

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KARLA DE FRIAS FREITAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUITOSANA INCORPORADA
COM O FERTILIZANTE KH_2PO_4 COMO POTENCIAL APLICAÇÃO NA
LIBERAÇÃO MODIFICADA DOS NUTRIENTES NPK**

Ilha Solteira

2020

KARLA DE FRIAS FREITAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUITOSANA INCORPORADA
COM O FERTILIZANTE KH_2PO_4 COMO POTENCIAL APLICAÇÃO NA
LIBERAÇÃO MODIFICADA DOS NUTRIENTES NPK**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Especialidade: Física da Matéria Condensada

Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge
Orientador

Prof. Dr. Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira
Filho
Coorientador

Ilha Solteira

2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F866p Freitas, Karla de Frias.
Preparação e caracterização de quitosana incorporada com o fertilizante KH_2PO_4 como potencial aplicação na liberação modificada dos nutrientes NPK /
Karla de Frias Freitas. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
72 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2020

Orientador: Luiz Francisco Malmonge
Coorientador: Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira
Inclui bibliografia

1. Fertilizantes. 2. Liberação modificada. 3. Biopolímero. 4. Quitosana.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Divisão Técnica de Bibliotecas e Documentação
C331.9 - 9996

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

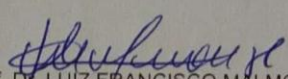
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparação e caracterização de Quitosana incorporadas com o fertilizante KH_2PO_4 visando liberação modificada dos nutrientes NPK

AUTORA: KARLA DE FRIAS FREITAS

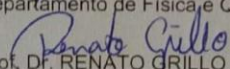
ORIENTADOR: LUIZ FRANCISCO MALMONGE

COORDENADOR: MARCELO CARVALHO MINHOTO TEIXEIRA FILHO

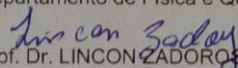
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP


Prof. Dr. RENATO GRILLO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP


Prof. Dr. LINCON ZADOROSNY

Departamento de Física / Centro universitário de Santa Fé do Sul - UNIFUNEC

Ilha Solteira, 21 de fevereiro de 2020

DEDICATÓRIA

Em meio a tantos nomes que merecem ser dedicados, dedico este trabalho para todos os entes queridos que moram em meu coração e que tenham amenizado, às suas particulares maneiras, as dificuldades que passei durante o caminho desta fase. E gostaria de fazer isso em nome dela, Maria Rosa (carinhosamente chamada por tia Branca), que esteve sempre me esperando com seu abraço caloroso e amoroso, disponível sempre que precisei, e em meus momentos mais difíceis, se fez presente, mesmo de longe, me acalmando, auxiliando e ajudando sabiamente com suas doces palavras e orações, mas sobretudo, com sua elevada energia, aumentando minha vibração. Tia, sua vida é uma dádiva, você é abençoada, além de ser um anjo em forma humana. Gratidão a você, por tanto que me ensinou e fez por mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela dádiva desta vida e por tantas bênçãos que destina a mim, diariamente.

Agradeço à minha família amada, em especial aos meus pais Rose e João e ao meu irmão, Kaique, pelo amor incondicional que me dedicam, por sempre estarem ao meu lado e por toda paciência e compreensão.

Ao meu namorado, Vinícius, por todo amor, paciência, motivação e por nunca me deixar desistir, mas sobretudo, por acreditar tanto em mim.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, por todo o ensinamento, dedicação, ajuda, e paciência durante estes anos de mestrado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira Filho, por me guiar durante a execução deste trabalho. Um agradecimento também ao Departamento de Fitossanidade e Engenharia Rural e dos Solos (DEFERS), campus II da Unesp de Ilha Solteira/SP, por permitir algumas análises. E um agradecimento especial para o técnico do laboratório de nutrição de plantas, Marcelo Rinaldi, por toda a ajuda, todo carinho e amizade, durante esses anos de trabalho.

Ao Grupo de Polímeros por permitir que essa pesquisa fosse realizada e a todos os professores do grupo que me auxiliaram.

A todos os professores do Departamento de Física e Química que puderam me ajudar em algum momento dessa jornada, em especial a Prof^a Márcia por todo ensinamento, carinho e inspiração.

A todos os meus amigos, mas em especial a: Diego, Tiago, Mariana, Sara e Camila por todo o apoio, paciência e carinho, e a todos os meus colegas de laboratório, que estiveram comigo durante todo o tempo de pesquisa e além, me ajudando e com os quais pude contar e me distrair, em especial: Mayk, Josi, Vilches, Vitor, Gabriel, Pamela e Carla.

Por fim, um agradecimento à agência de fomento CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

Os fertilizantes de liberação modificada têm conquistado âmbitos cada vez maiores nas pesquisas e em utilizações agrícolas devido a suas principais características de menores perdas de nutrientes e por seu menor custo, que envolve menos aplicações no campo e menores quantidades de fertilizantes utilizados, comparado aos fertilizantes convencionais. Este trabalho teve como objetivo elaborar fertilizantes com possível comportamento de liberação modificada, através da incorporação do fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) no polímero quitosana, contribuindo, dessa forma, com as três fontes de nutrientes primários essenciais requeridos pelas plantas: nitrogênio, fósforo e potássio, por apenas dois recursos. Foram elaboradas duas amostras diferentes para posterior comparação, análise e aplicação. Os métodos utilizados no preparo das amostras foram: gotejamento em solução básica coagulante e casting. Foram feitas soluções de 8% de quitosana (m/v) dissolvidas em soluções de 5% de ácido acético, e subsequentemente foi adicionado o KH_2PO_4 (em diferentes concentrações para análise e para aplicação agrícola, foi usada a concentração de 60% (m/m) em relação à massa de quitosana). Foram feitas Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica das amostras, Energia dispersiva de raios-X (EDX) para constatação dos elementos contidos nas amostras, o estudo da liberação dos nutrientes em solução aquosa (em pHs 5,4 e 6,7) e por fim, as amostras foram aplicadas em mudas de alface para efeito comparativo e de eficiência do material. Os resultados dos espectros de EDX apontaram que nas amostras feitas por casting, houve a incorporação do KH_2PO_4 no polímero, ao passo que nas amostras feitas por gotejamento foi acusado quantidades ínfimas de incorporação. As imagens de MEV indicaram que o método de preparação das amostras influencia diretamente na morfologia do material. Além disso, as amostras elaboradas por gotejamento alcalinizaram o pH da água e do solo onde estiveram em contato, prejudicando a liberação de NPK e o desenvolvimento das alfaces, inviabilizando a aplicação em campo. Por outro lado, as amostras feitas através do método casting, comportaram-se eficientemente, liberando os nutrientes em solução aquosa e permitindo o crescimento e desenvolvimento das alfaces, se comportando como um fertilizante promissor para aplicação.

Palavras-chave: Fertilizantes. Liberação modificada. Biopolímero. Quitosana.

ABSTRACT

Modified-release fertilizers have been increasingly used in research and in agricultural uses due to their main characteristics of lower nutrient losses and their lower cost, which involves fewer applications in the field and less quantities of utilized fertilizers, compared to the conventional ones. This work aimed to elaborate fertilizers with possible modified release behavior, through the incorporation of monobasic potassium phosphate (KH_2PO_4) in the chitosan polymer, thus contributing with the three sources of essential primary nutrients required by plants: nitrogen, phosphorus and potassium, from only two resources. Two different samples were prepared for later comparison, analysis and application. The methods used in preparing the samples were: dripping in a basic coagulant solution and casting. Solutions of 8% chitosan (w/v) were prepared dissolved in solutions of 5% acetic acid, and subsequently KH_2PO_4 was added (in different concentrations for analysis and for agricultural application, the concentration of 60% (w/w) in relation to the chitosan mass). Scanning electron microscopy (SEM) was performed for the morphological analysis of the samples, energy dispersive X ray (EDX) to verify the elements contained in the samples, the study of the release of nutrients in aqueous solution (at pH 5.4 and 6, 7) and finally, the samples were applied to lettuce seedlings for comparative effect and material efficiency. The results of the EDX spectra showed that in the samples made by casting, KH_2PO_4 was incorporated into the polymer, while in the samples made by dripping, tiny amounts of incorporation were accused. The SEM images indicated that the sample preparation method directly influences the material's morphology. In addition, the drip samples made the pH of the water and the soil where they were in contact alkaline, impairing the release of NPK and the development of lettuces, making the field application unfeasible. On the other hand, samples made using the casting method, behaved efficiently, releasing nutrients in aqueous solution and allowing the growth and development of lettuce, behaving as a promising fertilizer for application.

Keywords: Fertilizers. Controlled release. Biopolymer. Chitosan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da quitina e da quitosana	15
Figura 2. Evolução do uso de fertilizantes Nitrato, Fósforo e Potássio no Brasil, anos 1950 a 2017	18
Figura 3. Representação esquemática de um sistema convencional para aplicação de herbicidas e representação de um sistema de liberação	20
Figura 4. Solução de QSP.....	23
Figura 5. Solução de QS60	24
Figura 6. Soluções de QSP, QS30 e QS60, respectivamente	24
Figura 7. Esferas de QS60G imersas em solução coagulante	26
Figura 8. Fluxograma de preparação das amostras QSPG e QS60G.....	27
Figura 9. Amostras QS60G	27
Figura 10. Amostras QS60C feitas pelo método casting.....	28
Figura 11. Fluxograma de preparação das amostras QSPC e QS60C	28
Figura 12. Concentração dos nutrientes NPK nos fertilizantes	36
Figura 13. Imagens de MEV da QSPG (a) superfície (c) corte transversal apresentando o interior (b) e (d) superfície e corte transversal apresentando o interior com aumento de 200x, respectivamente	37
Figura 14. Imagens de MEV da QS60G (a) superfície (c) corte transversal apresentando o interior (b) e (d) superfície e corte transversal apresentando o interior com aumento de 200x.....	38
Figura 15. Imagens de MEV da QSPC (a) superfície (b) superfície com aumento de 200x....	39
Figura 16. Imagens de MEV da QS60C (a) superfície (b) superfície com aumento de 200x..	39
Figura 17. Imagens de EDX da amostra QSPG.....	40
Figura 18. Imagens de EDX da amostra QS60G	40
Figura 19. Imagens de EDX da amostra QS60C	41
Figura 20. Comportamento do pH de solução aquosa contendo amostras QS60G e QS60C ..	43
Figura 21. Comportamento de liberação do N (amostras QS60C).....	44
Figura 22. Comportamento de liberação do P (amostra QS60C)	45
Figura 23. Comportamento de liberação do K (amostra QS60C)	45
Figura 24. Esquema da disposição das alfaces	46
Figura 25. Mudanças de alface antes de serem transplantadas no solo (tamanho médio 4 cm)	47
Figura 26. Alfaces (enumeradas) no dia em que foram transplantadas.....	48
Figura 27. Alfaces com 5 DAT	50

