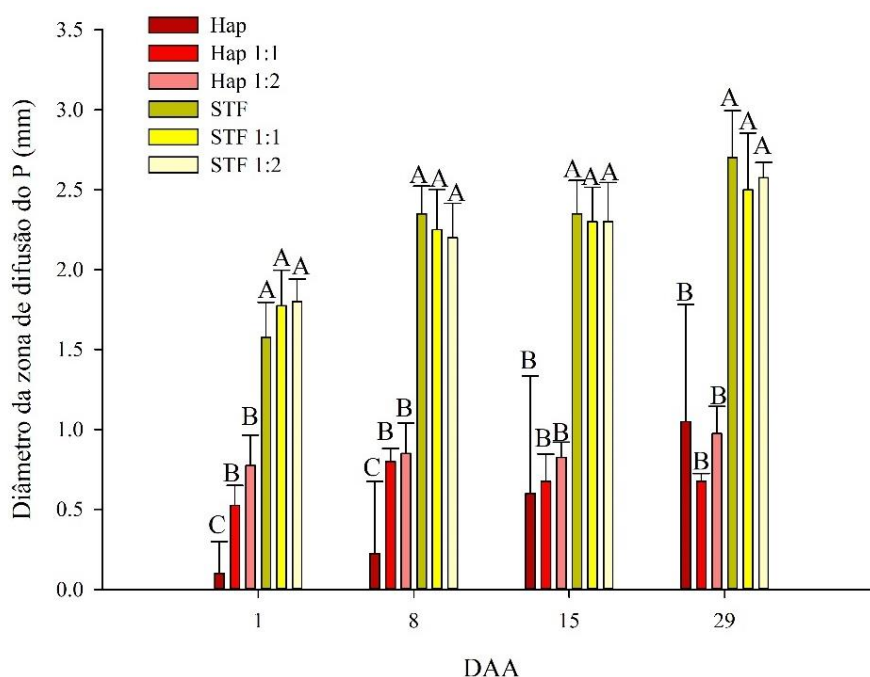


Os valores da zona de difusão do P proveniente dos fertilizantes ao longo do tempo de incubação estão apresentados na Figura 8. A difusão ocorreu de forma diferente para os fertilizantes de acordo com a fonte fosfatada, sendo que, para as mesmas fontes, a dispersão na matriz de amido:ureia não proporcionou diferenças na zona de difusão dos nanocompósitos ao final do período de avaliação.

Em todas as avaliações realizadas foi observada uma diferença significativa na comparação entre a hidroxiapatita e o superfosfato triplo. Os fertilizantes de hidroxiapatita apresentaram uma zona de difusão que variou de 0,1 até 0,77 cm na primeira avaliação e de 0,67 a 1,05 cm na última avaliação. Já os fertilizantes a base de superfosfato triplo, na primeira avaliação e última avaliação, variaram de 1,57 a 1,8 cm e 2,5 a 2,7 cm, respectivamente.

Nas duas primeiras avaliações realizadas após a incubação foi observado que a hidroxiapatita pura teve uma menor zona de difusão em comparação aos seus compósitos, independente da proporção de nitrogênio na matriz de dispersão. No entanto, na terceira avaliação (15 dias após a incubação) o tratamento de hidroxiapatita se igualou estatisticamente a zona de difusão dos compósitos, comportamento que se manteve na última avaliação.

**Figura 8 - Diâmetro da zona de difusão do P aos 1, 8, 15 e 29 dias após a adição dos fertilizantes no centro da placa de Petri**



Esse efeito pode ter ocorrido devido a uma possível aglomeração das partículas de hidroxiapatita logo após sua aplicação no solo, reduzindo o efeito benéfico que a redução no tamanho de partículas pode proporcionar, já que a aglomeração reduz a mobilidade e a taxa de dissolução das partículas (BORM et al., 2006). Esse efeito não ocorreu com os compósitos, já que a HAP nanométrica estava na matriz de dispersão, impedindo a aglomeração das partículas através da liberação gradual das nanopartículas por meio da dissolução da matriz (GIROTO et al., 2017).

Outra possibilidade é que a partir do momento que o N foi inserido junto ao P no compósito, pode ter havido uma redução de P ligado a Ca e aumentado P ligado a N, ou seja, com a substituição de um íon acompanhante de menor dinâmica para um de maior dinâmica no solo, a mobilidade do íon fosfato no solo foi aumentada (NOVAIS e SMYTH, 1999).

O SFT apresentou zona de difusão estatisticamente igual aos compósitos SFT 1:1 e SFT 2:1 em todos os períodos de avaliação. A dispersão do SFT na matriz de ureia:amido provavelmente não influenciou a difusão do P nas primeiras avaliações como na HAP, pois o SFT já possui uma alta solubilidade em água, pois é uma fonte de fosfato totalmente acidulada, obtida através do tratamento ácido de rochas fosfáticas. Portanto a redução no tamanho da partícula não promoveu ganhos significativos na solubilidade da mesma, diferentemente da HAP que é uma fonte proveniente de rochas ígneas, sendo um fosfato de cálcio, que apresenta baixa solubilidade e alta estabilidade, podendo ter maiores ganhos de solubilidades com a diminuição da partícula, como demonstrada na equação de Ostwald-Freundlich.

No caso da redução no tamanho da partícula, com aumento de superfície específica ter aumentado a solubilidade do SFT, esse efeito foi minimizado pela matriz de dispersão, que foi liberando o fosfato gradativamente para o meio, e por isso os compósitos apresentaram zona de difusão estatisticamente igual ao SFT.

Comparando as zonas de difusão obtidas no primeiro dia e no vigésimo nono dia é possível verificar que os compósitos obtidos a partir da dispersão dos fosfatos na matriz de amido:ureia, independente da fonte de P, HAP ou SFT, apresentam maior zona de difusão inicial em relação as suas formas puras. A HAP, HAP 1:1 e HAP 2:1 apresentaram na primeira avaliação 47%, 77% e 77% da extensão total da zona de difusão obtida na última avaliação. Já o SFT, o SFT 1:1 e o SFT 2:1 alcançaram na

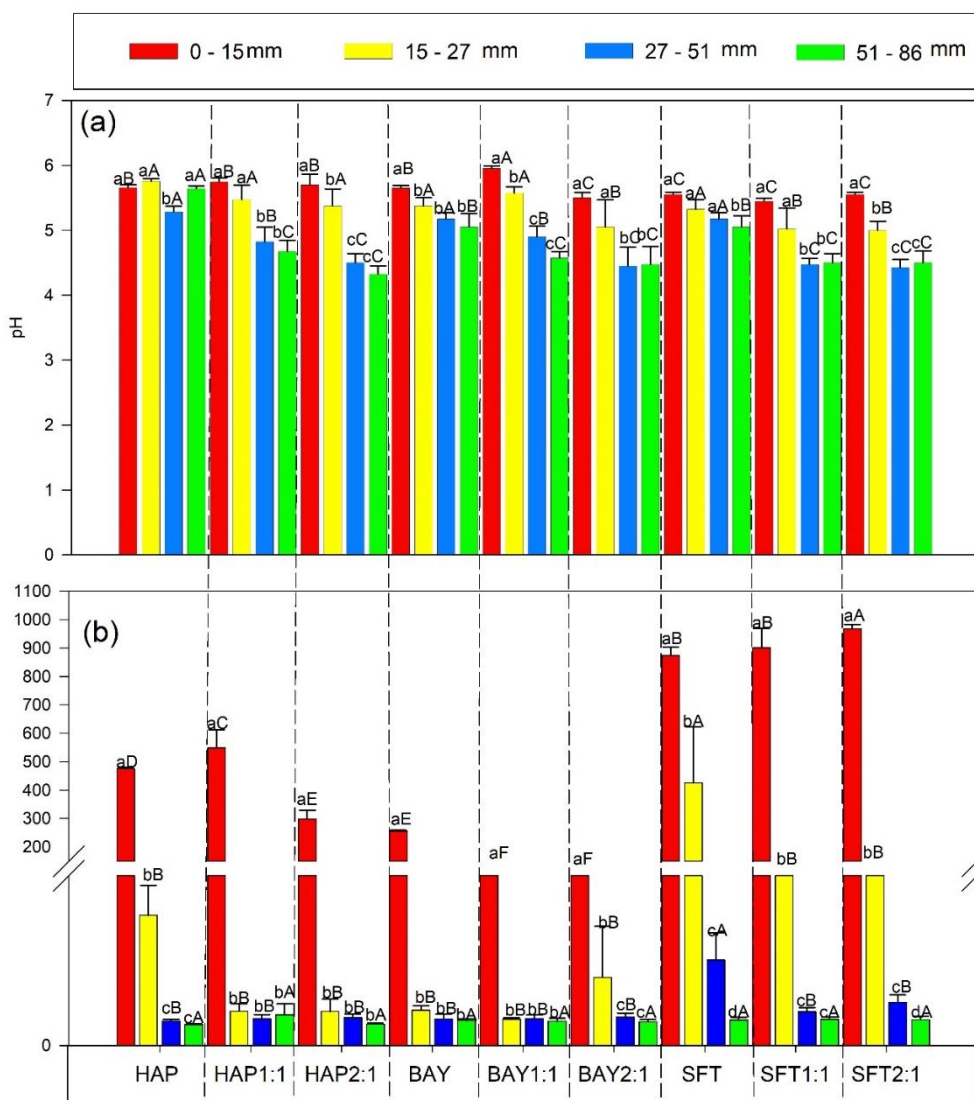
primeira avaliação 58%, 71% e 70% da extensão total da zona de difusão obtida na última avaliação.

A zona de difusão alcança grande parte da sua extensão final já nas primeiras 24 horas após o contato do fertilizante com o solo, pois imediatamente após esse contato a água presente no solo move-se rapidamente para o interior do grânulo, e com isso os compostos solúveis presentes movem-se para fora do grânulo logo nos primeiros dias (WILLIAMS, 1971). Lawton e Vomocil (1954) estudando o a liberação de P do superfosfato triplo verificaram que 50 a 80% do P se move para fora do grânulo nas primeiras 24 horas após a aplicação.

Os valores de pH e P resina dos anéis concêntricos com diferentes distâncias da aplicação do grânulo de fertilizantes estão apresentados na Figura 9. Comparando o efeito da aplicação dos fertilizantes nos diferentes anéis concêntricos dentro de cada tratamento é possível verificar que para os fertilizantes compósitos (HAP 1:1, HAP 2:1, BAY 1:1, BAY 2:1, SFT 1:1, SFT 2:1) existe grande diferença entre os valores de pH na região de aplicação dos fertilizantes e nas regiões mais distantes do grânulo (27,0 – 51,0 mm e 51,0 – 86,0 mm), comprovando que, houve um aumento nos valores de pH do solo devido a hidrólise da ureia presente na matriz de dispersão. Esse aumento de pH no solo para níveis mais próximos de 6,0 pode favorecer a eficiência de adubação fosfatada, já que nessa faixa encontramos a ótima disponibilidade de P na solução do solo, ou seja, onde o íon fosfato interage menos com o solo, diminuindo o potencial de dreno dos colóides e aumentando o dreno para a planta.

Realizando a comparação do efeito dos fertilizantes dentro de cada anel concêntrico nota-se que o SFT teve menores valores de pH na região do grânulo quando comparado as demais fontes. É possível que a presença do ácido fosfórico utilizado no processo de produção do SFT tenha dado ao fertilizante maior potencial de acidificar o solo, em relação a rocha de BAY e a HAP, que não sofreram nenhum tipo de tratamento químico. Vale ressaltar que o SFT quando comparado a demais fontes de fertilizantes fosfatados, apresenta baixa capacidade de acidificar o solo (AZEVEDO FILHO, 1998; MERTEN, PATEL e RICHART, 2019).

**Figura 9 - Valores de pH e P resina nos anéis concêntricos amostrados nas placas de Petri, coletadas em diferentes distancias a partir do ponto de aplicação do fertilizante. (A) pH. (B) P resina**



Avaliando os teores de P resina no solo nota-se que o SFT proporcionou maior difusão do íon fosfato dentre os demais fertilizantes estudados, atingindo maiores níveis no segundo e terceiro anéis de avaliação. Esse resultado foi observado devido à alta solubilidade que o SFT possui em água, em relação aos demais materiais estudados (Tabela 3). No entanto no anel onde se encontrava o fertilizante fosfatado o SFT 2:1 apresentou o maior teor de P resina. A HAP também teve aumento no teor de P quando dispersa na matriz de proporção 1:1, e uma redução significativa na matriz de proporção 2:1. Para a rocha de Bayóvar, a dispersão na matriz, em ambas as proporções, também resultou em diminuição do teor de P na redondeza do grânulo de fertilizante.

Esses dados vão de encontro ao resultado obtido no experimento de liberação em ácido cítrico (Figura 7), mostrando mais uma vez o papel duplo da matriz de dispersão (VALLE et al., 2021), que a maior concentração da matriz controlou a liberação da fonte de maior solubilidade e que para a HAP (fonte de menor solubilidade) a matriz aumentou a liberação do fosfato para o meio na matriz de proporção 1:1.

Portanto com exceção ao tratamento SFT todos os demais tratamentos não apresentaram diferentes teores de P no segundo e terceiro anel de amostragem. No último anel de amostragem não houve alteração dos teores de P independente dos tratamentos aplicados.

#### 1.4 Conclusão

A técnica de dispersão de fosfatos nanométricos em matriz de amido:ureia:montmorilonita se mostrou uma estratégia eficaz e promissora, visto que os fosfatos presentes nos nanocompósitos apresentaram tamanhos de partículas menores em relação as suas fontes puras. Além disso a dispersão evidenciou seu papel duplo, controlando a liberação do fosfato para o meio tanto para materiais de alta como de baixa solubilidade.

Os resultados em obtidos no experimento em solo revelaram que a matriz de dispersão promoveu maior difusão inicial de P nos fertilizantes sintetizados com hidroxiapatita, em relação a mesma aplicada pura, e também que o SFT apresenta maior solubilidade e maior zona de difusão de P em relação a hidroxiapatita em todas as épocas de avaliação.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO FILHO, A. J. B. V.; FRANCO J. R. C. G.; MELLO, F. A. F.; ARZOLLA, S. **Efeito de três adubos fosfatados sobre a acidez de dois solos do município de Piracicaba**. An. ESALQ, Piracicaba, 45(parte 2): 479-498, 1988.
- BENBI, D. K.; GILKES, R. J. The movement into soil of P from superphosphate grains and its availability to plants. **Fertilizer research**, v. 12, n. 1, p. 21-36, 1987.
- BORM, P.; KLAESSIG, F. C.; LANDRY, T. D.; MOUDGIL, B.; PAULUHN, J.; THOMAS, K.; WOOD, S. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. **Toxicological Sciences**, v. 90, n. 1, p. 23-32, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Secretaria de Defesa Agropecuária**. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 220p, 2014.
- CHIEN, S. H.; CHRISTIANSON, C. B.; LUPIN, M. S.; PETERS, G. E. Compaction of Metal Salt-Urea Complexes with Triple Superphosphate. **Fertilizer Research**. v. 14, n. 2, p. 181-191, 1987.
- DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J. Phosphorus diffusion from fertilizer: visualization, chemical measurements, and modeling. **Soil Science Society of America Journal**, v. 78, n. 3, p. 832-842, 2014.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- GIROTO, A. S.; FIDÉLIS, S. C.; RIBEIRO, C. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes. **RSC Advances**, v. 5, n. 126, p. 104179-104186, 2015.
- GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G.; FOSCHINI, M., RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- GIROTO, A. S.; VALLE, S.F.; GUIMARÃES, G.G.F.; MOLINA, A.; GESTAL, H.P.; FERNANDES, D.M.; RIBEIRO, C. Tailoring efficient materials for NPK all-in-one granular fertilization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 41, p. 18387-18395, 2020.
- LAWTON, K.; VOMOCIL, J. A. The Dissolution and Migration of Phosphorus from Granular Superphosphate in Some Michigan Soils 1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 18, n. 1, p. 26-32, 1954.

MERTEN, G. M.; PATEL, M.; RICHART, A. Potencial acidificante de diferentes fertilizantes fosfatados aplicados em dois solos do Paraná. **Revista Cultivando o Saber**, v. 12, n. 3, p. 32-42, 2019.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

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

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Characterization of Single Superphosphate Powders—a study of Milling Effects on Solubilization Kinetics. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 98-105, 2016.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. rev. e atual. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 1997. 285p. (Boletim Técnico, 100).

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 285p. 2001.

SASSON, Y.; LEVY-RUSO, G.; TOLEDANO, O., ISHAAYA, I. Nanosuspensions: emerging novel agrochemical formulations. In: **Insecticides design using advanced technologies**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-39, 2007.

VALLE, S. F.; GIROTO, A.S.; GESTAL, H.P.; GUIMARÃES, G.G.F.; RIBEIRO, C. Synergy of Phosphate-Controlled Release and Sulfur Oxidation in Novel Polysulfide Composites for Sustainable Fertilization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n. 8, p. 2392-2402, 2021.

WILLIAMS, C. H. Reaction of surface-applied superphosphate with soil. I. The fertilizer solution and its initial reaction with soil. **Soil Research**, v. 9, n. 2, p. 83-94, 1971.