Figura 28. Alfaces com 10 DAT	52
Figura 29. Alfaces com 20 DAT	53
Figura 30. 20 DAT (a) QS60C25 (b) QS60G25.....	54
Figura 31. 20 DAT (a) QS60C50 (b) QS60G50.....	55
Figura 32. 20 DAT (a) QS60C75 (b) QS60G75.....	56
Figura 33. 20 DAT (a) QS60C100 (b) QS60G100.....	57
Figura 34. 20 DAT (a) alface com amostra QS60G50 (b) alface com amostra QS60C50	58
Figura 35. Alfaces com 24 DAT	59
Figura 36. Alfaces com 37 DAT	61
Figura 37. Alfaces com 53 DAT, dia da colheita	63
Figura 38. Teor dos nutrientes NPK da parte aérea das alfaces (identificadas de acordo com a adubação de seus solos correspondentes) para os diferentes tipos de adubação	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição das 13 amostras de solos que foram usados para a aplicação das amostras	33
Tabela 2. Quantidades indicadas de adubação mineral de plantio da alface	34
Tabela 3. Quantidade dos nutrientes NPK (contido nas amostras) que estariam disponíveis para os 13 solos	34
Tabela 4. Massa verde e massa seca, teor e acúmulo dos nutrientes NPK da parte aérea das alfaces após colheita	65

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Quitosana	14
2.2	Aplicações da quitosana.....	15
2.3	A importância dos nutrientes NPK	16
2.4	O uso de fertilizantes no Brasil	17
2.5	A importância dos fertilizantes de liberação modificada.....	18
3.	OBJETIVOS	21
3.1	Objetivo geral	21
3.2	Objetivos específicos	21
4.	EXPERIMENTAL	22
4.1	Materiais	22
4.2	Métodos	22
4.2.1	Preparação das soluções	22
4.2.2	Preparação das amostras	25
4.3	Caracterização.....	29
4.3.1	Análise dos teores de N, P e K	29
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	31
4.3.3	Estudo da liberação dos nutrientes NPK em soluções aquosas com diferentes pHs	31
4.4	Aplicação das amostras na cultura de alface.....	31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Análise dos teores de nutrientes presentes nas amostras	36
5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	37
5.3	Estudos da liberação dos nutrientes NPK em solução aquosa.....	42

5.4	Aplicação das amostras na cultura de alfaces	46
6.	CONCLUSÃO.....	66
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

As plantas são as principais fontes de alimentação mundial, e devido as estimativas de crescente aumento populacional, que deverá atingir a marca de 9 bilhões de pessoas até o ano de 2050, há uma tendência para maximização da produção agrícola. O aumento da produtividade é possível através da convergência entre o uso adequado de fertilizantes, defensivos agrícolas e máquinas de alta tecnologia. No âmbito dos defensivos agrícolas destacam-se os agrotóxicos, pesticidas, praguicidas, e, dentre os mais usados, tem-se os herbicidas. Essas substâncias podem ser químicas ou misturas, naturais ou sintéticas, e são empregadas para eliminar pragas de lavoura, principalmente ervas daninhas, que competem com as plantas por água, nutrientes e luz, reduzindo a produtividade e a qualidade dos alimentos. Simultaneamente, a ausência de adubação, além de requerer maiores áreas florestais para produção agrícola, ainda acarretaria uma perda de quase metade da produção de alimentos básicos vigente. Com isso, e com este cenário de dependência cada vez maior entre o uso de fertilizantes e a produção mundial de alimentos, o atual objetivo é associar o uso de fertilizantes e o solo, de uma forma sustentável, de modo que a melhoria contínua na produção das culturas alimentícias esteja envolvida com seu uso eficiente, visando o aumento da produtividade e a qualidade dos alimentos. Além disso, tendo em vista que as plantas contêm, em média, apenas 5% dos nutrientes minerais em sua matéria seca, o solo torna-se incapaz de supri-los naturalmente conforme a demanda da planta, o que faz-se indispensável, para que a produção agrícola seja satisfatória, o uso de fertilizantes (1) (2) (3).

Existem dezesseis elementos químicos ditos essenciais ao desenvolvimento das plantas, que se dividem em dois grupos principais, os minerais e os não minerais. Os nutrientes não minerais são: carbono, hidrogênio e oxigênio, que são encontrados disponíveis na atmosfera e na água e são usados para fotossíntese. Os demais treze nutrientes minerais provêm do solo e são subdivididos em três grupos: primários, secundários e micronutrientes. Os nutrientes primários são: nitrogênio, fósforo e potássio, os quais, necessariamente, são os que cessam primeiro, devido à grande imprescindibilidade das plantas. Por outro lado, classificados como nutrientes secundários, apresentam-se o cálcio, magnésio e enxofre e, por fim, a classe dos micronutrientes, que engloba: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. Vale destacar que as classes dos nutrientes secundários e dos micronutrientes por serem requeridos em menor quantidade que os primários, são comumente

menos limitantes para o desenvolvimento e produtividade agrícola, porém, são tão importantes quanto os nutrientes primários para a nutrição e crescimento da planta (4).

Sendo a eficiência da adubação um dos fatores que mais contribui para o aumento da produtividade agrícola, justifica-se o progresso no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta e controlada com redução de custos, por meio da atenuação das perdas de nutrientes provocadas, sobretudo, por lixiviação, e ainda, através do sincronismo de liberação desses nutrientes conforme a necessidade da planta. No desenvolvimento desses novos materiais são usados, principalmente, biomateriais como a quitosana, um polímero natural de categoria emergente de materiais com grande aplicação, por suas inúmeras vantagens como: recurso natural economicamente atrativo, abundância, não toxicidade, biocompatibilidade e degradabilidade (5) (6) (7).

A quitosana é um polissacarídeo amino obtido através da desacetilação alcalina da quitina. A quitina é um polímero natural e principal constituinte dos exoesqueletos de insetos, crustáceos e animais marinhos, além de ser o segundo polímero mais abundante, depois da celulose, incluso na natureza. A quitosana é insolúvel em água, porém, dissolve-se em soluções aquosas de alguns ácidos orgânicos e inorgânicos. Além de comportar-se como polímero policatiônico, também possui grupos amina e hidroxila em sua cadeia, o que favorece sua utilização e aplicação em inúmeras áreas. As propriedades da quitosana são oriundas de suas características estruturais como grau de desacetilação e massa molar. A gama na qual a quitosana vem sendo utilizada se estende em vários campos de atuação como em campos da medicina; na liberação controlada de fármacos; em tratamento de águas; na produção de cosméticos; em aditivos alimentícios; em membranas semipermeáveis; no desenvolvimento de biomateriais, entre outros (8) (9) (10) (11).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUITOSANA

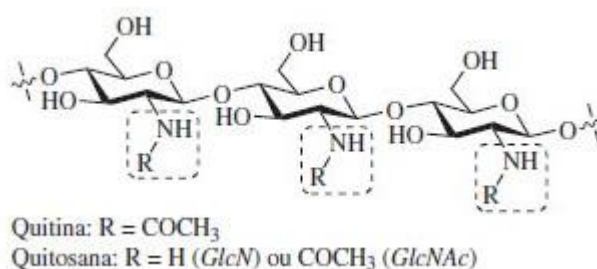
A quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, é o biopolímero mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. Ela é obtida no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos, possui baixa solubilidade em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis, além disso, pode apresentar forma de sólido cristalino ou amorfo. Devido a sua multi funcionalidade, este polímero pode ser utilizado como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos, e principalmente na produção de quitosana. A quitosana, polímero natural derivado da quitina, através de sua característica de solubilidade em meios ácidos, possui maior aplicação, bem como tem maior valor agregado de mercado, e, portanto, torna-se uma alternativa interessante de utilização para a quitina. Esses dois polímeros se distinguem apenas pela substituição do grupo acetamino na posição 2 da quitina, pelo grupo amino na quitosana, como visto na Figura 1 (12).

Obtida por meio da desacetilação alcalina da quitina, reação na qual ocorre a conversão de grupos acetamino em amino, sob variadas taxas, a quitosana é originada quando essa ocorrência de conversão atinge valor igual ou superior a 60% dos grupos, instante em que o biopolímero passa a ser solúvel em soluções ácidas. O grau de desacetilação (GD) da quitosana é uma propriedade química muito importante capaz de intervir nas características químicas, físicas e biológicas, além de também exercer influência sob a hidrofobia, solubilidade, viscosidade e outros atributos. Além disso, a quitosana é uma poliamina linear que após dissolução em meio ácido, deixa seus grupos amino livres, protonados ($-\text{NH}_3^+$), por ter valor de pKa igual a 6,5, facilitando sua solvatação em água e fazendo com que esse heteropolissacarídeo adquira carga positiva, fato que faz com que este seja denominado policatiônico. Sua capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, é um dos principais fatos que o diferencia da quitina e aos quais são atribuídas as propriedades de maior interesse da quitosana (12) (13).

Quimicamente composta por monômeros 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN) e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc), a quitosana, como pode-se observar a estrutura química na Figura 1, é um copolímero que tem suas unidades conectadas por ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4), e que possui a unidade glicosamina (GlcN) sempre em maior

proporção. Sob a ótica de sua estrutura química, são os grupos amina e hidroxila, aqueles capazes de interagir com diferentes moléculas e íons, que conferem a esse polímero natural as propriedades vantajosas como biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade, associadas também à sua capacidade de formar fibras, filmes, géis e microesferas, responsáveis por suas mais diversas aplicações (7) (13) (14).

Figura 1. Estrutura química da quitina e da quitosana



Fonte: (13)

2.2 APLICAÇÕES DA QUITOSANA

A quitosana é aplicada em áreas diversificadas, como no setor agrícola, por meio de mecanismos defensivos, adubo para plantas; em tratamento de águas; na indústria alimentícia, através de fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida, bactericida e recobrimento de frutas e também na indústria de cosméticos e farmacêutica. Suas características de biocompatibilidade e não toxicidade permitem essa alta gama de aplicação, principalmente na área biomédica tais como: suturas cirúrgicas, implantes dentários, reconstituição óssea, lentes de contato, encapsulamento de materiais e na liberação controlada de drogas (14) (15).