## CAPÍTULO 2

### **Role of Slow-Release Phosphate Nanofertilizers in Forage Nutrition and Phosphorus Lability<sup>1</sup>**

*Heitor Pontes Gestal Reis<sup>a</sup>, Amanda Soares Giroto<sup>b</sup>, Gelton Geraldo Fernandes Guimarães<sup>c</sup>,  
Fernando Ferrari Putti<sup>d</sup>, Paulo Sérgio Pavinato<sup>e</sup>, Ana Paula Teles<sup>e</sup>, Caue Ribeiro<sup>b\*</sup>, Dirceu  
Maximino Fernandes<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> São Paulo State University - UNESP, Postal Code: 18610-034, Botucatu, SP, Brazil.

<sup>b</sup> Embrapa Instrumentation, Postal Code: 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

<sup>c</sup> Agricultural Research and Rural Extension Company of Santa Catarina, Postal Code: 88318-112, Itajaí, SC, Brazil.

<sup>d</sup> São Paulo State University - UNESP, Postal Code 17602-496, Tupã, SP, Brazil.

<sup>e</sup> University of São Paulo - USP, Postal Code 13416-000, Piracicaba, SP, Brazil.

\* Corresponding author: caue.ribeiro@embrapa.br

#### **Abstract**

Increasing phosphate fertilization efficiency is one of the main challenges in tropical agriculture. Up to 80% of the applied phosphorus via fertilizers can be lost to the environment through adsorption and precipitation reactions. Nanoparticulated fertilizers can improve phosphate efficiency since they would have higher mobility and availability in the soil. However, these nanoparticulated fertilizers should be kept on a nanometric scale with no agglomeration, e.g. by dispersing in a matrix as urea (a nanocomposite), which also provides nitrogen for plants. Therefore, this research aims to evaluate the agronomic aspects related to phosphorus dynamics in the soil, and nutrient supply to *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri'

---

<sup>1</sup> Este capítulo se refere ao artigo em tramitação no periódico Agricultural Science & Technology (ISSN: 2692-1952), sendo redigido seguindo suas normas de formatação.

(Zuri grass) through three model nanocomposite fertilizers: hydroxyl apatite (HAP), Bayóvar rock phosphate (BAY) or triple superphosphate (TSP) dispersed in urea-starch matrices in granular form. Pot experiments revealed that, after four forage cuts, the treatment with TSP nanocomposite resulted in a higher number of tillers and a higher root dry matter. However, in the first cut, HAP and its composites showed similar performance to TSP for these parameters. For similar dry matter yields, TSP absorbed more phosphorus in relation to TSP and HAP nanocomposites, suggesting better phosphorus use efficiency for nanocomposite fertilizers.

**Keywords:** nanotechnology, fertilizers, phosphate fertilizer efficiency

## 2.1 Introduction

Phosphorus (P) is a nutrient directly involved in essential processes to plant development (Marschner, 2011). Its deficiency is one of the most limiting factors for agriculture in tropical and subtropical regions with predominantly acidic soils. These soils typically contain expressive amounts of iron (Fe) and aluminium (Al) oxides and hydroxides, which can form a stable P solid phase, and is hardly available for plants (Schroder et al., 2011; Shen et al., 2011). Studying the effect of phosphate fertilization on wheat, Takashi and Anwar (2007) observed only 17% of agronomic efficiency. Similarly, Durahy (2008), using  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  radioisotopes, analyzed the agronomic efficiency of monoammonium phosphate in cotton, and found values in the order of 1.2 to 3.4%. Along these lines, Sanders et al. (2012) stated that even in the best conditions, only 5 to 25% of the P applied as fertilizer is absorbed by the first crop cycle. Therefore, there is an increasing need to promote more efficient fertilizer use, through an increase in the agronomic efficiency indexes of phosphate sources (Novais and Smyth, 1999).

Granule engineering may provide tools to improve the fertilizer formulations and nutrient use efficiency by crops, notably those methods related to nanotechnology (Ghormade et al., 2011; Gogos et al., 2012). Nanocomposite fertilizers, such as fertilizer granules that comprises nanoparticles or nanostructures able to modify its nutrient delivery behavior, could

be designed to increase the solubility of low reactivity sources (Plotegher and Ribeiro, 2016), also avoiding the nutrient immobilization. Ideally, nanocomposite fertilizers can synchronize the nutrient release with the demand of the plant (Derosa et al., 2010), in the case of soluble sources. However, the solubilization depends on the dispersion degree of such particles, avoiding agglomeration. As demonstrated by Giroto et al. (2017), urea is an excellent material as a dispersion matrix, raising the pH around the granule and reducing the electrostatic potential of the adsorption plane in soil oxyhydroxides. Moreover, urea is a source of N, i.e. this matrix also provides this nutrient for plants. Besides, N favors P mobility in the soil and, consequently, its plant absorption (Montalvo et al. 2014; Nascimento et al., 2018).

Therefore, the present article presents the preparation and the observation of agronomic effects of three model fertilizers (a soluble source, a synthetic hydroxyapatite and rock phosphate), formulated as nanocomposites with starch-urea matrix in pot experiments with a pasture grass as plant model. Since P is responsible, in pastures, for root growth and tillering, being an essential nutrient for good forage yield (Heinrichs et al., 2016), this plant species is ideal to analyze the actual effect of this new fertilizer technology. The results herein indicate the crucial role of particle dispersion in plant productivity. The dispersion effect was independent of the phosphate source, confirming that the dispersion as a nanocomposite has a role by itself. Thus, new paths for P-fertilizer development with high performance are indicated.

## **2.2 Material and Methods**

### *2.2.1 Raw Material*

Composite production was based on urea (Synth, Brazil), corn starch (Ingredion, Brazil), bentonite and glycerol (Synth, Brazil). Triple superphosphate (Heringer), Bayóvar rock phosphate (Peru) and commercial hydroxyl apatite (Sigma-Aldrich, USA) were used as P sources. The phosphate fertilizers (Bayóvar and triple superphosphate) were pre-milled and

passed through a 2-mesh sieve. All other materials were used with no further additional processing before usage.

### 2.2.2 Preparation of nanocomposites

To produce the composites, a mixture of products was prepared following the formulation 17-17 or 24-12 of N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, denominated according to the N:P ratio, such as 1:1 and 2:1, respectively. Starch in gel was used as a matrix disperser, and to standardize the total nutrient loads. For starch, gel preparation included a mass proportion of 56:24:20 of corn starch, glycerol, and distilled water, respectively. This mixture was heated to 90 °C and stirred until gel formation. The starch gel was then blended with the nutrients (urea and P source) by continuous agitation in planetary mixer for 10 min. Bentonite was added (7% w.t<sup>-1</sup>) to help the final pellet preparation. Finally, the formulations were processed in a manual rotating screw extruder at room temperature. After drying at room temperature, all materials were cut in pellets and conditioned in plastic bags. The nomenclature and total percentage of nutrients are described in Table 1.

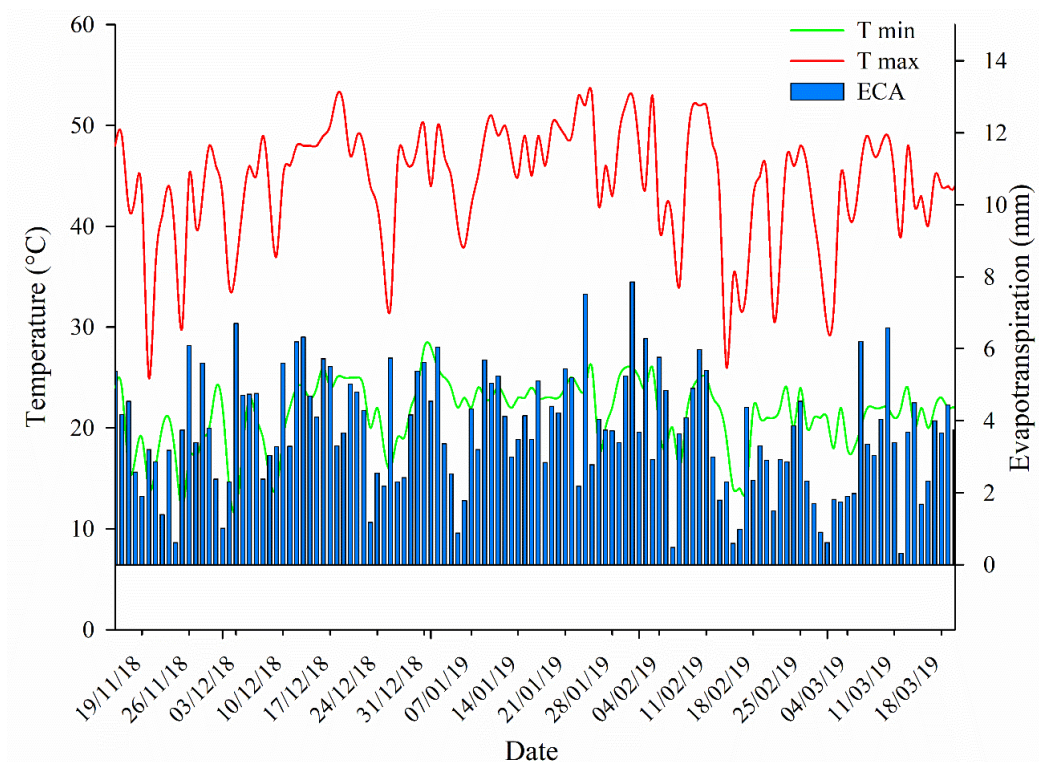
**Table 1.** Phosphate fertilizers chemical composition of the pure products (HAP, BAY and TSP) and their derivate nanocomposites.

|                              | N             | P <sub>2</sub> O <sub>5T</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5CA</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5NAC</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5WT</sub> |
|------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Fertilizer                   | ----- % ----- |                                |                                 |                                  |                                 |
| Hydroxyapatite (HAP)         | 1.8           | 40.0                           | 35.0                            | 35.0                             | 5.0                             |
| HAP 1:1                      | 21.0          | 21.0                           | 19.0                            | 18.0                             | 1.0                             |
| HAP 2:1                      | 27.0          | 14.0                           | 14.0                            | 14.0                             | 0.0                             |
| Bayóvar (BAY)                | 2.0           | 29.0                           | 13.0                            | 5.0                              | 5.0                             |
| BAY 1:1                      | 19.0          | 16.0                           | 11.0                            | 6.0                              | 0.0                             |
| BAY 2:1                      | 25.0          | 12.0                           | 10.0                            | 6.0                              | 0.0                             |
| Triple Super phosphate (TSP) | 2.1           | 41.0                           | 37.0                            | 40.0                             | 40.0                            |
| TSP 1:1                      | 19.0          | 17.0                           | 14.0                            | 14.0                             | 7.0                             |
| TSP 2:1                      | 28.0          | 13.0                           | 9.0                             | 13.0                             | 4.0                             |

**Description:** T – Total phosphorus; CA – 2% Citric acid 1:100; NAC – Neutral ammonium citrate; WT– water

### 2.2.3 Description of the experimental site

The study was performed in a greenhouse between November, 2018 and March, 2019 in the city of Botucatu, São Paulo State, Brazil (20°50'S and 48°26'W, 800 m altitude). The temperature was monitored during the cultivation period with data logger model CR10 Campbell Scientific (Campbell Scientific, Inc., Logan, UT). Mean daily minimum temperature varied between 12 to 28 °C, and the maximum between 25 to 53 °C, with means of 21 to 44°C, respectively. The mean evaporation of the Class A tank was 3.7 mm, as presented in Figure 1.



**Figure 1.** Maximum and minimum temperatures and daily evapotranspiration from the Class A tank, inside the greenhouse during the experiment.

The soil for this study was collected at a depth of 0.0 to 0.2 m of a cultivated area, being classified as Oxisol. Its analysis revealed the following chemical characteristics: P (resin) 4 mg  $\text{dm}^{-3}$ ; organic mater 22 g  $\text{dm}^{-3}$ ; pH ( $\text{CaCl}_2$ ) 4.4; potassium 0.9  $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ; calcium 18  $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ; magnesium 7  $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ; H+Al 43  $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ; aluminum 0  $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ; cation

exchange capacity  $69 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ; and base saturation (V%) 37%. The granulometric characteristics were: clay 44%, sand 35% and silt 21%.

#### 2.2.4 Experimental setup

The experimental units consisted of PVC columns with 55 cm height and 25 cm diameter, cut in half vertically, with a capacity of 13 liters of soil. Soil acidity and cations availability was adjusted with dolomitic limestone, aiming to increase the base saturation to 70%. A randomized block design was used, with nine treatments with fertilizers and one control (Table 1), with four replicates. The total P dose applied was  $90 \text{ mg kg}^{-1}$  of soil. Due to the different N concentrations in the fertilizers, an establishment urea was used to complement the N dose according to the amount existing in each fertilizer, balancing to  $180 \text{ mg kg}^{-1}$  in all treatments. Potassium (K) was applied as potassium chloride (KCl) at a dose of  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  of  $\text{K}_2\text{O}$ .

The species *Panicum maximum* cultivar 'BRS Zuri' was used as a test grass. The experimental plots consisted of 8 plants per pot/column. Fertilization was performed at sowing in a central furrow, with the application of treatments. Irrigation was performed as needed, using a drip irrigation system.

#### 2.2.5 Evaluations

##### 2.2.5.1 Dry weight of shoots and roots

Four consecutive cuts were done to determine the shoot dry biomass and the efficiency of P absorption by plants. The cuts were made when all plants in the experimental units reached the height of almost 70 cm, which is recommended by the 'BRS Zuri' cultivar. The first cut was performed at 50 days after germination (DAG). The second, third and fourth cuts were performed at 72, 86, 114 DAG, respectively. To determine the root dry biomass production, after the last cut, a metallic structure in the shape of a cube with dimensions of  $20 \times 5 \times 5 \text{ cm}$ , called soil slicer, was introduced into the soil horizontally in order to obtain a representative

sample of the plant root system in order to remove 500 cm<sup>3</sup> of soil volume. The roots located at this soil volume were collected and separated from the soil. The shoot and root samples were dried in a circulation oven at 65 °C for 72 hours, and weighed.

#### *2.2.5.2 Number of tillers*

The number of tillers per plant (NT) was obtained by counting, performed on the third day after each cut, in two clumps previously demarcated in the experimental unit.

#### *2.2.5.3 Root growth parameters*

For root sampling, the soil slicer was used (described above). The portion of soil with the roots was washed under running water, and the obtained roots were stored in plastic pots containing 50% alcohol solution, being stored in a refrigerator at 5° C until the moment of analysis.

The roots were analyzed by obtaining a digitalized image using a high-resolution Epson Perfection V700 Photo Scanner (6400 x 9600 dpi) with Dual Lens System. The images were automatically processed by the WinRhizo software. Root images were analyzed for root length (RL), root surface area (RSA), root volume (RV) and average root diameter (ARD).

#### *2.2.5.4 Plant nutrient content analysis*

The collected plant shoots, assembled after each cut, were subjected to nitro-perchloric digestion according to Malavolta et al., (1997) for P quantification. From the data, the total P absorbed was determined in each treatment by multiplying the leaf content by the dry matter production.

#### *2.2.5.5 Soil phosphorus fractionation*

After the last cut (114 DAG), a soil sample was taken from the 0 to 20 cm layer of each pot, dried and sieved through 2 mm. The soil P fractionation was performed according to the methodology proposed by Hedley et al., (1982), with modifications made by Rheinheimer (2000). In a concise manner, different extractors were added to 0.5 g of soil in sequential order:

1) anion exchange resin ( $P_{AER}$ ); 2)  $NaHCO_3$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $P_{iBic}$  and  $P_{oBic}$ ); 3)  $NaOH$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $P_{iHID-0,1}$  and  $P_{oHID-0,1}$ ); 4)  $HCl$   $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $P_{HCl}$ ), and 5)  $NaOH$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $P_{iHID-0,5}$  and  $P_{oHID-0,5}$ ). For all five steps, the suspension was stirred for 16 hours in an end-over-end shaker (33 rpm) and centrifuged for 20 min (at 3500 rpm).

At the end of the sequential extraction, the remaining residual soil was dried in  $50^\circ\text{C}$ , ground and digested by concentrated  $H_2SO_4$ , 30%  $H_2O_2$ , and saturated  $MgCl_2$  to extract residual P ( $P_{residual}$ ) (Brookes et al., 1982). The P concentration in acid extractants was measured according to the procedure described by Murphy and Riley (1962). For alkaline extractants, the used procedure was the one by Dick and Tabatabai (1977). The organic P fractions were estimated as the difference between total P determined after digestion of the alkaline extracts and the respective inorganic content.