Por fim, os interesses no uso da quitosana na agricultura vão além da sua contribuição para o crescimento, devido a presença de nitrogênio na matriz polimérica. Seu uso também auxilia no sistema de defesa da planta, permitindo maior resistência a doenças e insetos, através das interações entre as cargas positivas do polímero e às cargas negativas dos microrganismos, que faz com que iniba o crescimento microbiano. Igualmente, o polímero também age na contribuição de carbono para os microrganismos do solo, colaborando com a

mineralização da matéria orgânica e na liberação de nutrientes absorvidos pelas plantas (15) (16).

2.3 A IMPORTÂNCIA DOS NUTRIENTES NPK

Há mais de dois mil anos o efeito benéfico da adição de elementos minerais em solos para melhorar o crescimento das plantas é conhecido, porém, foi somente a partir de estudos de Justus Von Liebig (1803-1873) que se reuniu as informações sobre a importância desses elementos químicos no desenvolvimento das plantas, e a partir de então, começaram a ser produzidos os fertilizantes minerais. No final do século XIX, principalmente na Europa, grandes quantidades de nitrogênio, fósforo e potássio foram utilizadas na agricultura para aumentar o crescimento e produção das plantas (17).

Estando diretamente ligado à fotossíntese e ao crescimento, o nitrogênio (N), desempenha função na forma estrutural da planta. É integrante das moléculas dos compostos orgânicos, como aminoácidos e proteínas. Sendo assim, este nutriente aumenta o teor de proteína, isso porque ele é necessário à todas as reações enzimáticas, além de fazer parte da molécula de clorofila, interferindo assim na taxa fotossintética da planta. Teores adequados de N, produzem folhas verde normais ou verde escuras, devido à alta concentração de clorofila. Contudo, quando em falta, este nutriente provoca o amarelamento da folha (fenômeno conhecido como proteólise) que propicia a redistribuição de aminoácidos constituintes, o declínio de cloroplastos, e consequentemente a redução de clorofila, que se estende das folhas mais velhas até as mais novas (4) (5) (6).

Pertencendo à composição das proteínas citoplasmáticas e nucleares, dos fosfolipídeos, das coenzimas e dos ácidos nucléicos, o fósforo (P), tem como principais funções o metabolismo dos carboidratos e a transferência de energia. Além disso, executa importantes funções na planta como a fotossíntese, a respiração, o armazenamento energético e a divisão celular. É fundamental para o crescimento de sementes e para a qualidade das frutas e vegetais, bem como também aumenta o uso eficiente de água e contribui para resistência a pragas. O principal sinal que a planta demonstra deficiência desse nutriente é o menor crescimento inicial, definhamento das folhas e frutos, ou apresentar coloração arroxeada característica nas folhas mais antigas (4) (5) (7).

A principal finalidade do potássio (K) nas plantas é a ativação enzimática. Ademais, ele possui papel importante nas funções ligadas ao metabolismo, regulação osmótica e

absorção iônica. Este nutriente é importante para o crescimento, além de estimular a vegetação e o enchimento dos grãos, promover armazenamento do açúcar e amido, e aumentar a utilização de água e sua resistência a secas, geadas, pragas e moléstias. Nos casos de insuficiência de K, as folhas mais velhas apresentam clorose seguida de necrose em forma de “V” invertido, fato que ocorre porque o nutriente é desviado para órgãos mais novos (5) (6).

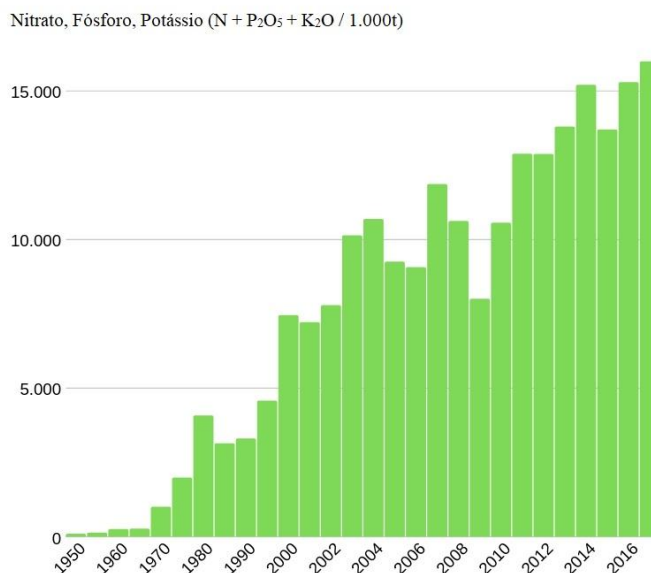
2.4 O USO DE FERTILIZANTES NO BRASIL

A indústria agropecuária brasileira atualmente se destaca como o setor que mais contribui para o fortalecimento da economia do país, sendo responsável por 25% do produto interno bruto (PIB). Embora em meados do século passado o Brasil não contasse ainda com um modelo de produção agropecuária efetivo, por possuir solos ácidos e ainda por dispor de um clima tropical muito oportuno ao desenvolvimento de pragas e doenças, a pesquisa científica conseguiu reverter esse cenário e dedicou-se a eliminar as limitações para o desenvolvimento de uma produção agropecuária satisfatória, através da tropicalização de cultivos e animais, do desenvolvimento de uma plataforma de produção sustentável e da modificação de solos ácidos e de pouca fertilidade, o que transformou o país numa potência agrícola (18).

Considerando-se esses aspectos e tendo em vista que o Brasil mantém uma posição muito relevante na produção agrícola mundial, o país a fim de corrigir seus solos deficientes de nutrientes, é o quarto maior consumidor de fertilizantes nitrogenados do mundo, o terceiro de fosfatados e o segundo maior consumidor de fertilizantes potássicos (19).

Pode ser observado esse crescimento no uso de fertilizantes, através do período de 1950 a 2017, conforme Figura 2.

Figura 2. Evolução do uso de fertilizantes Nitrato, Fósforo e Potássio no Brasil, anos 1950 a 2017



Fonte: IPNI (International Plant Nutrition Institute), 2018

Conforme exposto na Figura 2 e considerando o resultado da intensificação agrícola ao longo do período destacado, o uso de fertilizantes aumentou mais de três vezes desde 1955, passando de quase 5 mil toneladas para mais de 15 mil (observado no eixo das ordenadas do gráfico da figura). Portanto, vale ressaltar que o Brasil consome uma quantidade superior à média mundial de fertilizantes, sendo de quase 30 quilos a mais por hectare de solo arável do que os demais países, fazendo com que o país seja um dos maiores consumidores de fertilizantes do mundo. Finalmente, ressalta-se que a produtividade agrícola brasileira tem batido recordes nos últimos anos, e que o Brasil, é visto por outros países como a solução para produzir alimentos para a população mundial crescente (20).

2.5 A IMPORTÂNCIA DOS FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO MODIFICADA

A adubação é aplicada nos solos com a finalidade de impedir as limitações no crescimento e na produção das plantas. Seu uso é justificado por inúmeros motivos, mas, principalmente, pela intensidade da produção agrícola e pelas características dos solos brasileiros, que em maioria são deficientes de nutrientes. Entretanto, se feita inadequadamente,

a adubação que promoveria benefícios observados através da qualidade e do rendimento dos insumos, podem apresentar efeito oposto e fazer-se nocivas às plantas (5) (7) (15) (21).

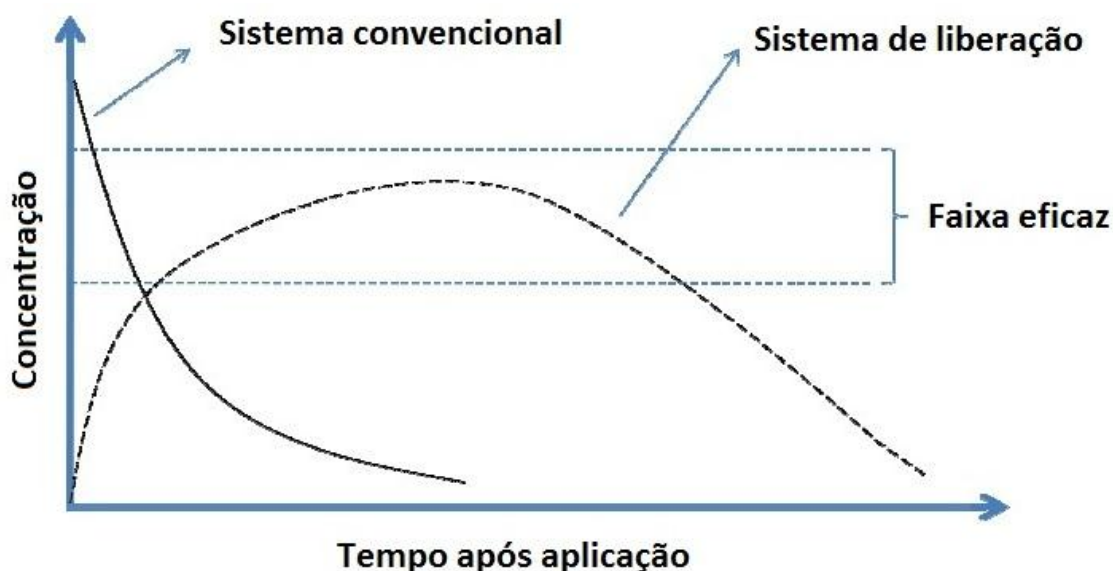
Na busca em adaptar o conjunto solo e planta, existe a chamada calagem, método que diminui a acidez comum nos solos tropicais, o qual é responsável por fornecer cálcio e magnésio ao solo e aumentar a eficiência da maioria dos fertilizantes. Neste cenário, entre outros fatores, as práticas descritas assumem lugar de destaque, sendo responsáveis por cerca de metade dos ganhos de produtividade das culturas, necessitando, assim, serem feitas do modo mais eficiente possível. Portanto, a utilização consciente de fertilizantes juntamente com a calagem, a favor do aumento de produtividade, é essencial para as produções agrícolas (7) (15) (21).

Com o propósito de aumentar a eficiência dos fertilizantes convencionais, estabeleceu-se os fertilizantes de liberação modificada, que foram uma nova tendência criada para diminuir a perda de nutrientes para o meio ambiente, fato muito comum entre os fertilizantes tradicionais, principalmente quando são aplicadas altas doses. Estas perdas variam bastante e podem ser de 40 a 70% de nitrogênio, 80 a 90% de fósforo e 50 a 70% de potássio, que são ocasionados principalmente por lixiviação através de nutrientes móveis no solo (N e K), de nutrientes de fixação (P), bem como por perdas gasosas devido a volatilização da amônia (NH_3), o que é indesejável ambientalmente. Os fertilizantes de liberação modificada são elaborados de modo a conceder seus nutrientes de maneira gradual, coincidindo com a necessidade da planta, atrasando ou prolongando sua disponibilidade após aplicação, quando comparado aos fertilizantes convencionais de liberação rápida, após a irrigação ou chuva. Estes grânulos de fertilizantes clássicos, em geral são revestidos por uma camada que pode ser feita de vários materiais, ou incorporados principalmente por polímeros. Eles são produzidos para que a taxa de dissolução do fertilizante seja alterada e não imediatamente disposta no solo. O atraso na disponibilidade desses fertilizantes pode ocorrer através da solubilidade do material em água (no caso dos revestimentos semipermeáveis), por hidrólise lenta ou ainda por degradação através de microrganismos (21) (22) (23) (24) (25).

Na Figura 3 é apresentado um esquema de um mecanismo ativo convencional e um sistema de liberação modificada de um herbicida. Percebe-se que no sistema convencional as várias aplicações podem fazer com que se ultrapasse o limite máximo de concentração estipulado como seguro do composto, em contrapartida, na liberação modificada, isto pode não ser observado. Além disso, a liberação modificada também é responsável por vantagens como a redução na quantidade de substância química, diminuição do risco de contaminação

ambiental, redução no número de aplicações quando comparado a métodos convencionais, entre outros (26).

Figura 3. Representação esquemática de um sistema convencional para aplicação de herbicidas e representação de um sistema de liberação



Fonte: (26)

Quando se conhece o padrão, a taxa e a duração do comportamento de liberação do nutriente, sendo possível controlar essas variáveis durante a fabricação do fertilizante, este é chamado de fertilizante de liberação controlada. No entanto, quando não há este controle de indicadores, e quando a liberação é influenciada pelo solo e pelas condições climáticas, não podendo ser prevista no tempo, ocorrendo apenas em ritmo mais lento que um fertilizante convencional, este qualifica-se fertilizante de liberação lenta (24).

A grande vantagem desses fertilizantes que postergam a taxa de liberação, é sua eficiência através da maior concessão de nutrientes no solo, ocasionando em menos perda para o meio ambiente. Em contrapartida, este mecanismo de liberação prolongada pode se tornar ineficaz caso a velocidade de disponibilização dos nutrientes seja muito lenta, prejudicando a absorção de nutrientes pelas plantas em tempo hábil. Portanto, o ideal é que haja um sincronismo entre a liberação do nutriente e a quantidade deste nutriente absorvido conforme a demanda da planta (27) (28).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo incorporar os nutrientes P e K, presentes no fertilizante fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), no polímero quitosana, visando a liberação modificada desses nutrientes e verificação da possibilidade da aplicação na agricultura.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fabricar dois tipos de amostras incorporando ao polímero quitosana o fertilizante fosfato de potássio monobásico, de dois métodos: o primeiro através do método do gotejamento e o segundo pelo método casting.
- Caracterizar as amostras através microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio X (EDX).
- Analisar a quantidade dos nutrientes NPK liberados em solução aquosa, em dois ambientes de pH: 5,4 e 6,7.
- Analisar mediante os métodos Semi-micro Kjeldhal, Colorimetria do metavanadato e Espectrometria de chama de emissão, a quantidade de N, P e K, respectivamente, nas amostras e nas soluções aquosas, nas quais estas estiveram imersas.
- Aplicar as amostras preparadas em mudas de alfaces, afim de verificar a potencialidade do material.

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

A quitosana, de massa molar não especificada e grau de desacetilação 90,3%, foi obtida da empresa Galena Química e Farmacêutica Ltda. (Campinas/SP); Hidróxido de sódio micropérolas foi adquirido da empresa Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro/RJ); Ácido acético glacial, fosfato de potássio monobásico anidro, vermelho de metila, verde de bromocresol, ácido nítrico, álcool etílico, sulfato de sódio, selenito de sódio, sulfato de cobre e molibdato de amônio foram adquiridos através da empresa LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda. (Diadema/SP); Ácido sulfúrico e carbonato de sódio foram adquiridos pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda Soluções e Reagentes; Ácido bórico e ácido clorídrico foram comprados pela empresa Neon; ácido perclórico foi obtido pela empresa Anidrol; Metavanadato de amônio foi adquirido da empresa Alphatec. Todos os reagentes foram utilizados da forma que foram recebidos.

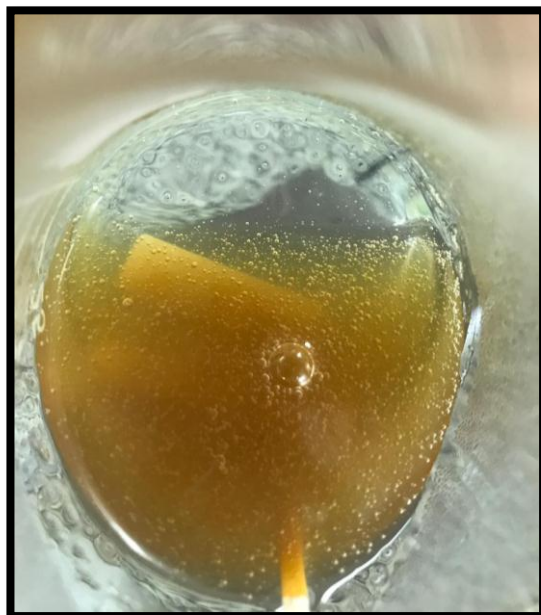
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das soluções

a) Solução de quitosana pura e com fertilizante

A solução de quitosana foi preparada dissolvendo 0,8 g de QS em 10mL de AA 5%, em temperatura ambiente sob agitação constante por aproximadamente 1 hora. A quitosana foi adicionada lentamente para facilitar a solubilização do polímero e obter-se uma solução homogênea, que ao final foi nomeada de QSP, apresentava coloração marrom intensa, aspecto viscoso e sem a presença de grumos, com valor de pH igual a 3,8, como mostra a Figura 4.

Figura 4. Solução de QSP



Fonte: Próprio autor.

Após preparação da solução de quitosana pura (QSP), adicionou-se o fertilizante KH_2PO_4 . Para a amostra de concentração 60% (m/m), foi adicionado 0,48g do fertilizante KH_2PO_4 na solução QSP, mantendo esse sistema sob agitação constante por 2 horas, em temperatura ambiente, para a completa dissolução do fertilizante. Para verificação do valor do pH da solução das amostras e algumas análises foram usadas concentrações de 15, 30 e 60% de KH_2PO_4 , e estas amostras foram denominadas: QS15, QS30 e QS60, respectivamente. A Figura 5 ilustra a solução da de QS60, a qual apresentava-se homogênea de aspecto mais leitoso em relação a QSP e apresentando valor de pH de 4,64.

Figura 5. Solução de QS60



Fonte: Próprio autor

A Figura 6 apresenta as soluções: QSP, QS30 e QS60. As soluções apresentaram valores de pH iguais a 3,8, 4,25 e 4,64, respectivamente para QSP, QS30 e QS60. Dado que o pKa da quitosana possui valor próximo a 6,5 e como os valores das soluções apresentaram valores menores que o pKa do polímero, certifica-se que os grupamentos amino da quitosana estavam ionizáveis (protonados) e não em sua forma neutra (29).

Figura 6. Soluções de QSP, QS30 e QS60, respectivamente



Fonte: Próprio autor

4.2.2 Preparação das amostras

As amostras foram obtidas por dois métodos: por gotejamento, onde foram obtidas pequenas esferas, e por casting. A nomenclatura das amostras geradas por gotejamento, possui a letra G no final, e, as obtidas por casting, a letra C. Sendo assim, por exemplo, amostras de quitosana pura feitas pelo método do gotejamento, denominavam-se QSPG, e amostras de quitosana pura obtidas pelo método casting, QSPC.

O método de gotejamento consistiu em gotejar as soluções de quitosana pura (QSP) e com fertilizante (QS60) em um béquer contendo uma solução de hidróxido de sódio (2M), com o auxílio de uma seringa. A Figura 7 ilustra as esferas de QS60 obtidas após o gotejamento em solução básica de NaOH.

As esferas foram mantidas imersas por 20 horas na solução de NaOH. Decorrido este tempo, a solução foi filtrada com uma peneira de plástico e as esferas foram colocadas para secar em uma estufa a 40°C, por 14 horas. Na Figura 9 pode-se ver as esferas após o processo de secagem.

No método casting, as soluções foram gotejadas com uma seringa, diretamente em uma placa de petri e colocadas diretamente em estufa a 40°C por 14 horas para evaporação do solvente. A Figura 10 ilustra as amostras após secagem.

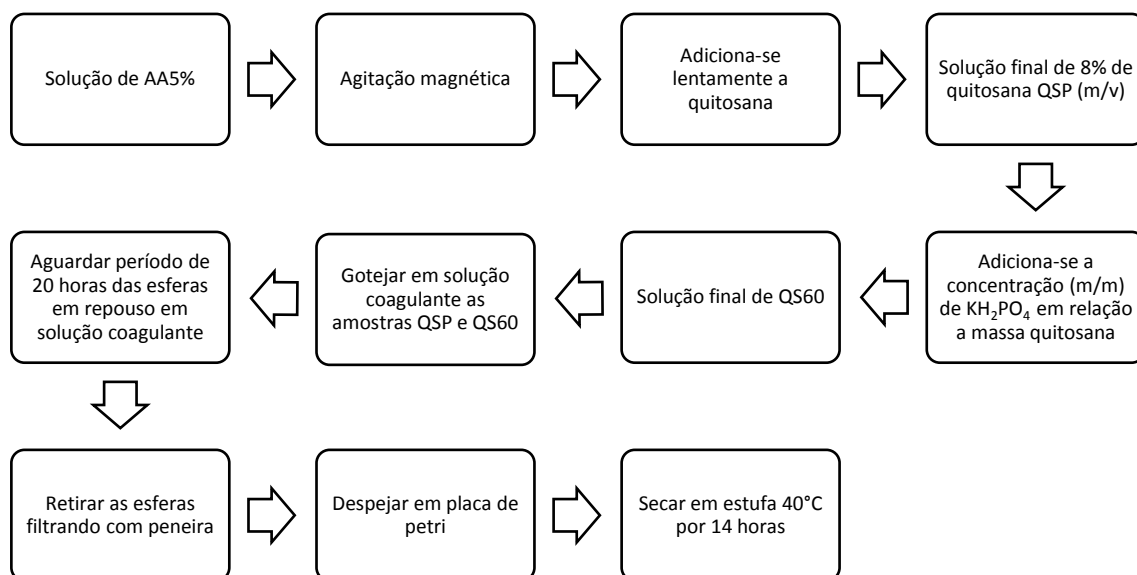
A Figura 8 e Figura 11 ilustram os fluxogramas dos métodos de preparação das amostras.