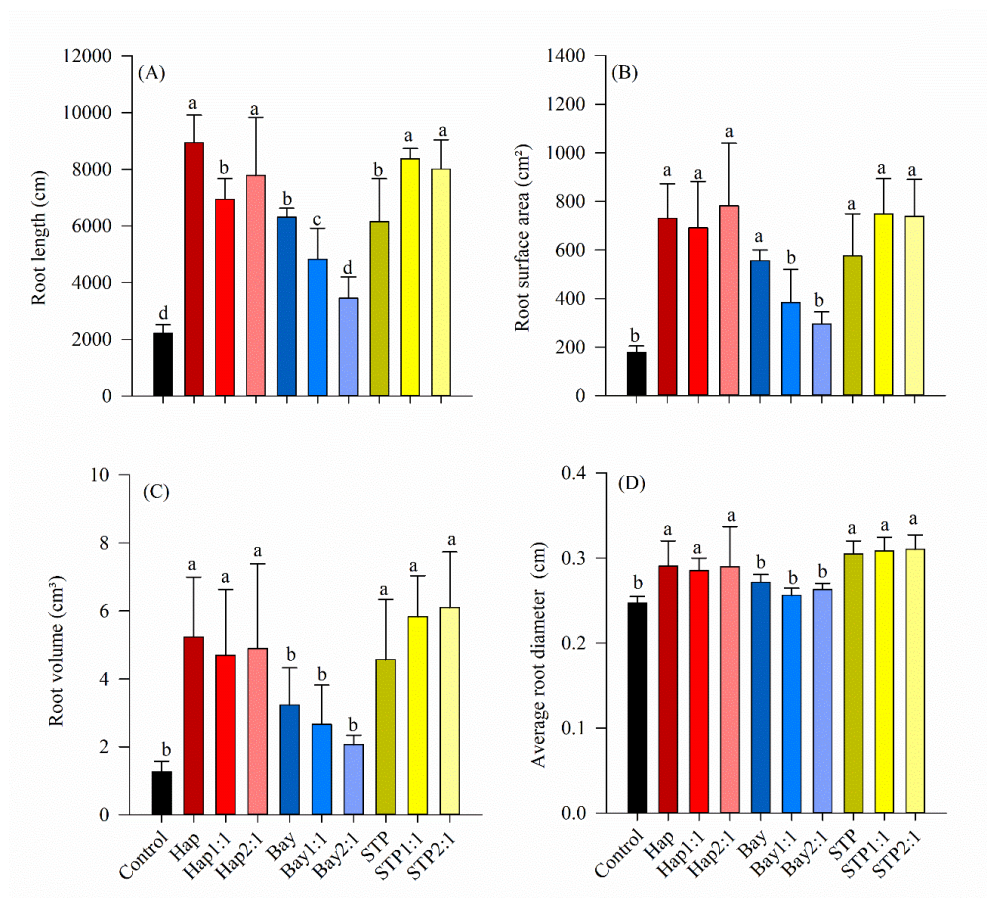
#### 2.2.6 Statistical analysis

For all data sets, normality was tested using the Anderson-Darling test and homoscedasticity using Levene's test for the equality of variances. The data were subjected to analysis of variance using the F test at  $p \leq 0.05$ . When significant differences were found, the Scott-Knott test was used for differences between means at  $p \leq 0.05$ , using the R statistical software. Graphs were plotted using the SigmaPlot software.

### 2.3 Results and Discussion

The morphological characteristics of *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri' roots in response to the application of phosphate fertilizers is in Figure 2. Root length of Zuri grass was changed by phosphate fertilizers (Figure 2A), with nanocomposites TSP 1:1 and TSP 2:1 showing a better performance when compared to conventional TSP, suggesting that the interaction with the matrix (starch + urea) positively interfered in the root growth. It can possibly be attributed to the gradual release of N and P from nanocomposites. Nanocomposite

HAP 1:1 performed less than pure HAP and HAP 2:1. The pure BAY fertilizer performed better than BAY 1:1 formulation, which was also superior to BAY 2:1, suggesting that the increase in the concentration of the matrix in the granule reduced the release of P, due to reduced contact of the fertilizer with the soil, resulting in smaller root growth. This inferior performance of natural rock phosphate (BAY) occurs because it needs greater interaction with the soil to solubilize and releases P into the medium. The differences observed for the root length can be attributed to the different levels of inorganic P (Pi) in the soil (Desnos, 2008). That happens due to the fact that P deficiency significantly reduces the cellular elongation (Reymond et al., 2006) and the root meristematic activity (Sanchez-Calderon et al., 2005). Therefore, it is suggested that during the period of this study, BAY derived fertilizers did not provide adequate levels of inorganic P (Pi) for good root growth.



**Figure 2.** Morphological characteristics of *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri' roots in response to phosphate fertilizers. (A) root length (cm). (B) root surface area (cm<sup>2</sup>). (C) root volume (cm<sup>3</sup>). (D)

average root diameter (cm). Different lowercase letters indicate significant differences between treatments, according to the t test ( $p \leq 0.05$ ). Error bars represent the standard error of the mean ( $n = 4$ ).

Phosphate fertilization influenced positively Zuri grass root surface area (RSA) (Figure 2B). The HAP and TSP sources, as well as the nanocomposites originated from them (HAP 1:1, HAP 2:1, TSP 1:1 and TSP 2:1), presented similar RSA values, revealing that even though the materials having different solubility, the soil volume explored by roots under their effect was similar. These materials also showed similarity when compared to pure BAY. The nanocomposites BAY 1:1 and BAY 2:1 showed inferior performance, similar to the control, possibly explained by the dispersion matrix effect, which delayed the P release from BAY, resulting in low levels of  $P_i$  impairing the root system development. Rocha et al. (2010), studying root system development as a function of P levels, also observed a lower RSA values in soils with lower available P levels.

A similar behavior was observed for root lengths between treatments, as well as for the root surface area (Figures 2A and 2B). Rocha et al. (2010) and Negri et al (2017) also observed a positive correlation between root length and root surface area values, reporting that these attributes led to higher shoot dry mass, as observed in the present study (Figure 4). It reinforces that photo assimilate displacement for root growth is an effective strategy to increase nutrient absorption (Fageria and Moreira, 2011). The data of root volume revealed the same trend as the other parameters already mentioned (Figure 2C), showing that fertilizers containing HAP and TSP reached the forage nutritional demand, providing better conditions for root development. In this sense, BAY fertilizers, with their low solubility, did not react in time to supply P to the plants at the time of root induction and formation, resulting in P deficiency and lower root growth (Schwambach et al. 2005).

At the sampling time, it was evident that the largest root volume was present in the most superficial soil layer, revealing the greater soil exploration. It indicates that the superficial root system allows the plant to better explore where there are higher  $P_i$  levels due to phosphate

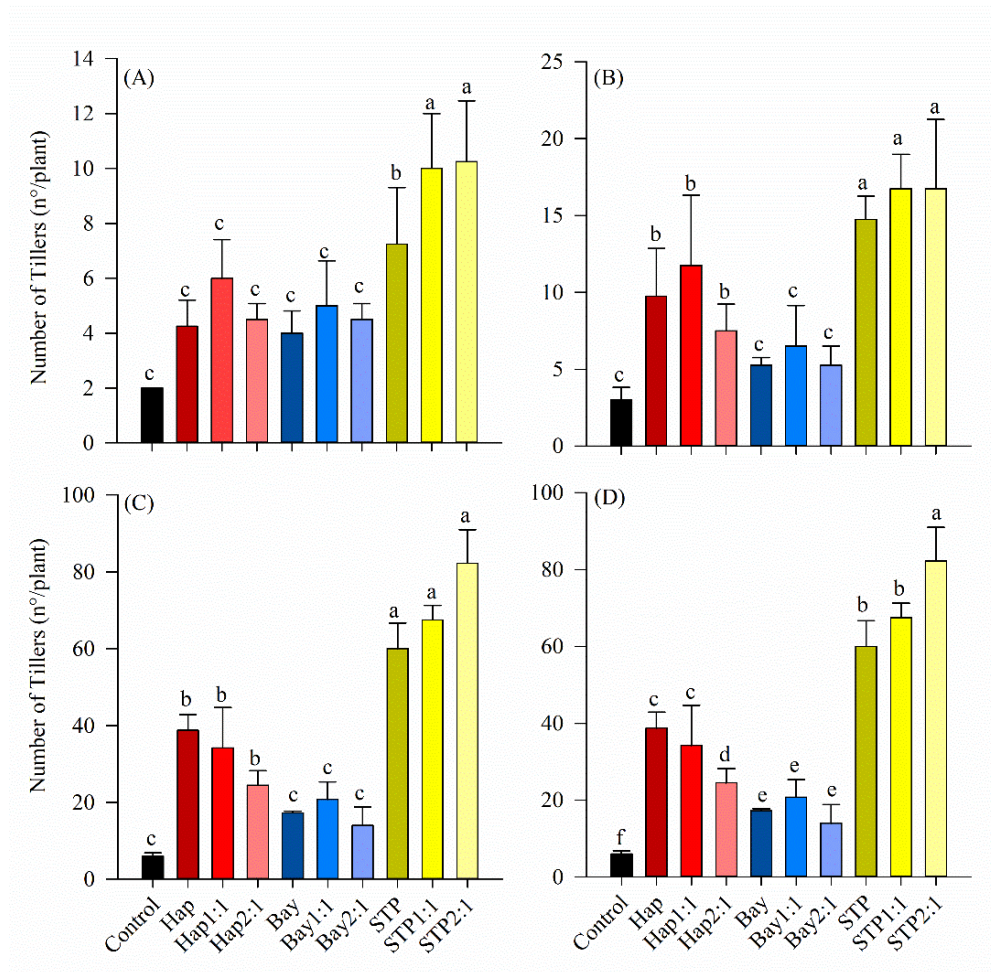
fertilization (Abel, Ticconi and Delatorre, 2002). Dias et al (2017), studying a natural rock phosphate and soluble phosphate effect on the root system growth, also observed that natural rock phosphate did not provide a greater root volume in relation to the control as soluble phosphate. The authors attributed the best result of soluble phosphate to the nutrient enrichment zone in the soil, since these fertilizers promote an immediate P supply to the roots, whereas, in low solubility materials, this high concentration zone does not happen. These emphasize the effectiveness in HAP particles dispersion observed in the results of this work, since it reached similar values to TSP in the root morphological characteristics.

The average root diameter (ARD) (Figure 2D) showed little variation according to the P source. Plants fertilized with BAY and its nanocomposites (BAY 1:1 and BAY 2:1) had the same response as the unfertilized plants (control treatment), showing that this source has low solubility in the soil and, therefore, poor performance in delivering P to plants. Otherwise TSP and HAP, as well as their composites, presented positive and similar values, indicating that they had the same capacity to provide P for plant growth and soil occupation by the root system. ARD does not show a standard response to its decrease or increase under low P availability (Schroeder and Janos, 2005; Lambers et al., 2006). This parameter is directly related to nutrients acquisition (Gahoonia and Nielsen, 2004), since the roots that are capable to contribute to the nutrient absorption are the thinnest roots, with a diameter of less than 2 mm. Thicker roots, with a diameter higher than 2 mm, are attached to the plant support and, proportionally, absorb lower amounts of water and nutrients (Wilcox et al., 2004).

Zuri grass tillering was directly influenced by phosphate fertilizers in the successive cuts (Figure 3). After the first cut, the TSP nanocomposites (TSP 1:1 and TSP 2:1) performed better than the pure TSP, and superior to the other treatments. As expected, TSP has a higher solubility than the other studied fertilizers, indicating that high solubility phosphate fertilizers provide a higher initial forage productivity (Werner and Hagg, 1986). The superior performance of

nanocomposites confirmed the beneficial matrix role in P and N release to the medium, since it acted as a physical barrier and a dispersion medium for the phosphate nanoparticles, resulting in a better use of crop nutrients. For the evaluations carried out after the second and the third cut, TSP, TSP 1:1 and TSP 2:1 showed the same performance in tillering, while, at the fourth evaluation, the TSP 2:1 showed a superior behavior to the TSP and TSP 1:1, in contrast to the others. As demonstrated by Heinrichs et al. (2016), higher solubility of P sources is more efficient than lower ones, as the case of natural phosphates in the short-term. However, in the long-term, the natural phosphates residual effect is generally higher.

Phosphorus has a direct influence on the pasture establishment, and its application is noticeably responsible for forage species tillering (Heinrichs et al., 2016). This P importance in tillering is evident after the second cut, since the HAP and its synthesized nanocomposites performed better than BAY and the control. It reveals that the highest solubilization occurred between the first and second cuts, while BAY still remained very small. In a last evaluation, the number of tillers in treatments containing BAY showed a better performance than the control, displaying that this material has a later solubilization. However, there was no difference between BAY and BAY 1:1 and BAY 2:1 nanocomposites, suggesting that the dispersion has little influence on less soluble sources, probably due to the long time required to release aforementioned sources. Possibly, in long-term experiments, an expressive residual effect of this phosphate source would be observed. Generally, in treatments containing HAP, it was observed that the nanocomposite with the highest N content (HAP 2:1) performed less than HAP and HAP 1:1, although, it was significant only in the last tillering count. The opposite effect was observed for TSP, since the nanocomposite TSP 2:1 showed a better performance in Zuri grass tillering for all counts.



**Figure 3.** Number of tillers/plants in each cutting time of *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri' in response to phosphate fertilizers. (A) After the first cut. (B) After the second cut. (C) After the third cut. (D) After the fourth cut. Different lowercase letters indicate significant differences between treatments, according to the t test ( $p \leq 0.05$ ). Error bars represent the standard error of the mean ( $n = 4$ ).

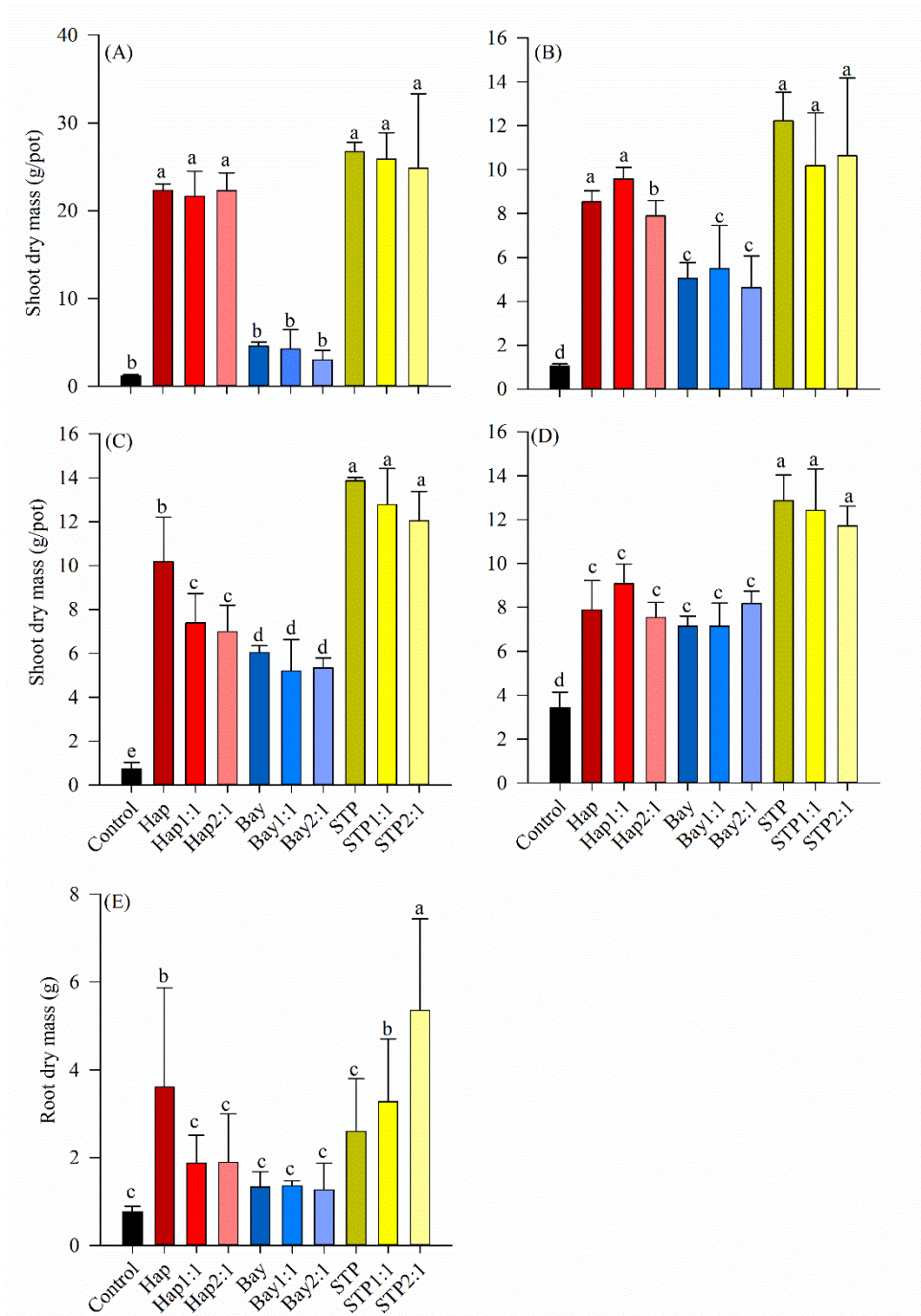
The TSP 2:1 better performance is explained by the dispersion of P in the starch matrix. The higher number of tillers for this composite is clearly seen at the end of each cycle. This behavior can be explained by the control of the nutrients by the matrix, which kept N and P solubilizing for a longer period of time, as demonstrated by Giroto et al., (2017). This allows the plant to make better use of the N, which will be immediately available after cutting, replacing photosynthetic tissues, and consequently, promoting greater regrowth vigor (Cecato et al., 2014).