Figura 7. Esferas de QS60G imersas em solução coagulante



Fonte: Próprio autor

Figura 8. Fluxograma de preparação das amostras QSPG e QS60G



Fonte: Próprio autor

Figura 9. Amostras QS60G após secagem



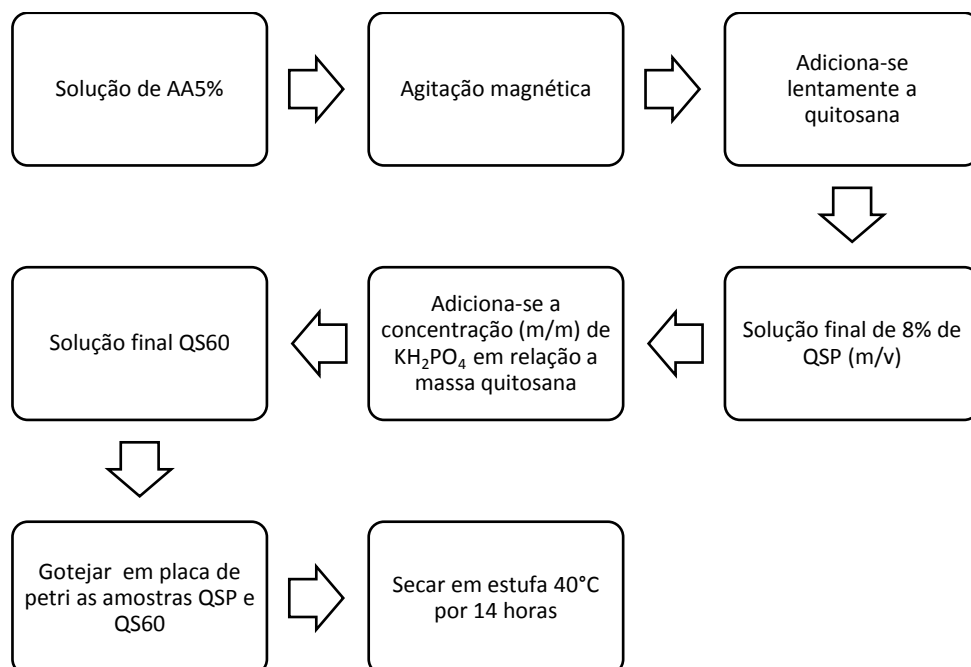
Fonte: Próprio autor

Figura 10. Amostras QS60C feitas pelo método casting



Fonte: Próprio autor

Figura 11. Fluxograma de preparação das amostras QSPC e QS60C



Fonte: Próprio autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análise dos teores de N, P e K

A determinação dos teores de nitrogênio, fósforo e potássio foram feitas pelos métodos: semi-micro Kjeldahl, colorimetria do metavanadato e espectrometria de chama de emissão, respectivamente.

a) Nitrogênio

Na análise do nitrogênio, o método se inicia com a digestão sulfúrica da amostra líquida (solução aquosa) ou sólida (fertilizante). Posteriormente, ocorre a transformação do nitrogênio amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em amônia (NH_3), por meio da conversão do nitrogênio (presente na amostra) em sal amoniacal. Em seguida, o amônio do sal é deslocado através de reação com ácido bórico, e finalmente, por titulação com ácido clorídrico ou sulfúrico, é possível calcular a quantidade de nitrogênio total presente na amostra (30) (31) (32).

Inicialmente é pesada 100 mg de amostra, que pode ser matéria seca moída ou o líquido a ser analisado, pipetando-o em balança de precisão até que ele indique o valor requerido. Em seguida, acrescenta-se 400 mg de mistura digestora e 3 mL de ácido sulfúrico no valor pesado de amostra, em tubo de ensaio. Este tubo é colocado no bloco digestor, na capela, até atingir uma temperatura de 350°C, para completar a digestão. A amostra ao final desta etapa, apresenta coloração clara, quase transparente. Feita a digestão e esperado a amostra esfriar, adiciona-se 10 mL de água deionizada no tubo com o material digerido; e este extrato é separado e levado para o destilador de nitrogênio. Já no destilador, é adicionado NaOH na amostra e ela adquire coloração escura assim que entra em contato com essa base. No suporte de coleta, é alocado um Becker contendo o indicador ácido-base; desta forma, liga-se o destilador e deixa-se o material destilar até ser coletado no Becker. Finalmente, este material vai para a última etapa do processo de determinação no nitrogênio, onde ele é titulado após sair do destilador. A titulação é feita com ácido clorídrico, e este é adicionado no material lentamente até atingir o ponto de virada, quando a amostra muda bruscamente de cor. O valor indicado na titulação é calculado e convertido para a quantidade total de nitrogênio na amostra (30).

b) Fósforo

O método inicia-se na digestão nitro-perclórica, em seguida o procedimento baseia-se ao ataque químico, em meio ácido e aquecido, no qual a amostra que foi digerida, é submetida para a remoção do teor de fósforo. Em seguida, ocorre a formação de um composto colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de coloração amarela, cuja absorvância é medida em espectrofotômetro, em comprimentos de onda específicos (entre 400 e 420 nm) (30) (31) (32) (33).

É feita a pesagem de 250 mg de amostra. Adiciona-se, no tubo de ensaio junto com a amostra pesada, 3 mL de uma solução de ácido nítrico e perclórico, que em seguida, é levado para o bloco digestor e sua temperatura é aumentada gradualmente. O ponto ideal dá-se a temperatura próxima a 210°C, quando a amostra apresenta coloração transparente. Após esfriarem, acrescenta-se água deionizada nas amostras e elas são separadas para determinação do fósforo. Para determinar a quantidade do fósforo, é separado em outro recipiente 1 mL deste extrato juntamente com 4 mL de água deionizada e 2 mL de molibdato de amônio e metavanadato de amônio. Após um repouso de alguns minutos, lê-se o valor no espectrofotômetro e calcula-se a quantidade de P (30).

c) Potássio

O procedimento de análise do potássio introduz-se na digestão nitro-perclórica na amostra. Posteriormente, a técnica baseia-se no lançamento desta solução sobre uma chama, produzindo a atomização das partículas da solução. Esse acontecimento provoca a excitação dos átomos (deslocamento dos elétrons para níveis energéticos mais elevados) e então quando os átomos voltam a seus níveis energéticos normais, há a emissão da energia absorvida na forma de radiações. Os átomos excitados de potássio emitem luz a certos comprimentos de onda que são característicos para o elemento (entre 766 e 767 nm). Como a intensidade da luz emitida por cada nutriente depende da concentração de seus átomos, a medida possibilita sua determinação quantitativa (30) (32).

A etapa inicial de digestão é feita igualmente como para a determinação do fósforo, portanto, utiliza-se o mesmo extrato digerido. Na determinação deste nutriente, após a calibração do aparelho, lê-se o extrato sem ter que prepará-lo; e após a leitura, calcula-se a quantidade de K no material (30).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Zeiss, modelo EVO LS15, alocado no Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira e na EMBRAPA Instrumentação São Carlos. As amostras foram colocadas em um *stub* com fita condutora de carbono dupla face. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro usando um *Sputter Coater*.

Medidas de EDX foram utilizadas para determinação dos elementos presentes nas amostras através do EDX da Oxford instruments INCAX-act, acoplado ao MEV.

4.3.3 Estudo da liberação dos nutrientes NPK em soluções aquosas com diferentes pHs

Para este estudo, uma quantidade de amostra foi imersa em água deionizada e deixada por diversos tempos. Posteriormente, foi quantificado os nutrientes NPK presentes na água. Foram utilizadas soluções aquosas de pH 5,4 e 6,7, para verificar se haveria divergência no comportamento das amostras em pHs diferentes.

Nas amostras obtidas por gotejamento (QSPG e QS60G) os tempos de imersão foram de 1, 2, 4, 6 12 e 24 horas, já para as obtidas por casting (QSPC e QS60C) os tempos foram de 30 segundos, 1, 2, 5, 10, 20, 30 e 45 minutos, 1, 2, 4, 6, 12, 24 e 48 horas e 1 semana.

Após decorrido cada tempo, foi realizado a análise da água em que estas amostras estavam imersas. Todas as análises foram feitas em triplicatas, ou seja, três amostras de água para cada tempo determinado.

4.3.4 Aplicação das amostras na cultura de alface

Para estudar a eficiência das amostras feitas por gotejamento e por casting, foram feitos testes em mudas de alface.

A alface (*Lactuca sativa L.*) é uma planta anual, originária de clima temperado, porém, apesar das diferenças climáticas no Brasil e dos variados hábitos de consumo, o cultivo ocorre em todo o território nacional. Esta hortaliça desenvolve-se bem em climas amenos, principalmente no período de crescimento vegetativo. O cultivo desta planta em temperaturas

mais elevadas, típicas de países de clima tropical, acelera seu ciclo cultural e antecipa sua fase reprodutiva, impedindo que a cultura expresse todo seu potencial genético. Quando são cultivadas em temperaturas acima de 20°C, o calor estimula o pendoamento, que é acentuado à medida que a temperatura sobe e pode resultar em tamanho de plantas menores (34) (35) (36).

Nos testes, foram utilizadas como fonte de nutrientes as amostras QSPG, QSPC, QS60G, QS60C, o polímero quitosana (puro, em pó), e o fosfato de potássio monobásico (puro, em pó). As amostras foram aplicadas em vasos de volume igual a 6 litros, contendo 5,6 kg de solo calcariados (com doses de 3,08 g de calcário por vaso). A aplicação foi feita em sulcos de 5 cm de profundidade, no qual, em seguida, foram transplantadas pequenas mudas de alface do tipo “crespa”, com média de 4 cm de tamanho da planta (37).

O experimento foi realizado de janeiro a março de 2019, em uma das casas de vegetação presentes do Campus II da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) na cidade de Ilha Solteira - SP. O clima era predominantemente quente com temperatura acima de 25°C e apresentou incidência de algumas pancadas de chuva durante o período.

Foram aplicadas 12 variações de compostos (com nutrientes) nas alfaces, em triplicata, foi feita uma triplicata de alfaces para o solo, sem adubação, conforme descrito na Tabela 1. A dose dos nutrientes NPK recomendada para essa hortaliça, segue orientações conforme Tabela 2.