The shoot dry mass (SDM) production in each cut, as well as the root dry mass, according to the phosphate fertilizers application are presented in Figure 4. In the first two cuts (Figure 4A and 4B), all treatments containing HAP and TSP in their composition increased dry mass production. From the third cut onwards, HAP did not achieve the same performance as TSP. As fertilizers containing TSP and HAP, for being a synthetic source, have greater solubility in neutral ammonia citrate, these sources are more efficient in providing P to plants in the early stages of their development. However, the rapid P increase in the medium can provide greater adsorption to soil colloids over time (Havlin et al., 2005). For BAY treatments, a different biomass production profile is observed when compared to other fertilizers. Its low solubility and the need for an acidic environment shows that a longer time is required for its solubilization to start. This behavior proved to be inefficient for the root production. Nevertheless, in the tillers production from the second cut, there is an increase in the biomass production, becoming statistically similar to the materials based on HAP in the fourth cut. It suggests that this material has a good residual effect, reaching higher or similar values than soluble fertilizers in longer periods (Novais and Smyth, 1999).

Although, in the last evaluation, the TSP 2:1 had a positive effect on the Zuri grass tillering, this effect did not result in a higher shoot dry mass, revealing that these tillers were less vigorous. That led to a reduction in dry mass production, due to the drop in the leaf elongation rate, producing smaller leaf blades (Grant et al., 1981). The main nutrient responsible for regrowth vigor is N, since, if available soon after cutting, it will be responsible for leaf blades expansion, providing more vigorous tillers. Thus, it is possible that the N fertilization after the cuts has promoted higher dry matter production for the TSP 2:1 treatment.

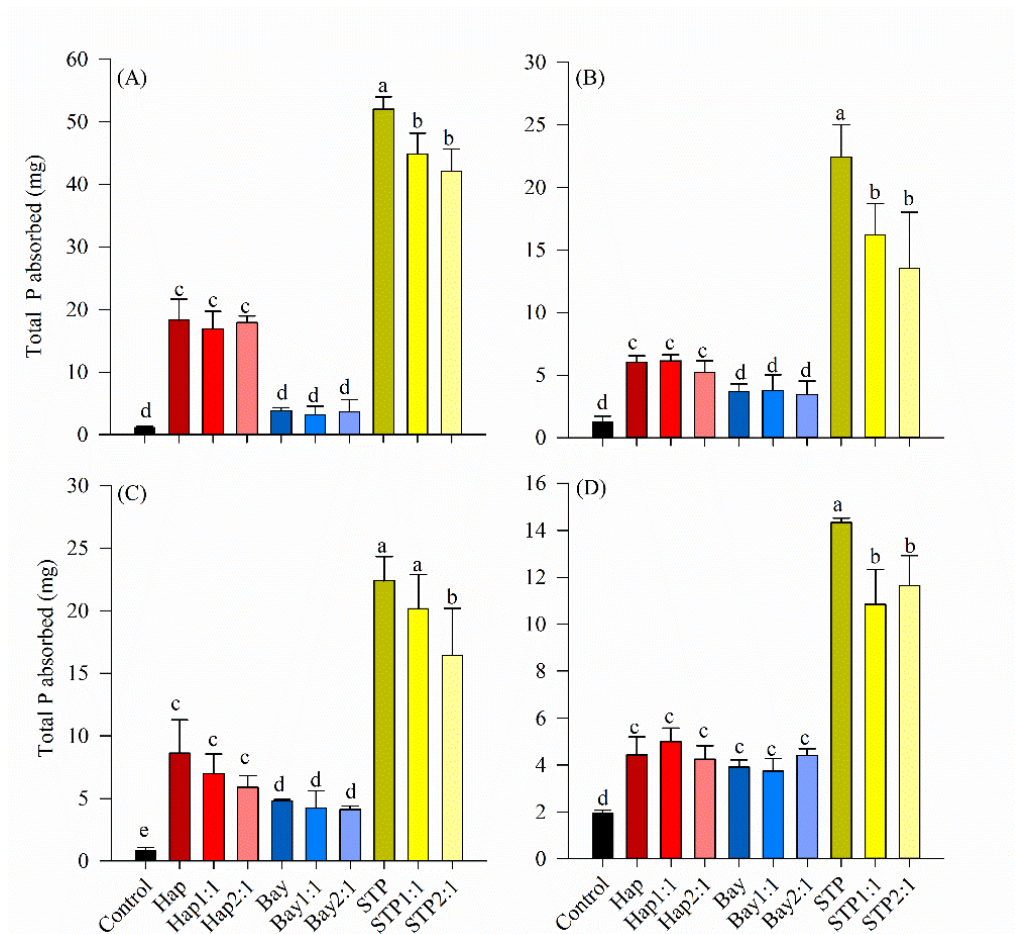
There was a direct influence of phosphate sources on the root dry mass (RDM) at the end of the experiment (Figure 4E). The treatment with TSP 2:1 displayed the highest root mass, showing that this material provided a better root system development. The TSP 1:1 and pure

HAP treatments also provided a good root system development. The other treatments showed no difference in relation to the control and were much lower than those previously mentioned. The results indicate that TSP 1:1 solubilized less gradually than TSP 2:1, with less use of nutrients, and therefore, a lower RDM was observed in relation to the treatment with TSP 2:1, but higher than the TSP. This result reinforces the beneficial effect of the dispersion matrix in the controlled release of nutrients from sources with high solubility. HAP presented statistical equality with TSP 1:1. This effect was observed due to HAP purity and size, and even though there was a nanoparticles agglomeration effect in the soil (Montalvo, McLaughlin, Dregryse, 2015), this source was effective in contributing enough P to the soil solution, providing greater initial root growth.



**Figure 4.** Dry matter of the aerial part (g/pot) and root dry mass (g) of *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri' in response to phosphate fertilizers. (A) first cut. (B) second cut. (C) third cut. (D) fourth cut and (E) root dry mass. Different lowercase letters indicate significant differences between treatments, according to the t test ( $p \leq 0.05$ ). Error bars represent the standard error of the mean ( $n = 4$ ).

Total P recovered by plants at each cut in response to phosphate sources is presented in Figure 5. Total accumulated P in the SDM was greatly influenced by the evaluated P sources, meaning the best responses came from the most soluble sources. In addition, a greater P accumulation was observed under pure TSP, compared to those fertilized with the nanocomposites from this source, although it presented similar SDM production. This result shows that, even if the plant absorbed less P from the nanocomposites TSP 1:1 and TSP 2:1 in relation to the TSP, the production of DM was not limited, suggesting greater P use efficiency by plants. It is also observed that the total P absorbed by shoot decreased according to the time of evaluation, a result attributed both to the decrease in SDM production by each cut and to the reduction in P content. This happens because the P content in the plant tissue is directly influenced by the nutrient levels in the soil and by plant age (MARSCHNER, 2011). The same occurrence was also verified by Santos et al., (2012) in studies carried out with P doses in *Panicum maximum*, where a reduction in P levels was observed with each grass regrowth.



**Figure 5.** Total P absorbed (mg) by *Panicum maximum* cv. 'BRS Zuri' in response to phosphate fertilizers. (A) first cut. (B) second cut. (C) third cut. (D) fourth cut. Different lowercase letters indicate significant differences between treatments, according to the t test ( $p \leq 0.05$ ). Error bars represent the standard error of the mean ( $n = 4$ ).

Table 2 presents the soil P fractionation results, accessing the most labile P fractions to the most recalcitrant forms, and also to divide between organic and inorganic, depending on each extractor chemical balance. This procedure allows evaluating the P dynamics from fertilizers applied to the soil, its availability and capacity to contribute to plant nutrition (Gatiboni et al., 2007; Tiecher et al., 2012). It is noted that, in the extraction carried out by the anion exchange resin ( $P_{AER}$ ), HAP and TSP were the fertilizers that provided the highest  $P_{AER}$  levels in the soil (Table 2). However, in general, this fraction was considered small, with average values of  $2.1 \text{ mg kg}^{-1}$ , which suggests that there was an intense exploration of this labile P fraction by the Zuri grass root system, intensified by the restriction of soil volume in the pot.

**Table 2.** Phosphorus content in inorganic (Pi) and organic (Po) fractions in 0 - 20 cm soil layer in response to phosphate fertilizers.

| Treatments                           | Inorganic P Fractions |                    |              |                   |                    | Organic P Fractions |                    |              |                    | Total P           |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------|--------------------|-------------------|
|                                      | Resin                 | NaHCO <sub>3</sub> | 0.1M         | HCl               | 0.5M               | Residual            | NaHCO <sub>3</sub> | 0.1M         | 0.5M               |                   |
|                                      |                       |                    | NaOH         |                   | NaOH               |                     |                    | NaOH         | NaOH               |                   |
| -----mgkg <sup>-1</sup> no solo----- |                       |                    |              |                   |                    |                     |                    |              |                    |                   |
| Control                              | 1.7b                  | 15.5b              | <b>13.5a</b> | 6.9               | 53.0               | 365.1c              | <b>10.5a</b>       | 80.3b        | 31.3               | 577.8             |
| HAP                                  | <b>3.3a</b>           | 15.8b              | <b>13.6a</b> | 7.1               | 49.2               | 385.1b              | <b>11.0a</b>       | 87.6b        | 34.1               | 606.8             |
| HAP 1:1                              | 2.0b                  | 16.2b              | 12.2b        | 7.0               | 47.6               | 387.9b              | 9.3b               | 85.7b        | 33.1               | 601.0             |
| HAP 2:1                              | 1.9b                  | 16.9b              | 11.4b        | 7.7               | 54.1               | 383.6b              | 8.9b               | <b>89.7a</b> | 31.3               | 605.5             |
| BAY                                  | 1.7b                  | 16.0b              | 11.7b        | 7.4               | 54.9               | <b>393.2a</b>       | 8.9b               | 85.1b        | 27.1               | 606.0             |
| BAY 1:1                              | 1.6b                  | 16.0b              | 11.7b        | 7.3               | 55.0               | 385.4b              | <b>10.4a</b>       | 84.5b        | 31.5               | 603.4             |
| BAY 2:1                              | 1.8b                  | 16.2b              | 12.0b        | 7.3               | 58.3               | <b>394.6a</b>       | 9.1b               | 83.5b        | 25.4               | 608.2             |
| TSP                                  | <b>2.9a</b>           | <b>19.1a</b>       | 11.7b        | 7.5               | 57.0               | 386.9b              | 7.9b               | <b>94.9a</b> | 25.9               | 613.8             |
| TSP 1:1                              | 2.2b                  | <b>17.9a</b>       | 10.9b        | 7.3               | 56.6               | 383.3b              | 8.4b               | 86.5b        | 26.0               | 599.1             |
| TSP 2:1                              | 2.3b                  | <b>17.4a</b>       | 11.2b        | 7.3               | 56.8               | 385.9b              | <b>10.1a</b>       | <b>89.5a</b> | 25.9               | 606.4             |
| Mean                                 | 2.1                   | 16.7               | 12.0         | 7.3               | 54.3               | 385.1               | 9.5                | 86.7         | 29.2               | 602.8             |
| C.V. (%)                             | 32.3                  | 12.07              | 13.2         | 8.1 <sup>ns</sup> | 19.1 <sup>ns</sup> | 6.7                 | 19.2               | 9.1          | 32.9 <sup>ns</sup> | 4.8 <sup>ns</sup> |

**Description:** Means followed by the same lowercase letters are not significantly different between treatments, according to the t test ( $p \leq 0.05$ ); C.V.: coefficient of variation; <sup>ns</sup>: not significant.

The fraction Pi<sub>BIC</sub>, together with P<sub>AER</sub>, represents the most labile inorganic P compartment, thus being the pool that most contributes to P supply to plants (Tokura et al., 2011). The fertilizer TSP and its nanocomposites (TSP 1:1 and TSP 2:1) showed higher Pi<sub>BIC</sub> values in relation to the other studied fertilizers, indicating that this source is highly reactive, being the most effective to provide P to soil solution (Table 2). The fraction Pi<sub>HID-0.1</sub>, which quantifies the inorganic P adsorbed to the soil colloids (Gatiboni et al., 2007), was present in higher level in control and pure HAP treatments. In the case of the control, it is attributed to the

lesser development of the plants, having a lower P consumption, thus leaving higher recalcitrant P levels in that fraction. As for HAP, on the other hand, because it is in the nanometric and free form, it may have had a preference in associating with soil colloids, mainly oxides and kaolinite, a fact that could be reduced by using the starch:urea matrix, as observed in materials HAP 1:1 and HAP 2:1, which had lower  $P_{\text{HID-0.1}}$  levels.

Inorganic P fractions extracted by HCl and 0.5M NaOH were not affected by neither fertilizer use, nor any P source. The  $P_{\text{residual}}$  is an expressive fraction in tropical soils, and in this study corresponded, on average, to 64% of total P in the soil. This fraction, in general, does not contribute with plant nutrition. However, in extreme deficiency situations, it can replace P in the soil solution (GATIBONI et al., 2007). This contribution can be seen in this study, since the control treatment showed lower values ( $365.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) than fertilized treatments (mean  $387.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicating some depletion of this fraction without fertilizer use. Gatiboni et al. (2007), concluded that, in extreme P deficiency situations, all P forms are participatory in replacement of this element in the soil solution.

When evaluating the organic pool of P in the soil, the most labile fraction ( $P_{\text{BIC}}$ ) was influenced by P sources and nanocomposites, but not in a clear way, in which control and pure HAP presented the highest values (Table 2). It is interesting to note that HAP and TSP sources, with greater solubility among the others (Table 1), and the matrix with a ratio of 2:1 between N:P, promoted higher  $P_{\text{HID-0.1}}$  levels. As demonstrated by Giroto et al. (2017), the N in the dispersion matrix also presents lower losses in relation to N freely applied in soil. Therefore, its better use in fertilizer granules facilitated organic P (Po) consumption. Thus, the pH may have been maintained at adequate interval levels for organic substances deprotonation, thereby helping to reduce the binding forces between organic matter and soil particles. It also made these substances more susceptible to the action of microorganism (Curtin et al., 1998), which explains the higher Po levels observed in these treatments.

There was no significant variation in total P among phosphate fertilizers. Although the control has a lower P level in relation to other treatments (with P application), this difference did not reflect in statistical significance, due to the large P amount present in the soil used in this study.

## **2.4 Conclusions**

The dispersion effect of P sources in nanocomposites has been demonstrated to have a role in P efficiency, revealed by the lower P consumption in HAP-containing composites present in this study. The TSP-containing nanocomposites, although having similar performances of conventional TSP, had the advantage of lower P consumption as well. The use of a low-solubility P source (Bayóvar rock) could be benefited by the nanocomposite strategy in long-term experiments, since the last cut displayed an improvement in this source performance. The results support the equivalence of laboratory tests with plant experiments, showing that the fertilizer composites are effective as management tools for P fertilization.

## **Acknowledgment**

This work was supported by the Ministry of Science, Technology, and Innovation, through the SisNANO Program (National System of Laboratories in Nanotechnology). The authors would also like to thank the Sao Paulo Research Foundation for the funding (FAPESP Grant #2018/01444-3, #2018/10104-1, and #2016/10636-8).

## References

- Abel, S., Ticconi, C.A., Delatorre, C.A., 2002. Phosphate sensing in higher plants. *Physiol Plant*, 115, 1-8. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.2002.1150101.x>.
- Brookes, P.C., Powlson, D.S., 1981. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. *J. Sci. Food Agric.*, 32, 7, 671-674. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740320707>.
- Cecato, U., Mari, G.C., Beloni, T., Piotto, V.C., Lins, T.O., Pinheiro, A.A., 2014. Accumulation of dry matter and morphological composition of irrigated Mombaça grass with and without nitrogen fertilizer under grazing. *Trop. grassl.-Forrajes trop.*, 2, 1, 27-28.
- Curtin, D., Campbell, C.A., Jalil, A., 1998. Effects of acidity on mineralization: pH-dependence of organic matter mineralization in weakly acidic soils. *Soil Biol Biochem*, 30, 57-64. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00094-1).
- Derosa, M.C., Monreal, C., Schnitzer, M., Walsh, R., Sultan, Y., 2010. Nanotechnology in fertilizers. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 2, 91-91. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.2>.
- Desnos, T., 2008. Root branching responses to phosphate and nitrate. *Curr. Plant Biol.*, 11, 1, 82-87. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2007.10.003>.

Dias, L.P.R., Gatiboni, L.C., Brunetto, G., Arruda, B., Costa, M.M., 2017. Distribuição e morfologia do sistema radicular de *Eucalyptus dunnii* em resposta à aplicação de fósforo. *Rev. Ciênc. Agrovet*, 16, 3, 203-213. <https://doi.org/10.5965/223811711632017203>.

Dick, W.A., Tabatabai, M.A., 1977. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. *J. Environ. Qual.*, 6, 1, 82-85. <https://doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600010018x>.

Dorahy, C.G., Rochester, I.J, Blair, G.J., Till, A.R., 2008 Phosphorous use efficiency by cotton grown in an alkaline soil as determining using  $^{32}\text{P}$  and  $^{33}\text{P}$  radioisotopes. *J. Plant Nutr.*, 31, 11, 1877-1888. <https://doi.org/10.1080/01904160802402716>.

Fageria, N.K., Moreira, A., 2011. The role of mineral nutrition on root growth of crop plants. *Adv. Agron.*, 110, 251-331. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385531-2.00004-9>.

Gahoonia, T.S., Nielsen, N.E., 2004. Root traits as tools for creating phosphorus. efficient crop varieties. *Plant Soil*, 260, 47-57. <https://doi.org/10.1023/B:PLSO.0000030168.53340.bc>.

Gatiboni, L.C., Kaminski, J., Rheinheimer, D.S., Flores, J.P.C., 2007. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 31, 691-669.

Ghormade, V., Deshpande, M.V., Paknikar, K.M., 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.*, 29, 6, 792-803. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.007>.