Calculou-se a quantidade dos elementos fósforo e potássio contidos no KH_2PO_4 . Para aplicar nas mudas, conforme o recomendado (Tabela 2) e a partir dos valores contidos na molécula do fertilizante, e também, dos dados obtidos nas análises quantitativas de NPK das amostras QS60G e QS60C (Figura 12), foi possível determinar a quantidade (em massa) dessas amostras, que seriam aplicadas no solo, com teores de nutrientes que correspondiam e se igualavam ao mesmo teor de fósforo e potássio presentes no KH_2PO_4 puro. Por exemplo, a quantidade, em massa, aplicada no solo, da amostra QS60G100 possui o mesmo teor de fósforo e potássio que o KH_2PO_4 , já a quantidade de amostra QS60GC75, possui 75% de fósforo e potássio do KH_2PO_4 , e assim sucessivamente para as amostras com 50 e 25%. Na Tabela 1 está a discriminação das amostras que foram utilizadas e a Tabela 3 apresenta as massas dos nutrientes que foram aplicadas nos solos.

Tabela 1. Descrição das 13 amostras de solos que foram usados para a aplicação das amostras

NÚMERO DO EXPERIMENTO/SOLO	
1) Sem adubação	
2) QSP	Quitosana pura, em pó
3) QSPG	Quitosana pura obtida por gotejamento
4) QS60G25	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por gotejamento com 25% de P e K
5) QS60G50	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por gotejamento com 50% de P e K
6) QS60G75	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por gotejamento com 75% de P e K
7) QS60G100	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por gotejamento com 100% de P e K
8) QSPC	Quitosana pura obtida por casting
9) QS60C25	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por casting com 25% de P e K
10) QS60C50	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por casting com 50% de P e K
11) QS60C75	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por casting com 75% de P e K
12) QS60C100	Quitosana com 60% de fertilizante obtida por casting com 100% de P e K
13) KH ₂ PO ₄	Fosfato de Potássio Monobásico puro, em pó

Fonte: Próprio autor

Tabela 2. Quantidades indicadas de adubação mineral de plantio da alface

Nitrogênio	P resina, mg dm ⁻³			K ⁺ trocável, mmol _c dm ⁻³		
	0-25	26-60	>60	0-1,5	1,6-3,0	>3,0
N, kg ha ⁻¹	P ₂ O ₅ , kg ha ⁻¹			K ₂ O, kg ha ⁻¹		
40	400	300	200	150	100	50

Fonte: (37)

Tabela 3. Quantidade dos nutrientes NPK (contido nas amostras) que estariam disponíveis para os 13 solos

Nº EXPERIMENTO/SOLO	QUANTIDADE DO NUTRIENTE (em gramas)		
	Nitrogênio	Fósforo	Potássio
	(N)	(P)	(K)
1) Sem adubação	-	-	-
2) Quitosana (em pó, pura)	0,6	-	-
3) QSPG	0,6	-	-
4) QS60G25	0,15	0,06	0,0875
5) QS60G50	0,3	0,12	0,175
6) QS60G75	0,45	0,18	0,2625
7) QS60G100	0,6	0,24	0,35
8) QSPC	0,6	-	-
9) QS60C25	0,15	0,06	0,0875
10) QS60C50	0,3	0,12	0,175
11) QS60C75	0,45	0,18	0,2625
12) QS60C100	0,6	0,24	0,35
13) KH ₂ PO ₄ (em pó, puro)	-	0,24	0,35

Fonte: Próprio autor

A Tabela 2 apresenta as quantidades indicadas de adubação mineral de plantio de: alface, almeirão, chicória, escarola, rúcula e agrião d'água. Embora esta tabela tenha sido usada para basear o cálculo do valor de NPK adequado para as alfaces, a quantidade das amostras (em gramas) que foram aplicadas possuíam o equivalente a metade dessa quantidade de nutrientes sugerida, e os valores de NPK que foram aplicados seguiram conforme detalhado na Tabela 3.

Finalmente, a irrigação foi realizada conforme a demanda da planta, e igualmente feita para todos os tratamentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

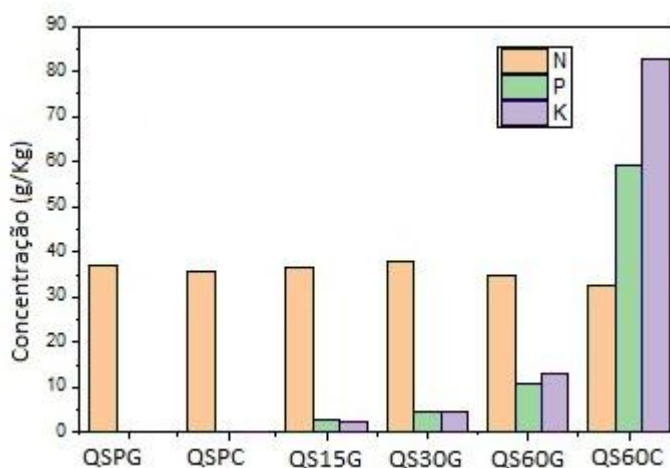
5.1 ANÁLISE DOS TEORES DE NUTRIENTES PRESENTES NAS AMOSTRAS

Foram analisadas as quantidades de NPK nas amostras: QSPG, QS15G, QS30G, QS60G, QSPC e QS60C. A Figura 12 ilustra os resultados dessas análises.

Pode-se verificar que além da presença dos nutrientes fósforo e potássio, nas duas amostras, ocorreu também um aumento das quantidades destes nutrientes conforme maior concentração do fertilizante KH_2PO_4 . Verificou-se também que o teor de nitrogênio se manteve praticamente constante, apresentando um comportamento já esperado, uma vez que, a fonte de nitrogênio é do próprio polímero quitosana.

A amostra QS60C exibiu quantidade de fósforo e potássio muito superior quando comparada a amostra QS60G. Foi constatado que essa diferença está relacionada com a perda desses nutrientes para a solução coagulante, através da reação severa de neutralização entre o material (ácido) e a solução de NaOH (básico), na etapa de coagulação das amostras (38).

Figura 12. Concentração dos nutrientes NPK nos fertilizantes



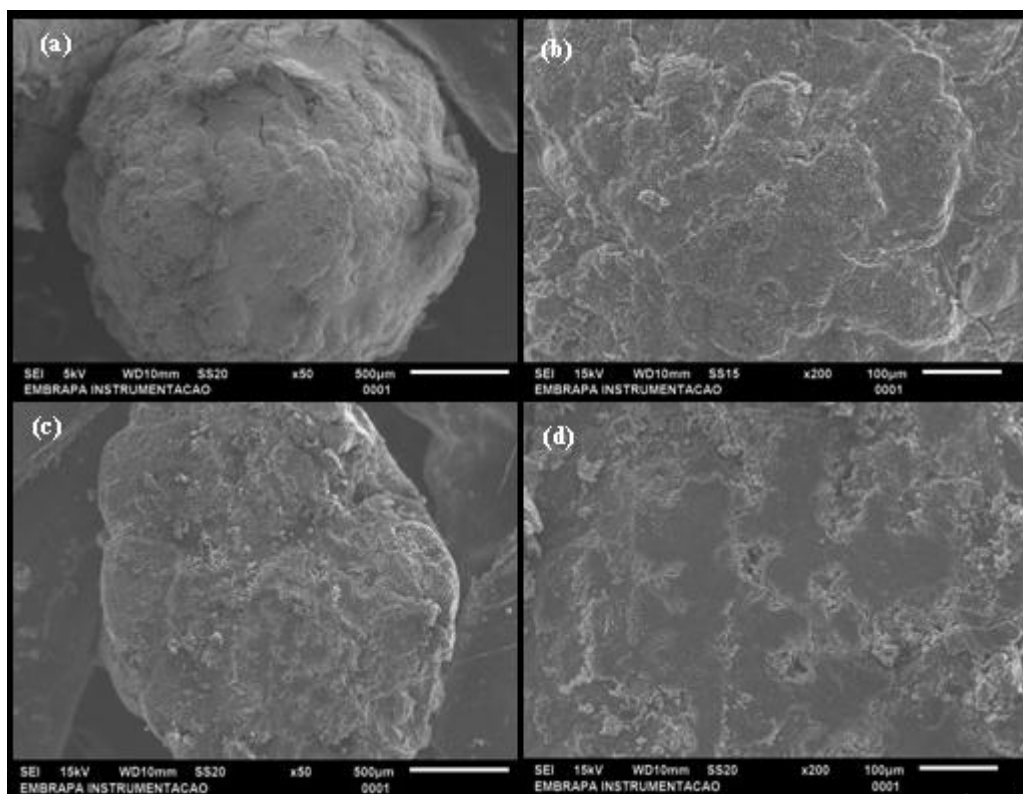
Fonte: Próprio autor

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A Figura 13 e Figura 14 ilustram as imagens de MEV das esferas das amostras QSPG e QS60G, respectivamente.

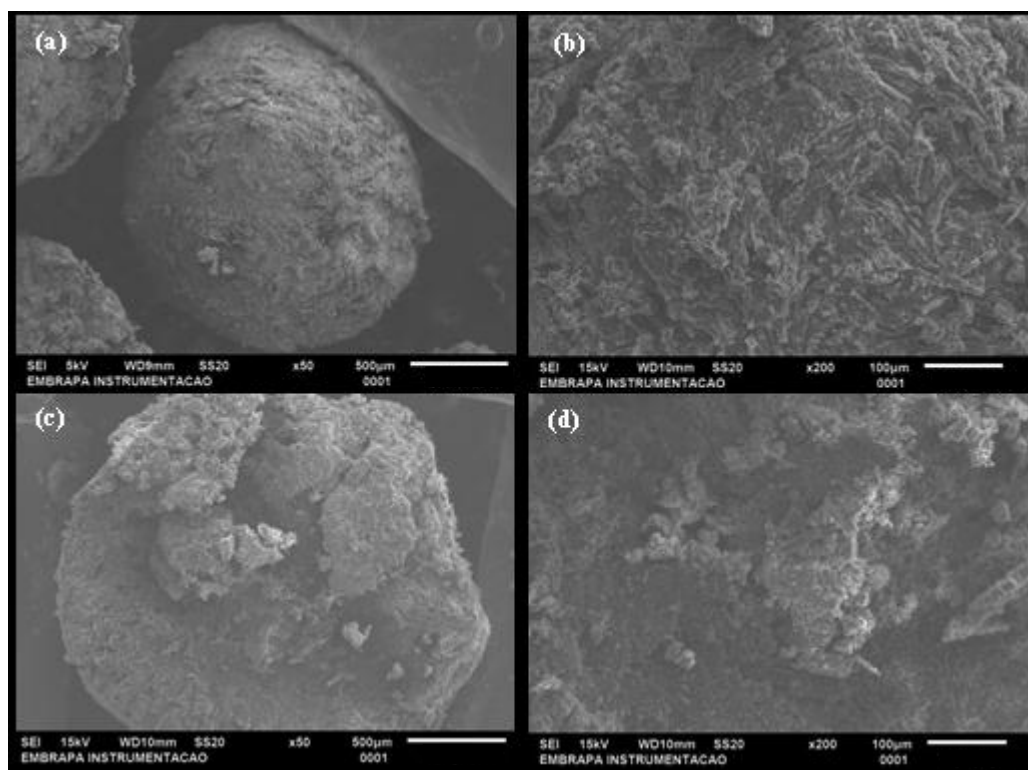
Através das micrografias pode-se verificar que a superfície (Figura 13 (a)) e o interior (Figura 13 (c)) da esfera de QSPG, apresentam morfologia com irregularidades. Essa rugosidade está relacionada ao processo de obtenção da amostra, devido à forte reação de neutralização (ácido-base) entre o material e a solução de NaOH, durante a coagulação (38). A presença do KH_2PO_4 no material provocou um aumento na rugosidade morfológica e maior irregularidade na superfície da amostra, como pode ser verificado nas imagens da Figura 14.