Giroto, A.S., Guimarães, G.G., Foschini, M., Ribeiro, C., 2017. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. *Sci. Rep.*, 7. <https://doi.org/10.1038/srep46032>.

Gogos, A., Knauer, K., Bucheli, T.D., 2012. Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. *J. Agric. Food Chem.*, 60, 39, 9781-9792. <https://doi.org/10.1021/jf302154y>.

Grant, S.A., Barthram, G.T., Torvell, L., 1981. Components of regrowth in grazed and cut *Lolium perenne* swards. *Grass Forage Sci*, 36, 3, 155-168. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2494.1981.tb01552.x>.

Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L., Nelson, W.L., 2005. Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management Prentice Hall. New J.

Hedley, M.J., Stewart, J.W.B., Chauhan, B.S., 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 970-976. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x>.

Heinrichs, R., Monreal, C.M., Santos, E.T., Soares Filho, C.V., Rebonatti, M.D., Teixeira, N.M., Moreira, A., 2016. Phosphorus sources and rates associated with nitrogen fertilization in Mombasa grass yield. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 47, 5, 657-669. <https://doi.org/10.1080/00103624.2016.1141923>.

Lambers, H., Shane, M.W., Cramer, M.D., Pearse, S.J., Veneklaas, E.J., 2006. Root structure and functioning for efficient acquisition of phosphorus: matching morphological and physiological traits. *Ann. Bot.*, 98, 693-713. <https://doi.org/10.1093/aob/mcl114>.

Malavolta, E., Vitti, G.C., Oliveira, S.A., 1997. Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações. Second ed. Potafós, 319p. Piracicaba.

Marschner, H., 2011. Mineral nutrition of higher plants., Fourth ed., Academicpress. London.

Montalvo, D., Degryse, F., McLaughlin, M.J., 2014. Fluid fertilizers improve phosphorus diffusion but not lability in Andisols and Oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 78, 214-224. <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.02.0075>.

Montalvo, D., McLaughlin, M.J., Degryse, F., 2015. Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 79, 2, 551-558. <https://doi.org/10.2136/sssaj2014.09.0373>.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).

Nascimento, C.A., Pagliari, P.H., Faria, L.D.A., Vitti, G.C., 2018. Phosphorus mobility and behavior in soils treated with calcium, ammonium, and magnesium phosphates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 82, 3, 622-631. <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.06.0211>.

Negri, B. F., Hufnagel, B.M., Bernardino, K.D.C., Pastina, M.M., Magalhães, J.V., Sousa, S. M., 2014. Caracterização morfológica do sistema radicular de linhagens endogâmicas recombinantes de sorgo sob baixo nível de fósforo. Embrapa Milho e Sorgo-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. INFOTECA-E.

<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/999533> (accessed 02 November 2020).

Novais, R.F., Smyth, T.J., 1999. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. No. 631.422 N934. Universidade Federal de Vicosa, Dept. de Solos, 399p. Vicosa.

Plotegher, F., Ribeiro, C., 2016. Characterization of Single Superphosphate Powders—a study of Milling Effects on Solubilization Kinetics. Mater. Res., 19, 98-105.

<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0401>.

Reymond, M., Svistoonoff, S., Loudet, O., Nussaume, L., Desnos, T., 2006. Identification of QTL controlling root growth response to phosphate starvation in *Arabidopsis thaliana*. Plant Cell Environ., 29, 115-125. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01405.x>.

Rheinheimer, D.S., 2000. Dinâmica do fósforo em sistemas de manejo de solos (Phd Thesis). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 210f. Porto Alegre.

Rocha, M.C., Miranda, G.V., Vasconcelos, M.J.V., Magalhães, P.C., Júnior, G.A.D.C., Silva, L.A., Schaffert, R.E., 2010. Caracterização da morfologia radicular de genótipos contrastantes de sorgo em baixo e alto níveis de fósforo. Rev. Bras. Milho Sorgo, 9, 65-78.

<https://doi.org/10.18512/1980-6477/rbms.v9n01p65-78>.

Sanchez-Calderon, L., Lopez-Bucio, J., Chacon-Lopez, A., Cruz-Ramirez, A., Nieto-Jacobo, F., Dubrovsky, J.G., Herrera-Estrella, L., 2005. Phosphate starvation induces a determinate developmental program in the roots of *Arabidopsis thaliana*. *Plant Cell Physiol*, 46, 174- 184. <https://doi.org/10.1093/pcp/pci011>.

Sanders, J.L., Murphy, L.S., Noble, A., Melgar, R.J., Perkins, J.L., 2012. Improving phosphorus use efficiency with polymer technology. *Procedia Eng.*, 46, 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.463>.

Schroeder, M.S., Janos, D.P., 2005. Plant growth, phosphorus nutrition, and root morphological responses to arbuscular mycorrhizas, phosphorus fertilization, and intraspecific density. *Mycorrhiza*, 15, 203-216. <https://doi.org/10.1007/s00572-004-0324-3>.

Schröder, J.J., Smit, A.L., Cordell, D., Rosemarin, A., 2011. Improved phosphorus use efficiency in agriculture: a key requirement for its sustainable use. *Chemosphere*, 84, 6, 822-831. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.065>.

Schwambach, J., Fadanelli, C., Fett-Neto, A. G., 2005. Mineral nutrition and adventitious rooting in microcuttings of *Eucalyptus globulus*. *Tree Physiol.*, 25, 4, 487-494. <https://doi.org/10.1093/treephys/25.4.487>.

Shen, J., Yuan, L., Zhang, J., Li, H., Bai, Z., Chen, X., Zhang, F., 2011., 2011. Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant Physiol.*, 156, 3, 997-1005. <https://doi.org/10.1104/pp.111.175232>.

Takashi, S., Anwar, M. R., 2007. Wheat grain yield, phosphorous uptake and soil phosphorous fraction after 23 years of annual fertilizer application to an Andosol. *Field Crops Res.*, 101, 2, 160-171. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2006.11.003>.

Tiecher, T., Rheinheimer, D.S., Kaminski, J., Calegari, A., 2012. Forms of inorganic phosphorus in soil under different long term soil tillage systems and winter crops. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 36, 271-81. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000100028>.

Tokura, A.M., Furtini Neto, A.E., Carneiro, L.F., Curi, N., Santos, J.Z.L., Alovise, A.A., 2011. Dynamics of phosphorus forms in soils with contrasting texture and mineralogy cultivated with rice. *Acta Sci., Agron.*, 33 171-179. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i1.1435>.

Werner, J.C., Hagg, H.P., 1986. Estudos sobre a nutrição mineral de capins tropicais. *Bol. Indústr. Anim. Nova Odessa, São Paulo: Instituto de Zootecnia*. 49p. São Paulo.

Wilcox, C.S., Ferguson, J.W., Fernandez, G.C.J., Nowak, R.S., 2004. Fine root growth dynamics of four Mojave Desert shrubs as related to soil moisture and microsite. *J. Arid Environ.*, 56, 129-148. [https://doi.org/10.1016/S0140-1963\(02\)00324-5](https://doi.org/10.1016/S0140-1963(02)00324-5).

### **CAPÍTULO 3**

## **AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE E DISPONIBILIDADE DE FOSFATOS NANOMÉTRICOS EM UM OXISOLO**

### **Resumo**

O fósforo (P) desempenha papel fundamental no metabolismo vegetal, portanto a fertilização fosfatada é indispensável para a produção de alimentos em larga escala. O P apresenta baixa mobilidade no solo, movimentando-se quase que exclusivamente por difusão, e grande parte do P aplicado via fertilizante acaba sendo perdido através de reações de adsorção com os colóides do solo. Nesse contexto a busca por novas tecnologias visando aumentar a eficiência da fertilização fosfatada é necessária para garantir o suprimento de alimentos de forma sustentável. Como alternativa para uma adubação mais eficiente, o desenvolvimento de fertilizantes através do emprego da nanotecnologia se mostra como uma ferramenta promissora. Na indústria de fertilizantes, o emprego da nanotecnologia pode trazer como benefícios, materiais de solubilidade controlada, maior mobilidade e disponibilidade no solo, maior possibilidade de penetração nas raízes e folhas das plantas. Portanto o objetivo central dessa pesquisa foi desenvolver um fertilizante fosfatado com um novo modelo de entrega de nutrientes para as plantas. Para isso foi desenvolvida uma matriz onde foram dispersas nanopartículas de SFT e HAP. Para avaliação da mobilidade e disponibilidade de P dos fertilizantes, foram montados dois tipos de sistemas, na presença e ausência de plantas, com os fertilizantes aplicados a 5 cm de profundidade do compartimento contendo solo. As amostras de solo foram retiradas 45 dias após a instalação do experimento, com o auxílio de um fatiador de solo, sendo analisadas camadas a cada 0,5 cm até a profundidade de 3 cm de distância das raízes. Pelos resultados obtidos verificou-se que a presença de plantas influenciou diretamente os valores de H+Al e pH do solo independente do fertilizante aplicado, revelando que esse efeito foi resultante da extrusão de prótons  $H^+$  pelas raízes da forrageira. A comparação entre o SFT e o nanocompósitos SFT 2:1 mostra que no tratamento onde as nanopartículas de SFT foram dispersas na matriz foram encontrados maiores teores de P disponíveis nas camadas de solo superiores a zona de aplicação do fertilizante.

**Palavras chave:** difusão; superfosfato triplo; adubação.

### Abstract

Phosphorus (P) plays a fundamental role in plant metabolism, so phosphate fertilization is essential for large-scale food production. P has low mobility in the soil, moving almost exclusively by diffusion, and much of the P applied via fertilizer ends up being lost through adsorption reactions with soil colloids. In this context, the search for new technologies to increase the phosphate fertilization efficiency is necessary to ensure a sustainable food supply. As an alternative to more efficient fertilization, the fertilizers development through the nanotechnology use is a promising tool. In fertilizer industry, the nanotechnology use can bring benefits, as materials with controlled solubility, greater mobility and availability in soil, greater possibility of penetration into plant roots and leaves. Therefore, this research objective was to develop a phosphate fertilizer with a new model of nutrient delivery to plants. For this, a matrix was developed where SFT and HAP nanoparticles were dispersed. To assess P mobility and availability from the fertilizers, two systems types were set up, in plants presence and absence, with the fertilizers applied at a 5 cm depth in the compartment containing soil. Soil samples were taken 45 days after the experiment was set up, with a soil slicer aid, and layers were analyzed every 0.5 cm up to a 3 cm depth from the roots. From the results obtained, it was verified that the plants presence directly influenced H<sup>+</sup> values and soil pH, regardless of the fertilizer applied, revealing that this effect resulted from H<sup>+</sup> extrusion protons by forage roots. The comparison between SFT and 2:1 SFT nanocomposites shows that in the treatment where SFT nanoparticles were dispersed in the matrix, higher P contents were found in soil layers above the fertilizer application zone.

**Keywords:** diffusion; triple superphosphate; fertilizing.

### 3.1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P), quando comparado aos demais nutrientes, é o menos disponível para as plantas, e o menos móvel no solo. Essa restrição na mobilidade do P ocorre devido a sua forte interação com os colóides do solo, deslocando-se poucos milímetros por dia após o contato do fertilizante com o solo (BARBER 1995).

Essas características tornam o P um dos nutrientes mais limitantes para a produção agrícola, principalmente em regiões tropicais e subtropicais, com solos predominantemente ácidos, contendo óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que podem formar compostos com o P de alta energia de ligação, sendo muito estáveis na fase sólida e dificilmente disponíveis aos vegetais (SCHRODER et al., 2011; SHEN et al., 2011).

A eminente preocupação pela escassez de P, já que este é extraído de recursos naturais não renováveis (ROSEMARIN et al., 2009), aliado a deficiência desse elemento nos solos faz com que se busque cada vez mais novas práticas visando melhorar a qualidade da adubação fosfatada.

Nesse contexto acredita-se que a produção de novos fertilizantes com um novo sistema de entrega de nutrientes seja uma estratégia promissora para aumentar a eficiência da fertilização. Segundo Montalvo, McLaughlin e Degryse (2015) partículas de tamanho nanométrico podem potencialmente se mover no solo através de fluxo de massa, provocado pelo movimento de água do solo para raízes criado pela transpiração das plantas, e assim alcançar as raízes da planta, característica importante para nutrientes que apresentam baixa mobilidade nos solos, como o caso o fosfato.

O comportamento diferente das nanopartículas em relação as partículas de maior tamanho do mesmo material, se deve basicamente a alta relação entre superfície e volume das nanopartículas, justamente por apresentar menor tamanho de partículas. Baseado na equação de Ostwald-Freundlich, espera-se que as nanopartículas possam se dissolver de forma mais rápida, conferindo uma maior mobilidade em meios porosos do que esse mesmo material em tamanho maior (BORM et al., 2006; SASSON et al., 2007).

Entretanto, as nanopartículas aplicadas no solo apresentam tendência de se aglomerarem, e, portanto, inibir o efeito benéfico da aplicação das partículas

nanométricas, reduzindo a mobilidade e a taxa de dissolução desses materiais (BORM et al., 2006). Esse efeito foi descrito no trabalho realizado por Montalvo, McLaughlin e Degryse (2015), onde os autores aplicaram hidroxiapatita a granel (HAP), hidroxiapatita nanométrica (n-HAP) e superfosfato triplo (SFT), e concluíram que a n-HAP teve desempenho superior a HAP na massa de matéria seca e na absorção de P pela planta, porém desempenho bem abaixo do SFT.

Como o intuito de evitar o processo de aglomeração das nanopartículas surge como estratégia realizar a dispersão desses fosfatos em matriz de dispersão. Giroto et al., (2017) produziram com sucesso uma matriz com ureia:amido para dispersar HAP nanométrica, e estudando os efeitos desses matérias incubados em solo concluíram que a matriz foi eficiente em disponibilizar maiores teores de P para o meio.

Nesse contexto, o objetivo central desse trabalho foi realizar a dispersão de HAP e SFT em escala nanométrica em uma matriz de ureia:amido e avaliar o potencial das nanopartículas em se movimentarem no solo através de fluxo de massa. Para isso foi desenvolvido um estudo em colunas de solo, comparando um sistema com planta, onde o P se deslocaria por fluxo de massa e difusão, e outro sem planta e isolado para se analisar somente o fluxo difusivo.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 Processamento e caracterização dos nanofertilizantes

Com base em estudos anteriores do grupo de pesquisa (GIROTO et al., 2017) as matérias primas utilizadas nas formulações de nanocompósitos foram: ureia, hidroxiapatita, superfosfato triplo, Amidex 3001, ácido cítrico e ácido esteárico.

Os nanocompósitos com ureia como matriz foram preparados misturando ureia (Ur) e hidroxiapatita (HAP), e ureia e superfosfato triplo (SFT) a 67% (2:1) em peso de relações de HAP e SFT, utilizando um método de processamento de mistura de ureia. Os nanocompósitos foram produzidos em um reômetro de torque (equipamento Polylab RHEODRIVE e mixer RHEOMIX OS4) com as seguintes condições: velocidade das roscas 60 rpm, duração de 10 minutos a uma temperatura de 118°C, com posterior secagem à temperatura ambiente.

Para obter os compósitos a base de amido, foi produzido um gel de amido utilizando a proporção de 56% de amido, 24% de ureia e o restante de água e a esse gel foi adicionado os diferentes teores de fosfatos (HAP e SFT) que foram homogenizados em uma batedeira planetária e para produção dos pellets um moedor de carne manual foi utilizado para o processamento a frio dos materiais. Esses nanocompósitos foram designados como, HAP 2:1 e SFT 2:1, sendo estudados na forma de grânulos.