Figura 13. Imagens de MEV da QSPG (a) superfície (c) corte transversal apresentando o interior (b) e (d) superfície e corte transversal apresentando o interior com aumento de 200x, respectivamente



Fonte: Próprio autor

Figura 14. Imagens de MEV da QS60G (a) superfície (c) corte transversal apresentando o interior (b) e (d) superfície e corte transversal apresentando o interior com aumento de 200x

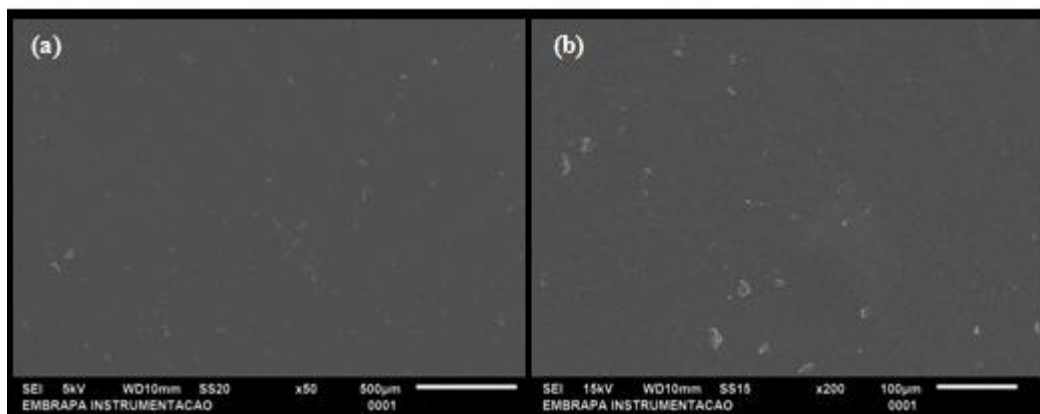


Fonte: Próprio autor

As imagens de MEV das amostras QSPC e QS60C estão ilustradas na Figura 15 e Figura 16, respectivamente. A amostra QSPC apresenta uma superfície mais lisa e compacta, sem defeitos apreciáveis e com ausência de macroporos, quando comparada à QS60C. Isso pode ser justificado devido à presença do fosfato de potássio monobásico contido na amostra QS60C (39).

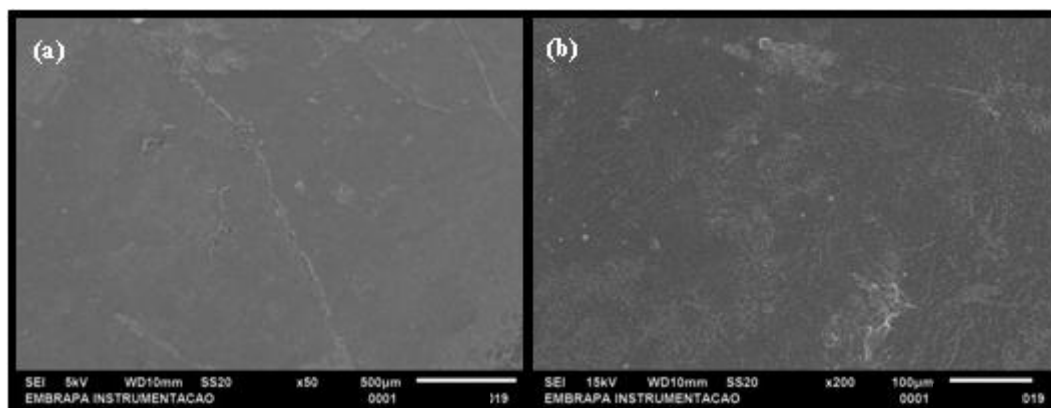
Através desses resultados mencionados, e das micrografias apresentadas das amostras obtidas pelos dois métodos de preparação, foi possível concluir que a metodologia de obtenção das amostras influencia diretamente na morfologia das amostras.

Figura 15. Imagens de MEV da QSPC (a) superfície (b) superfície com aumento de 200x



Fonte: Próprio autor

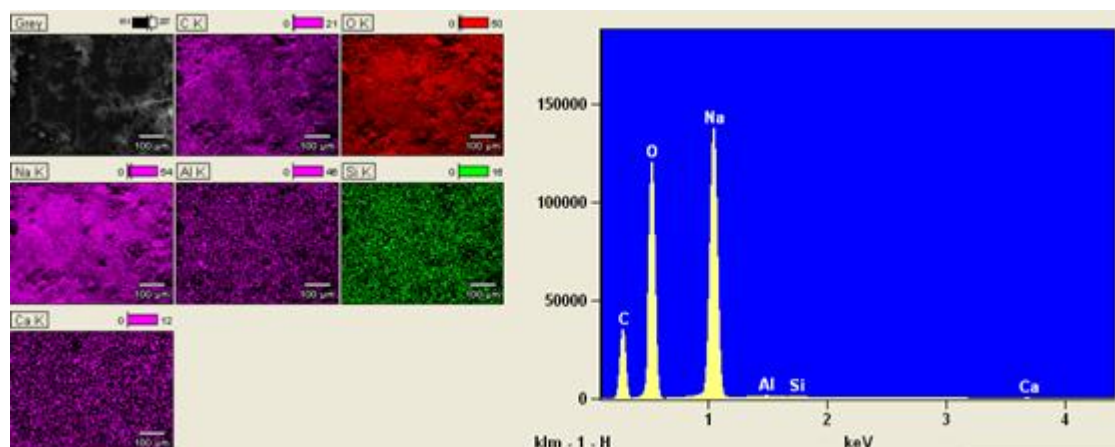
Figura 16. Imagens de MEV da QS60C (a) superfície (b) superfície com aumento de 200x



Fonte: Próprio autor

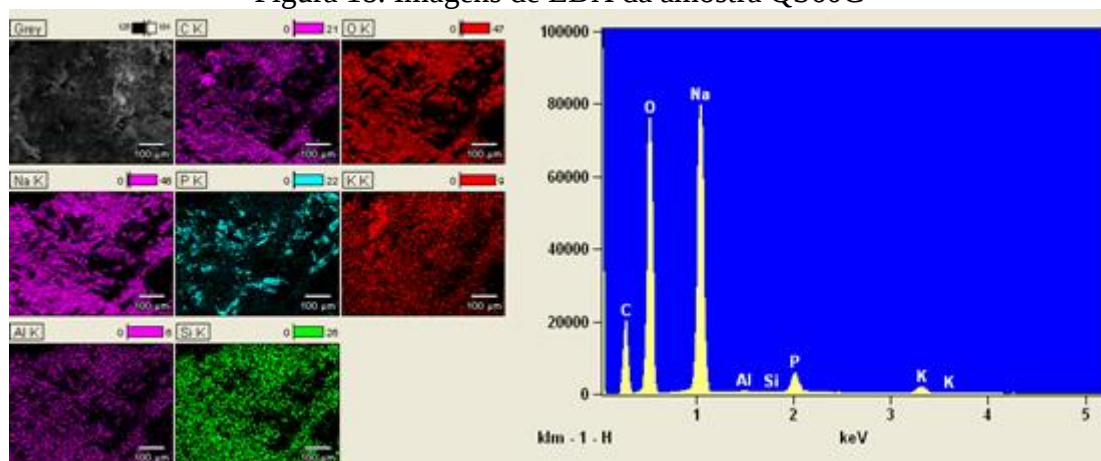
Os resultados de EDX das amostras QSPG, QS60G e QS60C estão ilustrados na Figura 17, Figura 18 e Figura 19, respectivamente. Verificou-se que os espectros das amostras QSPG e QS60G, apresentaram um pico intenso de sódio (Na), originário da neutralização com a solução de hidróxido de sódio. Na amostra QS60G nota-se a presença dos picos correspondentes aos elementos potássio e fósforo, mostrando que os mesmos foram incorporados na amostra.

Figura 17. Imagens de EDX da amostra QSPG



Fonte: Próprio autor

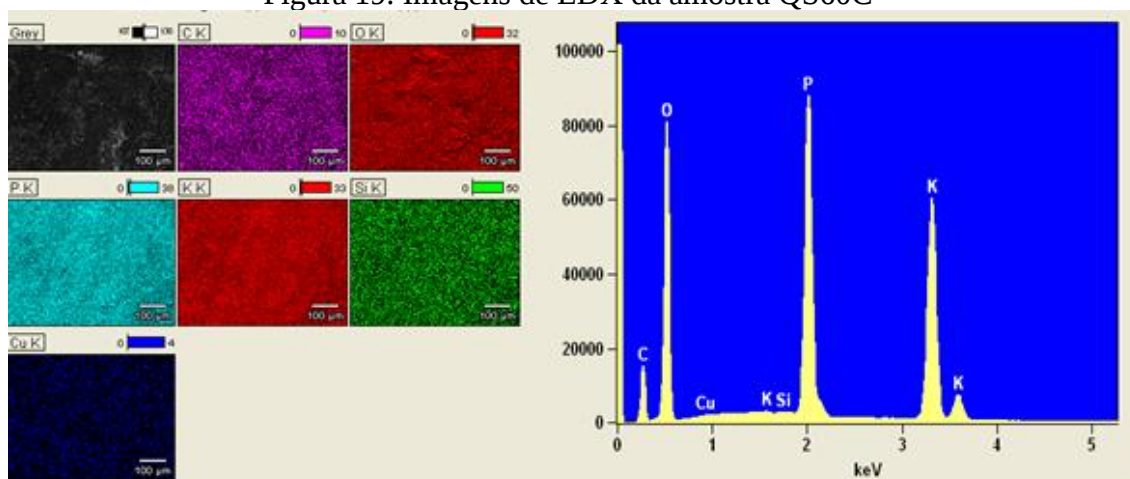
Figura 18. Imagens de EDX da amostra QS60G



Fonte: Próprio autor

Na Figura 19 está ilustrado o EDX da amostra QS60C. Neste espectro, notou-se que não constou a presença do elemento sódio nesta amostra, uma vez que, essa amostra não passou pelo processo de coagulação em solução de NaOH. Entretanto, os picos correspondentes ao fósforo e ao potássio estão presentes, bem como, possuem maior intensidade em comparação à amostra QS60G (Figura 18). Esses resultados confirmam aqueles apresentados na Figura 12, onde ficou confirmado uma maior quantidade dos elementos P e K na amostra QS60C em relação a amostra QS60G.