Após o processamento dos fertilizantes foi realizada a caracterização química dos mesmos, juntamente com a hidroxiapatita e o superfosfato triplo. Com base nas recomendações do Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2014) foram determinados os teores de P total, P em ácido cítrico a 2% (AC), P em citrato neutro de amônio (CNA), P em água (Ag), bem como os teores de nitrogênio (N), potássio (K) e enxofre (S), sendo que os valores encontrados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química dos fertilizantes fosfatos**

| <b>Fertilizante</b> | <b>N</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Total</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>AC</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CNA</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ag</b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>S</b> |
|---------------------|----------|----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|
|                     | -----    | -----                                  | -----                               | -----                                | -----                               | -----                 | -----    |
| HAP                 | 1,8      | 40,0                                   | 35,0                                | 35,0                                 | 5,0                                 | 0,0                   | 0,0      |
| HAP 2:1             | 27,0     | 14,0                                   | 14,0                                | 14,0                                 | 0,0                                 | 0,0                   | 0,0      |
| SFT                 | 2,1      | 41,0                                   | 37,0                                | 40,0                                 | 40,0                                | 0,8                   | 0,8      |
| SFT 2:1             | 28,0     | 13,0                                   | 9,0                                 | 13,0                                 | 4,0                                 | 0,0                   | 0,0      |

T – Fósforo Total; AC – Ácido Cítrico a 2% Rel-1:100; CNA - Citrato neutro de amônio; Ag – água

### 3.2.2 Caracterização do solo

O solo selecionado para este estudo foi coletado na Fazenda Experimental Lageado – Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu, localizada no município de Botucatu, São Paulo, Brasil (22°46'54" S 48°33'49" O). A coleta foi realizada na profundidade de 0-0,2 m, sendo classificado como LATOSSOLO VERMELHO distroférico, LVdf (EMBRAPA, 2006), cujas características químicas e físicas estão detalhadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 2 - Características químicas do solo avaliadas na camada de 0,0-0,20 m**

| Solo     | Ph<br>(CaCl <sub>2</sub> ) | M.O.<br>g/dm <sup>3</sup> | P <sub>resina</sub><br>mg/dm <sup>3</sup> | H+Al                               | K   | Ca | Mg | SB | CTC | V   |
|----------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|-----|----|----|----|-----|-----|
|          |                            |                           |                                           | mmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> |     |    |    |    |     | (%) |
| Argiloso | 4,4                        | 22                        | 4,0                                       | 43                                 | 0,9 | 18 | 7  | 26 | 69  | 37  |

**Tabela 3 - Características granulométricas do solo avaliadas na camada de 0,0-0,20 m**

| Solo     | Argila | Areia  | Silte  |
|----------|--------|--------|--------|
|          | (g/kg) | (g/kg) | (g/kg) |
| Argiloso | 438    | 352    | 210    |

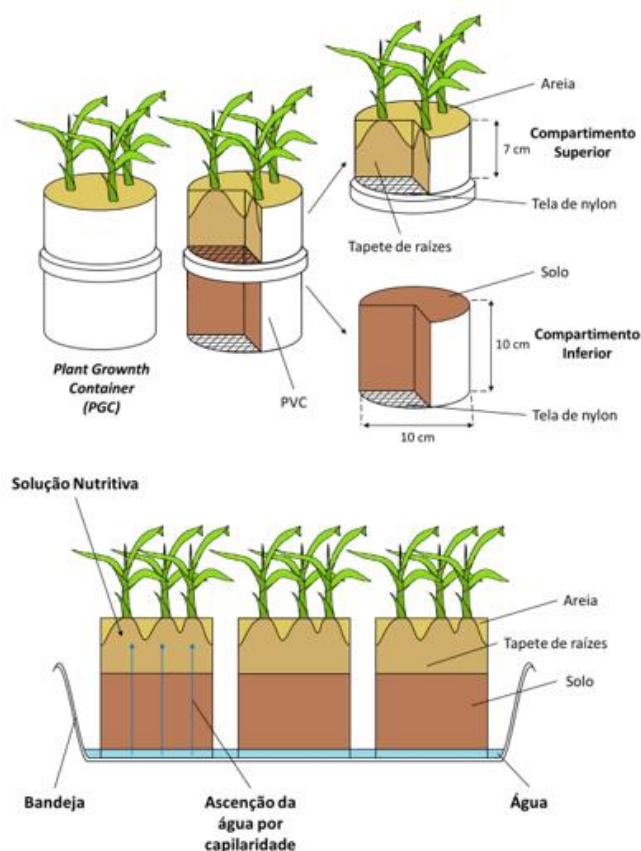
### 3.2.3 Instalação e condução do experimento

Com o objetivo de avaliar se os nanofertilizantes fosfatados podem melhorar a eficiência da fertilização com P em solos ácidos através de uma melhor mobilidade no solo, possibilitando atingir as raízes das plantas, foi desenvolvido um experimento em casa de vegetação no Departamento de Solos e Recursos Ambientais da Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu.

Para isso foram utilizados Plant Growth Containers (PGCs) contendo o solo a ser estudado. O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4 x 2, composto por 4 fertilizantes (ST, ST 2:1, HAP, HAP 2:1) aplicados no compartimento inferior na região central dos PGCs a profundidade de 5,0 cm, inseridos em 2 tipos de sistemas, com planta no sistema superior e sem planta. Para os tratamentos sem planta, os fertilizantes fosfatados foram adicionados a profundidade de 5,0 cm e após o solo atingir 100% de sua capacidade de retenção de água os mesmos foram completamente envoltos por plástico filme, com o objetivo de se fazer um sistema fechado, com ausência de movimentação de água.

O dispositivo desenvolvido para a formação do tapete de raízes e separação deste do solo consistiu em dois recipientes de cano de PVC com 10 cm de diâmetro, separados por uma tela de nylon. Foram cultivadas duas plantas de *Panicum maximum*, cultivar BRS Zuri em cada PGC. Um dispositivo semelhante já foi descrito e avaliado por Chen et al., (2001), e por isso foi adotada a mesma denominação: Plant Growth Containers (PGCs) (Figura 1).

**Figura 1 - Plant Growth Containers (PGCs). (A) Ilustração dos compartimentos superior e inferior, bem como o PGC completo com planta. (B) Demonstração dos PGCs em bandeja para ascensão de água por capilaridade**



O compartimento superior com 7 cm de altura e 10 cm de diâmetro foi preenchido com areia e abrigou o tapete de raízes formadas pelas plantas sobre duas telas de nylon (77 fios) que delimitaram os compartimentos, impedindo a transposição das raízes para o solo contido imediatamente abaixo, no compartimento inferior. O compartimento inferior foi de 10 cm de altura e 10 cm de diâmetro, e foi preenchido com uma amostra do solo já detalhado anteriormente e foi fechado com uma tela de tecido na extremidade inferior para permitir a ascensão da água por capilaridade.

A areia utilizada no compartimento superior foi lavada com água corrente para retirada de impurezas grosseiras e, em seguida, lavada com ácido clorídrico (HCl) na concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Após a esterilização a areia foi lavada com água deionizada para retirar os resíduos do ácido. Foi fornecido água deionizada no fundo das bandejas que alocaram os PGCs. A cada sete dias foi fornecida solução nutritiva de Hoagland com ausência de P diretamente no compartimento superior.

**Figura 2 - Etapas de instalação e condução do experimento. (A) Preparo do compartimento inferior contendo fertilizantes fosfatados. (B) Germinação do *Panicum maximum* cv. BRS Zuri em areia lavada. (C) Plantio das mudas no compartimento superior dos PGCs. (D) Condução do experimento. (E) Condução do experimento**



#### 3.2.4 Variáveis analisadas

O solo do compartimento inferior foi fatiado em camadas finas, nas profundidades de 0,0-0,5 cm, 0,5-1,0 cm, 1,0-1,5 cm, 1,5-2,0 cm, 2,0-2,5 cm e 2,5-3,0 cm (Figura 3) para obter amostras de TFSA que posteriormente foram usadas para as análises de interesse.

##### 3.2.4.1 Componentes de acidez do solo

A determinação do pH em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e da acidez total ( $\text{H}+\text{Al}$ ) foram realizadas segundo a metodologia descrita por Raij et al., (2001).

##### 3.2.4.2 Fósforo lábil

A extração do P foi realizada em resina trocadora de íons permitindo avaliar o P lábil, por dissolução gradativa de compostos fosfatados da fase sólida do solo através da transferência de íons ortofosfato para a resina de troca iônica (RAIJ et al., 2001).

### 3.2.4.3 Fósforo total

A digestão do solo foi realizada pelo método descrito por Brookes, Powlson e Jenkinson (1982), e a determinação dos teores de P total foi realizada segundo a metodologia proposta por Murphy e Riley (1962).

**Figura 3 - Fatiamento do solo em camadas de 0,5 cm para análises químicas de solo. (A) Amostra de 0,5 sendo retirada do PCG. (B) Amostra de solo coletada para análise química do solo**



Foto: Heitor Pontes Gestal Res - 2019

### 3.2.5 Forma de análise dos dados

Em todos os conjuntos de dados considerados, foi analisada a normalidade dos dados, utilizando-se o teste de Anderson-Darling e verificando-se a homocedasticidade dos dados com o teste da equação da variância (ou teste de Levenn's). Os dados foram submetidos à análise de variância, com níveis de significância de 0,05 de probabilidade de erro, pelo teste F. Quando significativas, as médias foram submetidas ao teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro utilizando-se o programa estatístico R e para a confecção dos gráficos será utilizado o *software* Sigmaplot.

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando os dados para os fertilizantes HAP e a HAP 2:1 (Figuras 4-A e 4-B) se constatou que não houve diferença significativa nos teores de P resina nas profundidades estudadas na presença e ausência de plantas no sistema. A HAP apresenta baixa solubilidade em água (Tabela 1), e como o experimento foi conduzido

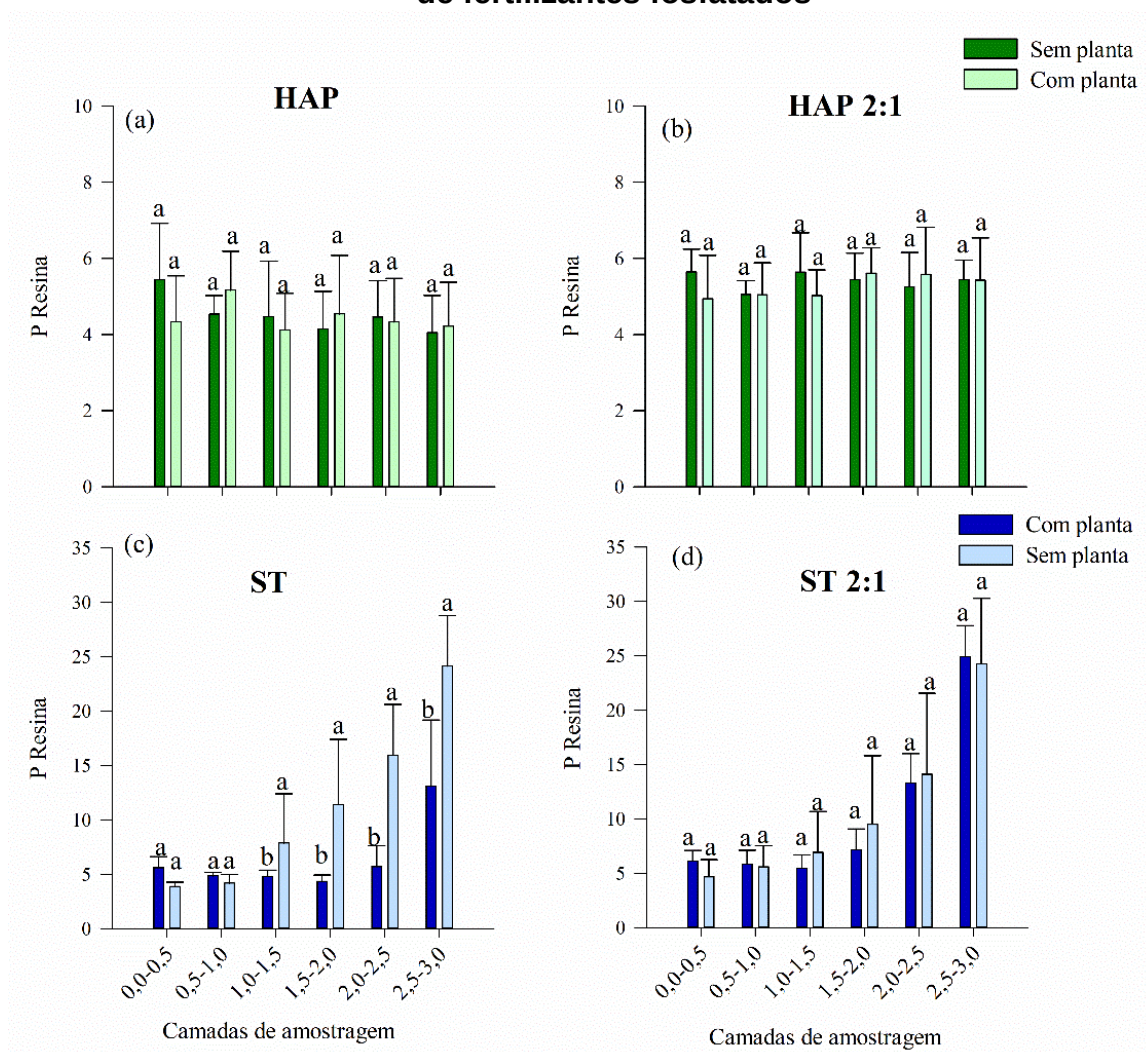
por apenas 45 dias, provavelmente não houve tempo suficiente para essa fonte se solubilizar no solo e ser identificada nas profundidades estudadas através das análises realizadas.

Diferentemente do SFT, em ambos os materiais a HAP se encontrava em escala nanométrica, visto que foi utilizada a HAP da Sigma Aldrich PA nos tratamentos constituídos pela aplicação de HAP + ureia em grânulos, e o mesmo material foi utilizado na síntese do compósito HAP 2:1. Portanto nesse cenário é possível comparar apenas o efeito da matriz de dispersão nos teores de P no solo, já que de acordo com Montalvo, McLaughlin e Degryse (2015), quando partículas nanométricas são adicionadas diretamente no solo, espera-se que ocorra uma aglomeração dessas partículas e sua eficiência seja comprometida.

Analisando os dados referentes ao comportamento do SFT no sistema com planta e no sistema sem planta (Figura 4-C) foi verificado que a partir da camada de 1,0-1,5 cm até a última camada avaliada (2,5-3,0 cm) foi observado maior concentração de P no sistema sem plantas, pois provavelmente as raízes contidas no compartimento superior absorveram esse P que ascendeu por capilaridade, já no sistema sem planta, não houve extração de P do sistema, explicando o aumento da concentração de nutriente conforme se aproxima da zona de aplicação do fertilizante.

Os dados referentes a comparação entre o SFT 2:1 no sistema com e sem planta (Figura 4-D) revelam que não houve diferença significativa entre os teores de P nas profundidades avaliadas. Tal efeito pode estar relacionado com a possibilidade das nanopartículas apresentarem maior mobilidade no solo, e dessa forma terem conseguindo chegar até as raízes presentes no compartimento superior, portanto houve uma extração de P, e conforme esse nutriente foi sendo extraído, o fertilizante localizado a 5,0 cm de profundidade foi fornecendo o mesmo para as camadas superiores.

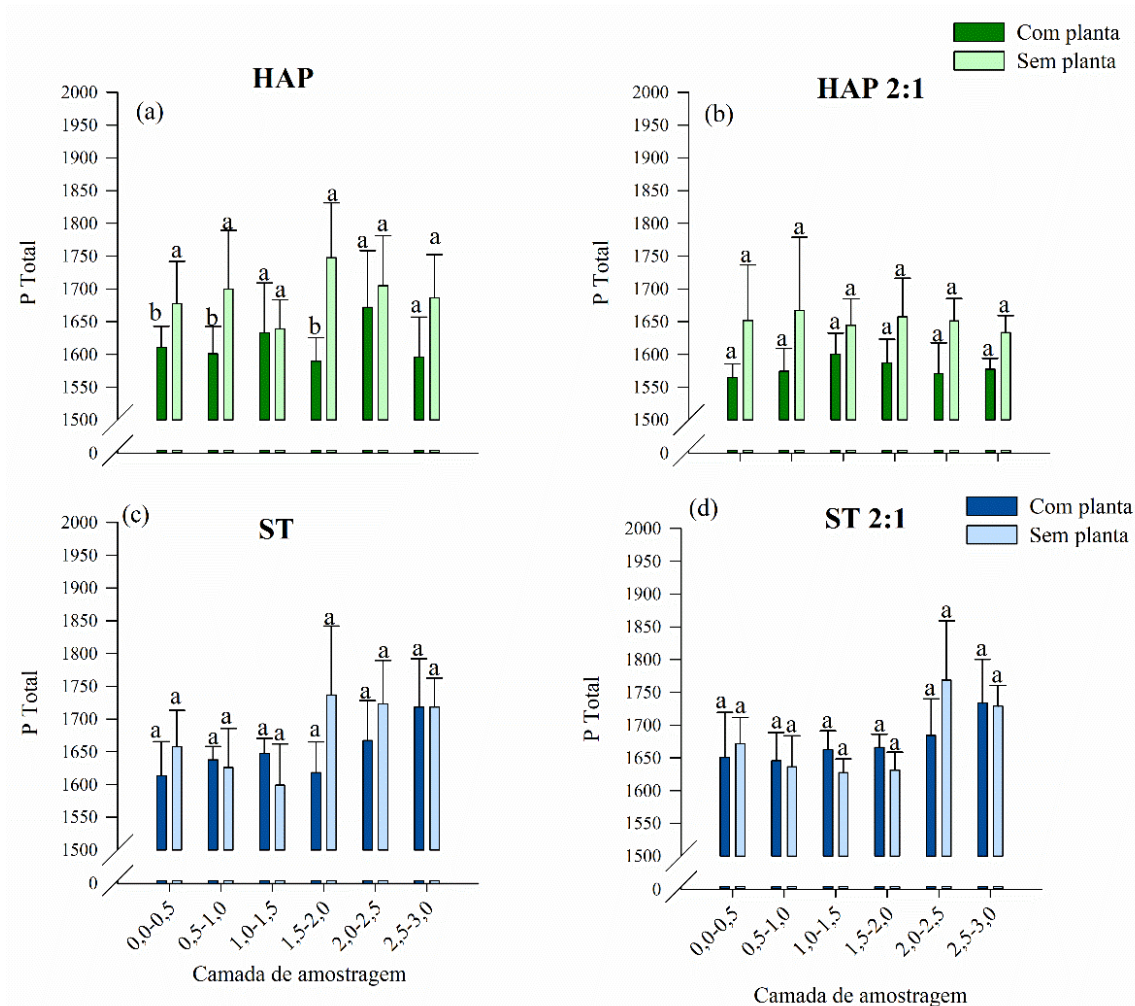
**Figura 4 - Teores de P resina (mg. kg<sup>-1</sup>) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados**



Os dados presentes na Figura 5 mostram os teores de fósforo total (P total) nas camadas amostradas em função da aplicação dos fertilizantes fosfatados. Apenas para a HAP (Figura 5-A) foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre a aplicação do fertilizante no PGC na presença e ausência de plantas, sendo que as diferenças foram observadas nas camadas próximas a rizosfera da cultura.

Os menores teores de P total no solo onde foram aplicados os tratamentos com planta podem ser explicados pela absorção desse elemento pelas raízes do *Panicum maximum* cv. BRS Zuri. Esse efeito da absorção de P do solo pode não ter sido observado nas parcelas tratadas com os fertilizantes SFT e SFT 2:1 devido a maior solubilidade dessa fonte, proporcionando rápida reposição desse elemento no solo, mascarando o consumo desse elemento pela cultura.

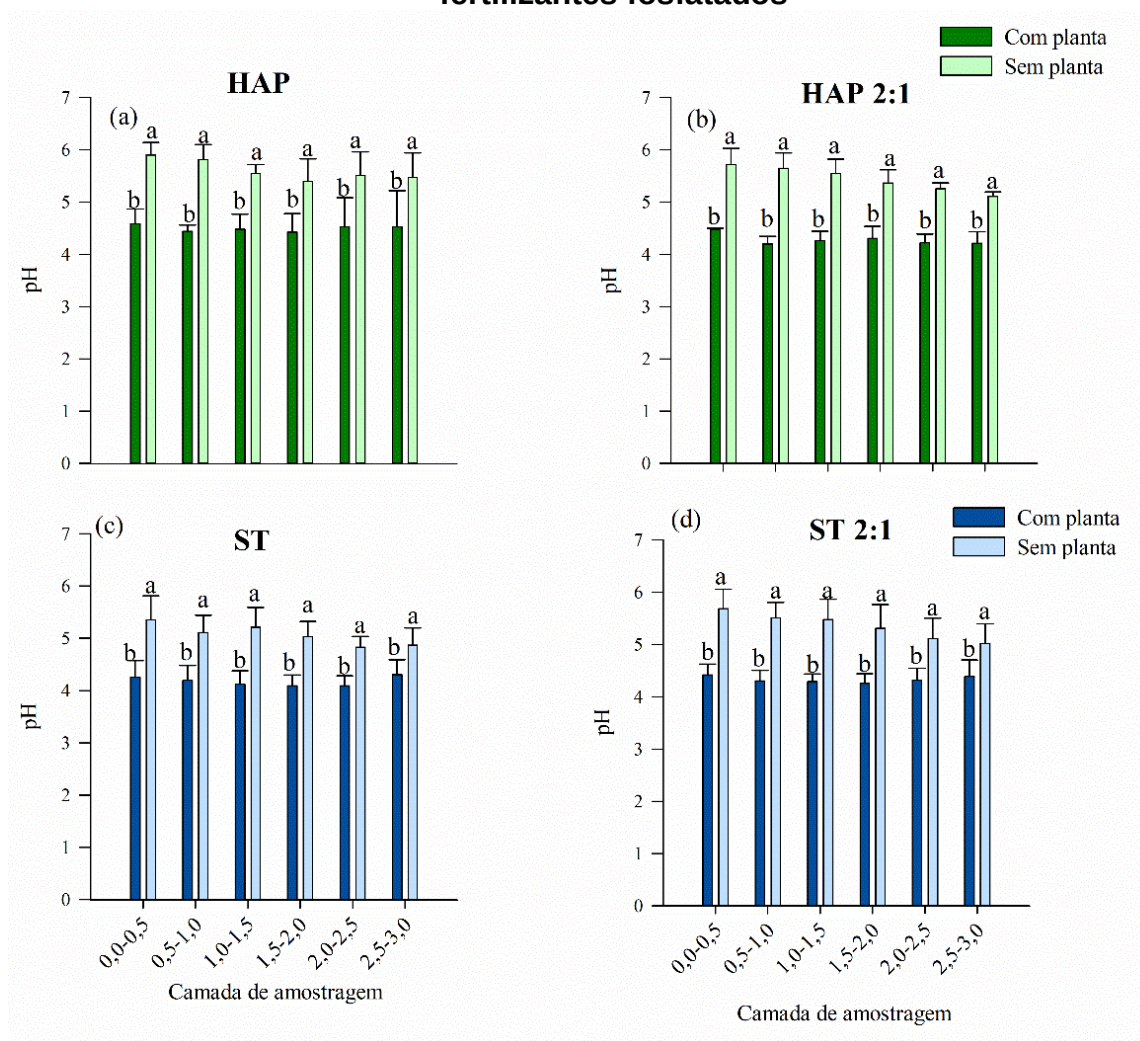
**Figura 5 - Teores de P total ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados**



Analisando os dados de pH e H+Al (Figuras 6 e 7) é possível verificar diferença significativa em todas as profundidades quando se faz a comparação entre o sistema com e sem planta. O sistema com planta apresentou menores valores de pH e maiores concentrações de H+Al em todas as profundidades estudadas. Esse efeito é resultante da liberação de íons  $\text{H}^+$  pelas raízes para o meio, visando equilíbrio iônico pela absorção de nutrientes da solução do solo. Para a manutenção do equilíbrio eletroquímico com o meio e constância do pH intracelular, no momento em que a planta absorve o  $\text{NH}_4^+$  a mesma aumenta a extrusão de prótons  $\text{H}^+$  pelas raízes (HINSINGER et al., 2003; TAIZ e ZEIGER, 2009), o que resulta em maiores valores de H+Al e menores valores de pH no solo.

A alteração de pH no solo pode ser influenciada pela aplicação de fertilizantes de forma geral, mas em especial pelos fertilizantes nitrogenados, como os amoniacais ( $\text{N-NH}_4^+$ ) e os nítricos ( $\text{N-NO}_3^-$ ) (SOUZA et al., 2010). De acordo com Marschner & Römheld (1983), a absorção de  $\text{N-NH}_4^+$  promove o efluxo de  $\text{H}^+$ , e a absorção de  $\text{N-NO}_3^-$ , de  $\text{HCO}_3^-$ .

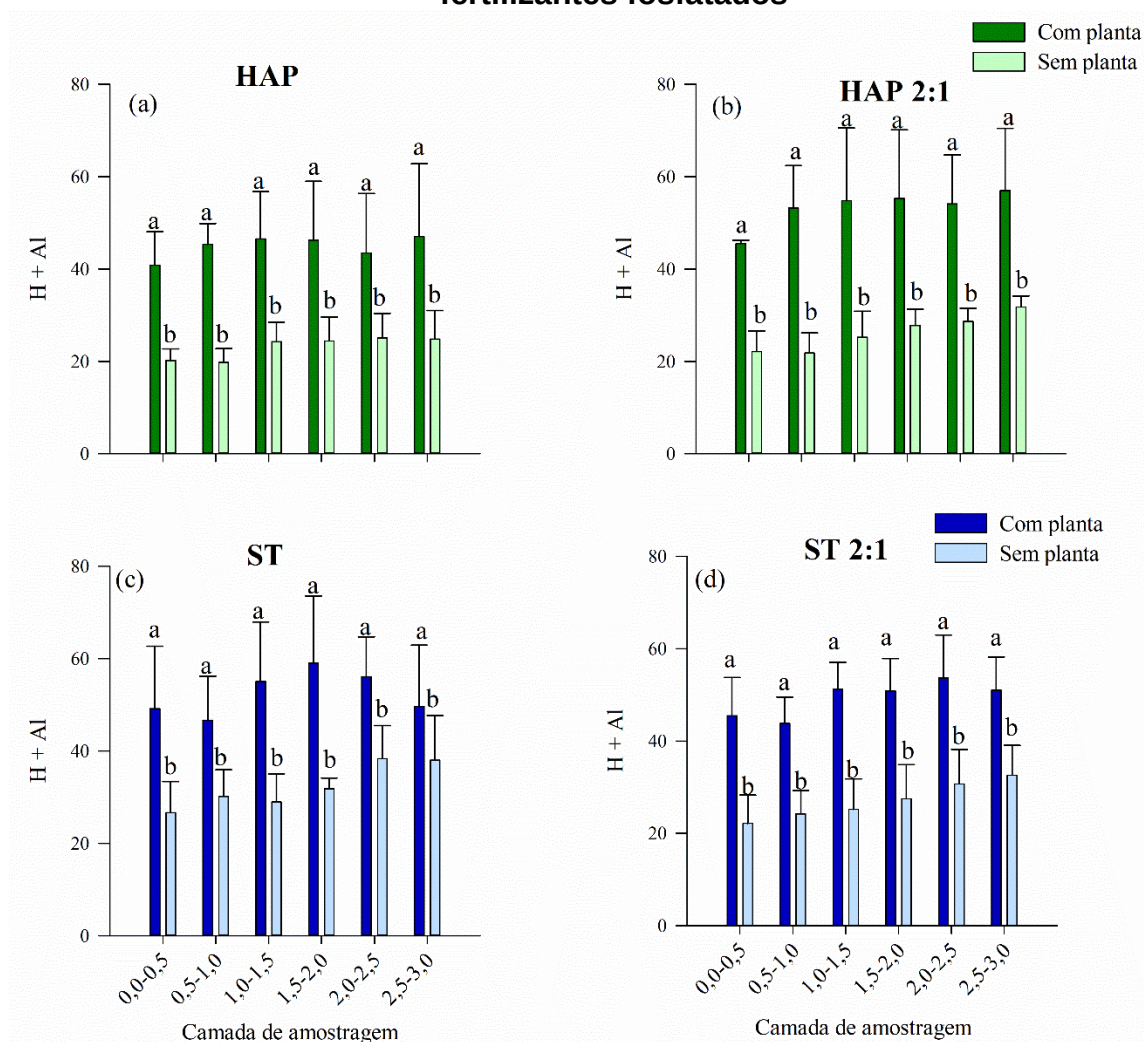
**Figura 6 - PH ( $\text{CaCl}_2$ ) em diferentes profundidades de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados**



Em todos os tratamentos houve adição de ureia, seja na matriz de dispersão dos fosfatos nanométricos ou como granulo convencional para balancear as doses de nitrogênio nos tratamentos com HAP e SFT. O nitrogênio presente na ureia está na forma amídica, cuja formula química é  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Quando a ureia é aplicada ao solo ela é hidrolisada por ação da enzima urease, formando  $\text{NH}_4^+$  (amônio) (ROCHETTE

et al., 2009). O  $\text{NH}_4^+$  além de poder ser absorvido pelas plantas pode ser convertido a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou ainda ser perdido para a atmosfera na forma de  $\text{NH}_3$  (amônia) (VIEIRA, 2017). Por essa razão, visando manter o N na forma amoniacal foi adicionado amido a mistura no momento da síntese dos nanocompósitos. Dessa forma acredita-se que o elevado teor de  $\text{NH}_4^+$  tenha estimulado o efluxo de prótons  $\text{H}^+$  pelas raízes, resultando em maior concentração de  $\text{H}^+/\text{Al}$  e menores valores de pH.

**Figura 7 - Acidez potencial ( $\text{H} + \text{Al}$ ) em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de fertilizantes fosfatados**



Analisando os valores de H+Al no sistema com planta (Figura 8-A) e sem planta (Figura 8-B) junto aos valores de pH (Figuras 8-C e 8-D) fica claro que as mudanças observadas anteriormente (Figuras 6 e 7) são devido ao sistema em que o solo se encontrava (com ou sem plantas), e não a fonte fosfatada utilizada; reforçando, portanto, que a alteração nesses parâmetros foi devido a extrusão de prótons  $H^+$  pelas raízes da forrageira.

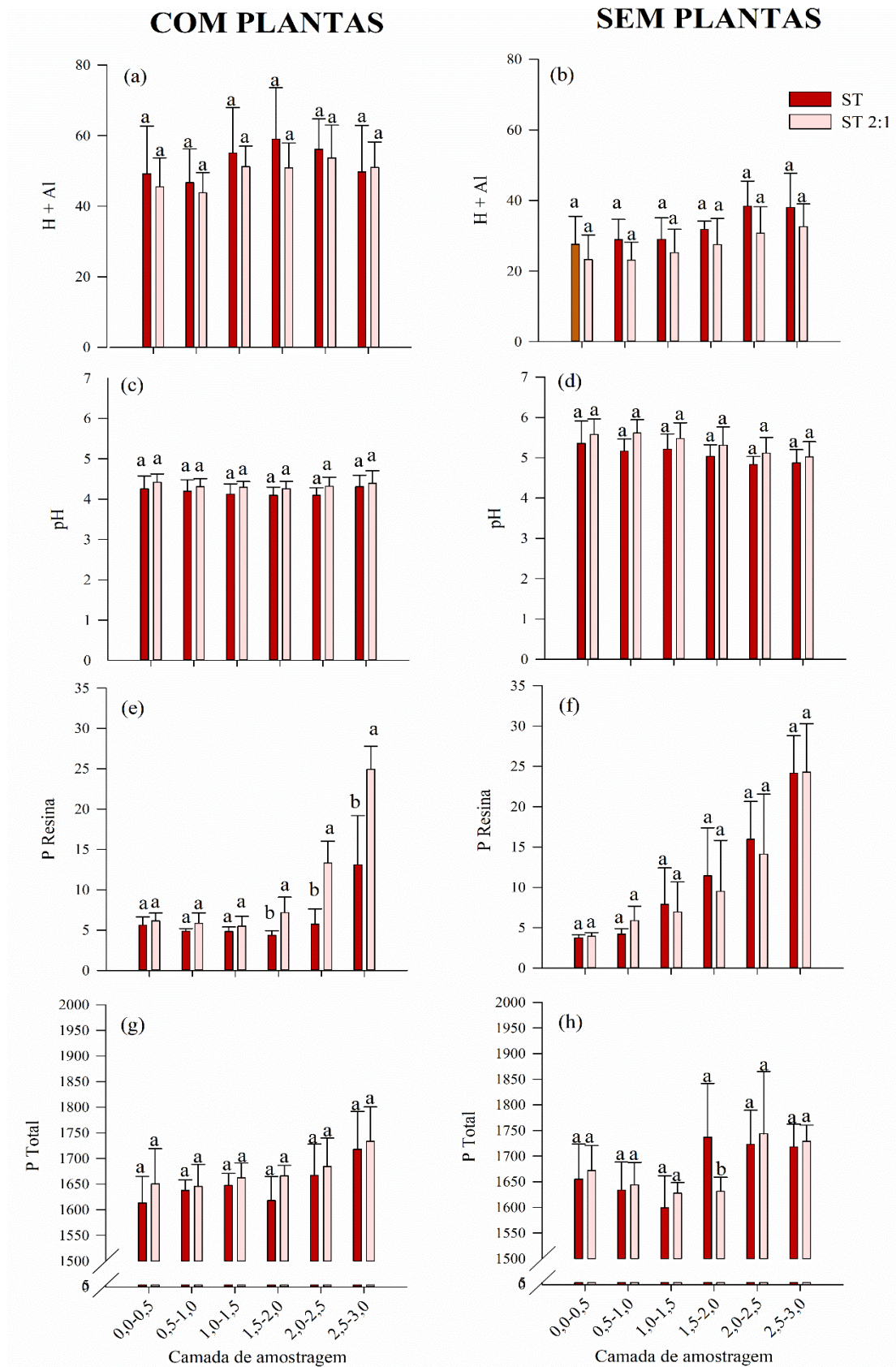
Quando se observa os dados dos teores de P resina comparando a aplicação de SFT versus SFT 2:1 na ausência de planta (Figura 8-F) não é constatada nenhuma diferença significativa. Esse fato revela que partículas fosfatadas de tamanho convencional e nanométricas apresentam comportamentos semelhantes na ausência de movimento de água no solo, ou seja, tais partículas apresentam o mesmo potencial de movimentação através de um gradiente de concentração (difusão) (conforme já demonstrado no capítulo 1).

A hipótese de nanopartículas se movimentarem no solo através de fluxo de massa ganha força ao realizar uma comparação dos teores de P no solo quando aplicado SFT e SFT 2:1, ambos no sistema com planta (Figura 8-E), já que nas camadas mais próximas a aplicação do fertilizante (1,5-2,0, 2,0-2,5, 2,5-3,0 cm) foi possível notar que o SFT 2:1 apresentou desempenho superior, com valores de P, em média, duas vezes maior em relação ao convencional.

Além da possibilidade de caminhamento das partículas de P através dos poros do solo pelo movimento de água, também é importante discutir a reação do nitrogênio presente na matriz, que aliada a liberação controlada dos nutrientes pode ter tido papel fundamental nos maiores teores de P resina no solo assim como demonstrado por Giroto et al (2017). Nesse trabalho os autores mostram que após 42 dias de incubação dos fertilizantes fosfatados, os teores de P resina reduziram drasticamente nos tratamentos onde as fontes não estavam dispersas na matriz, revelando que houve forte adsorção do fosfato, devido à alta carga de óxidos e hidróxidos de Fe e Al dos oxísolos (MOTTA et al., 2002).

Portanto esse trabalho serve como subsídio para novas pesquisas visando compreender o conceito de que partículas de tamanho nanométrico podem potencialmente se mover no solo e alcançar as raízes da planta através de fluxo de massa, provocado pelo movimento de água do solo criado pela transpiração das plantas (MONTALVO, MCLAUGHLIN e DEGRYSE, 2015).

**Figura 8 - Acidez potencial (H+Al), pH, P resina e P total em diferentes camadas de amostragem de solo na presença e ausência de plantas no sistema em resposta a aplicação de SFT e SFT 2:1**



### 3.4 Conclusão

A dispersão de nanopartículas de SFT na matriz proporcionou uma maior disponibilidade de P no solo em relação ao SFT convencional. Os resultados também indicam que pode ter havido maior mobilidade desse nutriente no solo, atingindo camadas mais distantes da aplicação do grânulo de fertilizante.

A presença de plantas no solo aumentou a acidez potencial do solo ( $H^+Al$ ) devido a extrusão de prótons  $H^+$  pelas raízes, havendo como consequência uma redução nos valores de pH.

## REFERÊNCIAS

- BARBER, Stanley A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. John Wiley & Sons, 1995.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Secretaria de Defesa Agropecuária**. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 220p, 2014.
- BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S.; JENKINSON, D. S. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. **Soil biology and biochemistry**, v. 14, n. 4, p. 319-329, 1982.
- BORM, P., F.C. KLAESSIG, T.D. LANDRY, B. MOUDGIL, J. PAULUHN, K. THOMAS, R. TROTTIER, S. WOOD. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, Part V: Role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. **Toxicological Science**. v. 90, p. 23-32, 2006.
- CHEN, C. R.; CONDRON, L. M.; DAVIS, M. R.; SHERLOCK, R. R. Phosphorus dynamics in the rhizosphere of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and radiata pine (*Pinus radiata* D. Don.). **Soil and Biochemistry**, v.34, p.487-499, 2002.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G.; FOSCHINI, M., RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- HINSINGER, P.; PLASSARD, C.; TANG, C.; JAILLARD, B. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. **Plant and soil**, v. 248, n. 1, p. 43-59, 2003.
- MARSCHNER, H.; RÖMHELD, V. In vivo measurement of root-induced pH changes at the soil-root interface: effect of plant species and nitrogen source. **Zeitschrift für Pflanzenphysiologie**, v. 111, n. 3, p. 241-251, 1983.
- MONTALVO, D.; MCLAUGHLIN, M. J.; DEGRYSE, F. Efficacy of hydroxy apatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, v. 79, n. 2, p. 551-558, 2015.
- MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; SIQUEIRA, J. O.; VAN RAIJ, B. FURTINI NETO, A. E.; LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 349-359, 2002.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

ROCHETTE, P.; MACDONALD, J. D.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; GASSER, M. O.; BERTRAND, N. Banding of urea increased ammonia volatilization in a dry acidic soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, n. 4, p. 1383-1390, 2009.

ROSEMARIN, A.; BRUIJNE, I.; CALDWELL, I. **The Next Inconvenient Truth – Peak Phosphorus**. The Broker, Stocolmo, v. 3, n. 15, p. 6-9, 2009.

SASSON, Y., G. LEVY-RUSO, O. TOLEDANO, I. ISHAAYA. Nanosuspensions: Emerging novel agrochemical formulations. In: I. Ishaaya et al., editors, Insecticides design using advanced technologies. **Springer**, Berlin. p. 1–39, 2007.

SHEN, J., YUAN, L., ZHANG, J., LI, H., BAI, Z., CHEN, X., ZHANG, F. (2011). Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, v. 156, n. 3, p. 997-1005, 2011.

SCHRÖDER, J. J.; SMIT, A. L.; CORDELL, D.; ROSEMARIN, A. Improved phosphorus use efficiency in agriculture: a key requirement for its sustainable use. **Chemosphere**, v.84, p.822-831, 2011.

SOUZA, L. H.; NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V, V. H.; VILLANI, E. M. D. A. Efeito do pH do solo rizosférico e não rizosférico de plantas de soja inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum* na absorção de boro, cobre, ferro, manganês e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 5, p. 1641-1652, 2010.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. Fisiologia vegetal. In: **Fisiologia vegetal**. 2009. p. 848-848.

VAN RAIJ, B. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. IAC, 2001.

VIEIRA, Rosana Faria. Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas. **Embrapa Meio Ambiente-Livro científico (ALICE)**, 2017.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dispersão de fontes fosfatadas em escala nanométrica se mostrou uma estratégia eficaz em manter as partículas em nano escala, evitando a aglomeração e aumentando a eficiência dos materiais. Esses resultados ficam claros quando observamos o papel duplo que a matriz desempenhou nos nanocompósitos, sendo que houve um aumento da liberação da HAP (baixa solubilidade), e um controle da liberação do SFT (alta solubilidade).

A dispersão também se mostrou eficiente para melhorar a disponibilidade de P no solo bem como garantir melhor eficiência de uso desse elemento pelas plantas. Foi observado que na região de aplicação dos fertilizantes nanocompósitos houve um aumento do pH do solo na vizinhança do grânulo, o que resultou em maior disponibilidade de P para os nanocompósitos HAP 1:1 e SFT 2:1.

Avaliando o comportamento desses fertilizantes no solo, na presença do *Panicum maximum* cv. BRS 'Zuri', foi observado que o fertilizante SFT 2:1 apresentou maiores teores de P disponível no solo em zonas mais distantes da aplicação do grânulo, revelando o efeito benéfico da dispersão dessa fonte na matriz de ureia:amido, além de dar suporte para a hipótese de que nanopartículas podem caminhar no solo através do movimento da água (fluxo de massa).

Na nutrição do *Panicum maximum* cv. BRS 'Zuri' ficou claro que o SFT e seus compósitos proporcionaram maior perfilhamento e crescimento do capim em relação aos demais materiais. Além disso, o SFT 2:1 aumentou o perfilhamento do capim, sugerindo melhor aproveitamento do P pela cultura.

## REFERÊNCIAS

- BIELESKI, R. L. Phosphate pools, phosphate transport, and phosphate availability. **Annual review of plant physiology**, v. 24, n. 1, p. 225-252, 1973.
- BIELESKI, R. L.; FERGUSON, I. B. Physiology and metabolism of phosphate and its compounds. In: **Inorganic plant nutrition**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 422-449, 1983.
- BOLAN, N. S.; WHITE, R. E.; HEDLEY, M. J. A review of the use of phosphate rocks as fertilizers for direct application in Australia and New Zealand. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 30, n. 2, p. 297-313, 1990.
- BORM, P.; KLAESSIG, F. C.; LANDRY, T. D.; MOUDGIL, B.; PAULUHN, J.; THOMAS, K.; WOOD, S. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part V: role of dissolution in biological fate and effects of nanoscale particles. **Toxicological Sciences**, v. 90, n. 1, p. 23-32, 2006.
- CAIONE, G.; LANGE, A.; BENETT, C. G. S.; FERNANDES, F. M. Fontes de fósforo para adubação de cana-de-açúcar forrageira no cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 1, p. 66-73, 2011.
- CORRÊA, R.M.; NASCIMENTO, C.W.A; SOUZA, S.K.D.S.; FREIRE, F.J.; SILVA, G.B.D. Gafsa rock phosphate and triple superphosphate for dry matter production and P uptake by corn. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 2, p. 159-164, 2005.
- CROSS, A.F.; SCHLESINGER, W.H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v.64, p.197-214, 1995.
- DECHERT, G.; VELDKAMP, E.; BRUMME, R. Are partial nutrient balances suitable to evaluate nutrient sustainability of land use systems? Results from a case study in Central Sulawesi, Indonesia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.72, p.201-212, 2005.
- DEROSA, M. C.; MONREAL, C.; SCHNITZER, M.; WALSH, R.; SULTAN, Y. Nanotechnology in fertilizers. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 91-91, 2010.
- EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas, princípios e perspectivas**. 2ª. Edição. Londrina, Editora Planta. 403p, 2006.
- FABRES, A. S.; NOVAIS, R. F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F; CORDEIRO, A.T. Níveis críticos de diferentes frações de fósforo em plantas de alface cultivadas em diferentes solos. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 11, n. 1, p. 51-57, 1987.
- FAN, F.; DING, G.; WEN, X. Proteomic analyses provide new insights into the responses of *Pinus massoniana* seedlings to phosphorus deficiency. **Proteomics**, v. 16, n. 3, p. 504-515, 2016.

FARAJZADEH MEMARI TABRIZI, E.; YARNIA, M., KHORSHIDI, M. B., AHMADZADEH, V. Effects of micronutrients and their application method on yield, crop growth rate (CGR) and net assimilation rate (NAR) of corn cv. Jeta.

**International journal of food, agriculture and environment (Print)**, v. 7, n. 2, p. 611-615, 2009.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, v.40, n.4, p.369-379, 2016.

FRANZINI, V. I.; MURAOKA, T.; CORASPE-LEÓN, H. M.; MENDES, F. L. Eficiência de fosfato natural reativo aplicado em misturas com superfosfato triplo em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 9, p. 1092-1099, 2009.

FURTINI NETO, A. E. VALE, F. R.; RESENDE, A. V.; GUILHERME, L. R. G.; GUEDES, G. A. A. **Fertilidade do solo**. Lavras: UFLA/ FAEPE, 261 p, 2001.

GERVY, Roger. Les Phosphate et l' Agriculture. **Phosphates and Agriculture** Dunod, Paris. France, pp: 298, 1970.

GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G.; FOSCHINI, M., RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.

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

GOGOS, A.; KNAUER, K.; BUCHELI, T. D. Nanomaterials in plant protection and fertilization: current state, foreseen applications, and research priorities. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9781-9792, 2012.

GUIMARÃES, G. G. F.; KLAIC, R.; GIROTO, A. S.; MAJARON, V. F.; AVANSI Jr, W.; FARINAS, C. S.; RIBEIRO, C. Smart fertilization based on sulfur–phosphate composites: synergy among materials in a structure with multiple fertilization roles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 9, p. 12187-12196, 2018.

GUTIERREZ, F.J.; MUSSONS, M.L.; GATON, P.; ROJO R. Nanotechnology and Food Industry. **Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry, In Tech, Croatia** Book Chapter, 2011.

HANSEN, J. C.; CADE-MENUN, B. J.; STRAWN, D. G. Phosphorus speciation in manure amended alkaline soils. **Journal of environmental quality**, v. 33, n. 4, p. 1521-1527, 2004.

HARRISON, A. F. **Soil organic phosphorus: a review of world literature**. Common wealth Agricultural Bureaux International, 1987.

HERNÁNDEZ, I.; MUNNÉ-BOSCH, S. Linking phosphorus availability with photo-oxidative stress in plants. **Journal of experimental botany**, v. 66, n. 10, p. 2889-2900, 2015.

HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. **Plant and soil**, v. 237, n. 2, p. 173-195, 2001.

HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Eficiência agronômica dos fosfatos naturais. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafos, 2004. p. 665-688.

JIANG, T.; T., HAN, N., ZHAO, B., XIE, Y., WANG, S.. Enhanced dissolution rate and oral bioavailability of simvastatin nanocrystal prepared by sonoprecipitation. **Drug development and industrial pharmacy**, v. 38, n. 10, p. 1230-1239, 2012.

KHODAKOVSKAYA, M.; DERVISHI, E.; MAHMOOD, M.; XU, Y.; LI, Z.; WATANABE, F.; BIRIS, A. S. Carbon nanotubes are able to penetrate plant seed coat and dramatically affect seed germination and plant growth. **ACS nano**, v. 3, n. 10, p. 3221-3227, 2009.

KLAIC, R.; PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C.; ZANGIROLAMI, T. C.; FARINAS, C. S. A novel combined mechanical-biological approach to improve rock phosphate solubilization. **International Journal of Mineral Processing**, v.161, p. 50-58, 2017.

KORNDÖRFER, G. H.; LARA-CABEZAS, W. A.; HOROWITZ, N. Eficiência agronômica de fosfatos naturais reativos na cultura do milho. **Scientia agrícola**, v. 56, n. 2, p. 391-396, 1999.

LIN, Daohui; XING, Baoshan. Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 15, p. 5580-5585, 2008.

LOPES, A.S. (Tradução e Adaptação). **Manual internacional de fertilidade do solo**, 2a edição revisada e ampliada. Piracicaba: POTAFOS, 177p, 1998.

LOPES, S. S.; SILVA, C. A. P.; BASTOS, A. R. R. Reservas de fosfatos e produção de fertilizantes fosfatados no Brasil e no mundo. In: YAMADA, T.; ADDALLA, S. R. S. SIMPÓSIO SOBRE FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1., 2004, Piracicaba. **Anais...**Piracicaba: POTAFOS, p. 13-34, 2004.

MACEDO, M. C. M. Adubação fosfatada em pastagens cultivadas com ênfase na Região do cerrado. In: YAMADA, T.; ABDALA, S. R. S. (Ed.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, p. 359-400, 2004.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Ceres, 215p, 1980.

MALAVOLTA, E. **Manual de Química Agrícola: adubos e adubação**. 3. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda., 596p. 1981.

MARSCHENER, H. Mineral nutrition of higher plants. 3 ed. London: Academic Press, 643 p, 2012.

MONTALVO, D.; MCLAUGHLIN, M. J.; DEGRYSE, F. Efficacy of hydroxy apatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, v. 79, n. 2, p. 551-558, 2015.

MOURA, E. G.; SERPA, S. S.; SANTOS, J. G. D.; COSTA SOBRINHO, J. R. S.; AGUIAR, A. C. F. Nutrient use efficiency in alley cropping systems in the Amazonian periphery. **Plant and Soil**, v.35, p.363–371, 2010.

NEGASSA, W.; DULTZ, S.; SCHLICHTING, A.; LEINWEBER, P. Influence of specific organic compounds on phosphorus sorption and distribution in a tropical soil. **Soil Science**, v. 173, n. 9, p. 587-601, 2008.

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

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. & NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.276-374, 2007.

NZIGUHEBA, G. & BÜNEMANN, E.K. Organic phosphorus dynamics in tropical agroecosystems. In: TURNER, B.L.; FROSSARD, E. & BALDWIN, D.S., eds. **Organic phosphorus in the environmental**. Wallingford, CAB International, p.243-268, 2005.

OELKERS, E. H.; VALSAMI-JONES, E. Phosphate mineral reactivity and global sustainability. **Elements**, v. 4, n. 2, p. 83-87, 2008.

PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J. Phosphate adsorption on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). **Nature**, v.264, p.740-742, 1976.

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

PIERZYNSKI, G. M.; MCDOWELL, R. W. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. **Phosphorus: agriculture and the environment**, p. 53-86, 2005.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Characterization of Single Superphosphate Powders—a study of Milling Effects on Solubilization Kinetics. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 98-105, 2016.

POWERS, K.W.; BROWN, S. C.; KRISHNA, V. B.; WASDO, S. C.; MOUDGIL, B. M., ROBERTS, S. M. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. Part VI. Characterization of nanoscale particles for toxicological evaluation. **Toxicological Sciences**, v. 90, n. 2, p. 296-303, 2006.

PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M. Efeito da escória de siderurgia e calcário na disponibilidade de fósforo de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 36, n. 9, p. 1199-1204, set. 2001.

PROCHNOW, L.I. Fertilizantes fosfatados: Algumas crenças e alguns fatos científicos. Disponível em: <<http://www.manah.com.br/informativos.asp?idl=12>>. Acesso em 13 de abril de 2020.

PROCHNOW, L.I.; ALCARDE, J.C.; CHIEN, S.H. Eficiência agronômica dos fosfatos totalmente acidulados. In: SIMPÓSIO FÓSFORO NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 2003, São Pedro. **Anais...** São Pedro: Potafos; ANDA, 726p, 2003.

QURESHI, A.; SINGH, D. K.; DWIVEDI, S. Nano-fertilizers: a novel way for enhancing nutrient use efficiency and crop productivity. **Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci**, v. 7, n. 2, p. 3325-3335, 2018.

RHEINHEIMER, D. S; ANGHINONI, I. Accumulation of soil organic phosphorus by soil tillage and cropping systems in subtropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.34, n.15/16, p.2339-2354, 2002.

RICHARDSON, A. E.; PANKHURST, C. E.; DOUBE, B. M.; GUPTA, V.; GRACE, P. R. Soil microorganisms and phosphorus availability. **The Soil Biota**, p.50-62, 1994.

SASSON, Y.; LEVY-RUSO, G.; TOLEDANO, O., ISHAAYA, I. Nanosuspensions: emerging novel agrochemical formulations. In: **Insecticides design using advanced technologies**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-39, 2007.

SHEN, J., YUAN, L., ZHANG, J., LI, H., BAI, Z., CHEN, X., ZHANG, F. (2011). Phosphorus dynamics: from soil to plant. **Plant physiology**, v. 156, n. 3, p. 997-1005, 2011.

SIX, J.; FELLER, C.; DENNEF, K.; GOLE, S. M.; MORAES, J. C.; ALBRECHT, A. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils: effects of no-tillage. **Agronomie**, v.22, n.755-775, 2002.

SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. **Adubação fosfatada em solos da região do cerrado. Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 102, 2003. 16 p. Encarte técnico.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 5ª edição. Porto alegre: Artmed, 2013.

TURNER, B. L.; RICHARDSON, A. E.; MULLANEY, E. J. (Ed.). **Inositol phosphates: linking agriculture and the environment**. CABI, 2007.

WALKER, T.; SYERS, J. The fate of phosphorus during pedogenesis. **Geoderma**, v.15, p.1-19, 1976.

WERNER, J.C.; HAGG, H.P. Estudos sobre a nutrição animal de alguns capins tropicais. **Boletim Industrial Animal**, Nova Odessa, v. 1, n. 29, p. 191-245, 1972.