Figura 19. Imagens de EDX da amostra QS60C



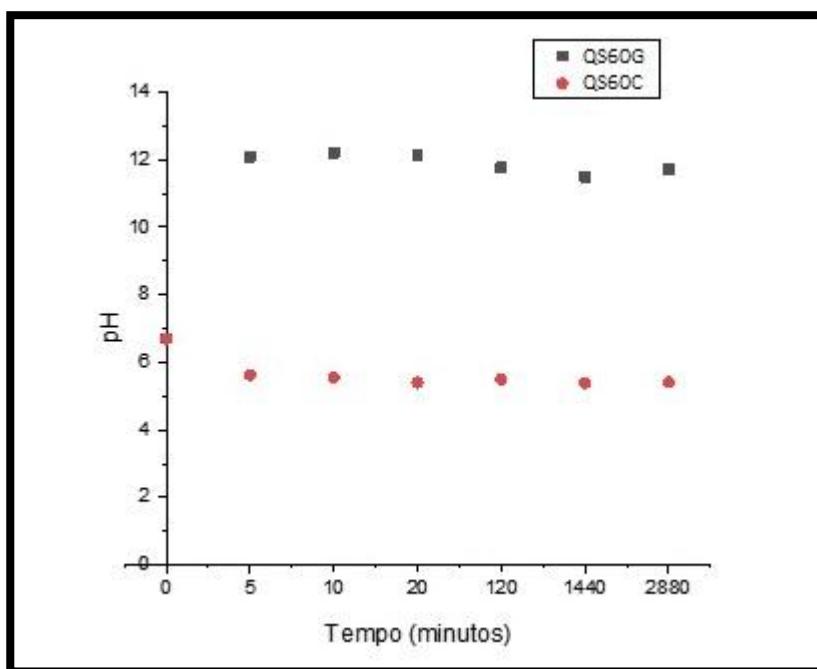
Fonte: Próprio autor

5.3 ESTUDOS DA LIBERAÇÃO DOS NUTRIENTES NPK EM SOLUÇÃO AQUOSA

As amostras QSPG e QS60G que foram imersas, praticamente não liberaram seus nutrientes nas soluções aquosas, em nenhum dos pHs propostos (5,4 e 6,7), durante os períodos analisados. Isto ocorreu porque essas amostras aumentaram o pH da solução imediatamente após seu contato. Na Figura 20 é exibido o comportamento do pH da água em função do tempo, após a imersão das amostras QS60G e QS60C. Como pode ser visto, após 5 minutos de imersão, o pH da solução contendo a amostra de QS60G subiu rapidamente de 6,7 para 12, mantendo-se constante até aproximadamente 20 minutos, e após este período, ainda que tenha sofrido um suave decréscimo, manteve-se muito básico até o final do período analisado. Sugere-se que a solução coagulante de NaOH tenha ficado retida na amostra de quitosana, sendo então liberada após o material ser adicionado em água deionizada, o que resultou na alcalinização da solução final, observado através do aumento do pH do meio. Pelo fato da quitosana não ser solúvel em meio alcalino, sua degradação não ocorreu e, com isso, a liberação dos nutrientes foi dificultada (13) (40) (41) (42).

Na solução aquosa que estava a amostra QS60C, ao contrário que ocorreu com a amostra QS60G, houve uma pequena acidificação da solução, como pode ser visto no gráfico da Figura 20, abaixando o pH inicial (6,7) da solução para um valor próximo a 5,5. Esta leve diminuição do pH provavelmente dá-se pela presença do ácido acético utilizado no processo de preparação das amostras. Este valor ácido de pH ocasiona a degradação da quitosana, favorecendo desta forma, a liberação dos nutrientes NPK (13).

Figura 20. Comportamento do pH de solução aquosa contendo amostras QS60G e QS60C



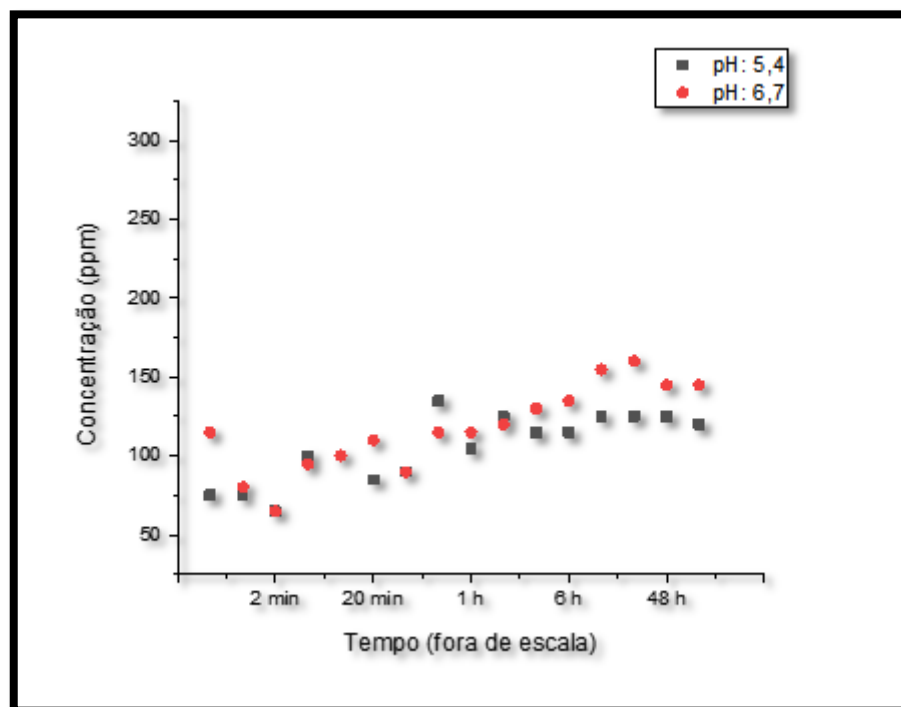
Fonte: Próprio autor

A seguir são apresentados os resultados de liberação desses nutrientes da amostra QS60C.

Os resultados da liberação dos nutrientes N, P e K em função do tempo de imersão para a amostra QS60C são apresentados na Figura 21, Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

O comportamento da liberação do nitrogênio pode ser analisado no gráfico da Figura 21. Verificou-se um aumento gradativo da quantidade liberada de nitrogênio, semelhante para os dois valores de pH, no período de tempo estudado. Até o período máximo de tempo analisado, a maior liberação de nitrogênio ocorreu em pH=6,7, no tempo de 24h, apresentando uma taxa de liberação próxima a 18% do nutriente. A fonte de nitrogênio da amostra é da própria estrutura da quitosana, portanto, sua liberação está diretamente relacionada com a degradação do polímero. Como a quitosana vai se degradando ao decorrer do tempo, consequentemente, ocorre a liberação do nitrogênio, o que explicou esse comportamento.

Figura 21. Comportamento de liberação do N (amostras QS60C)



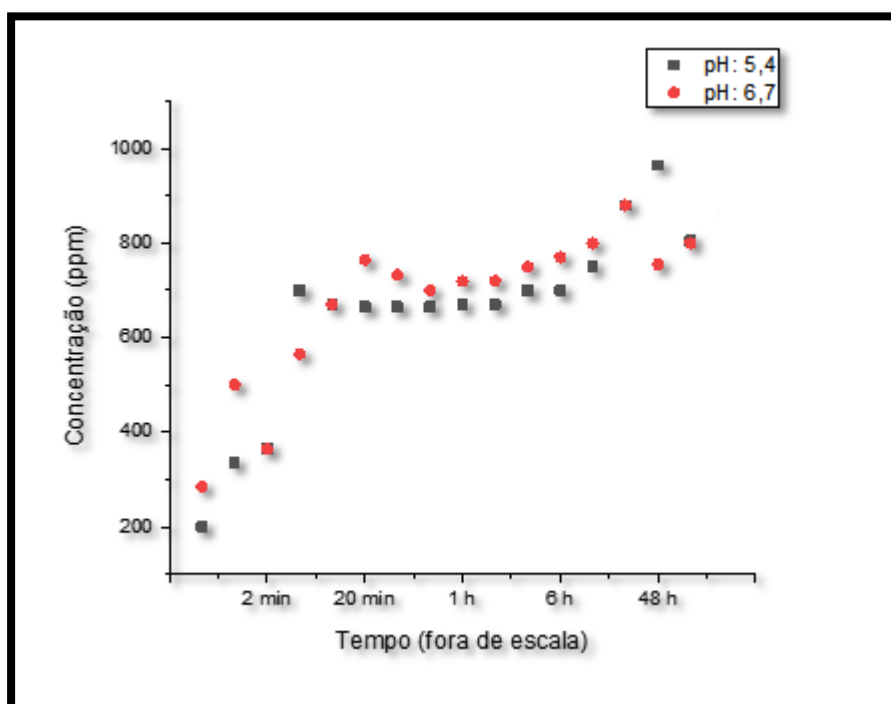
Fonte: Próprio autor

A liberação do fósforo e do potássio foi diferente do apresentado pelo nitrogênio. Pode-se ver na Figura 22 de liberação do P, que em 30 segundos já ocorreu a liberação de 12% de fósforo em pH=5,4 e 18% em pH=6,7. A taxa de liberação foi seguida por aumentos significativos, como por exemplo, em 5 minutos, ocorreu a liberação de 44% do nutriente em pH=5,4 e 37% em pH=6,7. A liberação foi se mantendo constante próxima aos 30 minutos, e a taxa máxima de liberação ocorreu no tempo de 48 horas, com cerca de 57% de liberação do fósforo, em pH=5,4.

A liberação do potássio, mostrado na Figura 23, foi quase que instantânea. Com 30 segundos, a amostra já tinha liberado mais de 60% do nutriente para valores de ambos os pHs. E em 2 minutos, apresentou uma taxa de liberação de potássio de aproximadamente 90% em pH=6,7 e 80% para o pH de 5,4, o que já foi o suficiente para mostrar que a liberação não ocorreu de forma lenta para este nutriente.

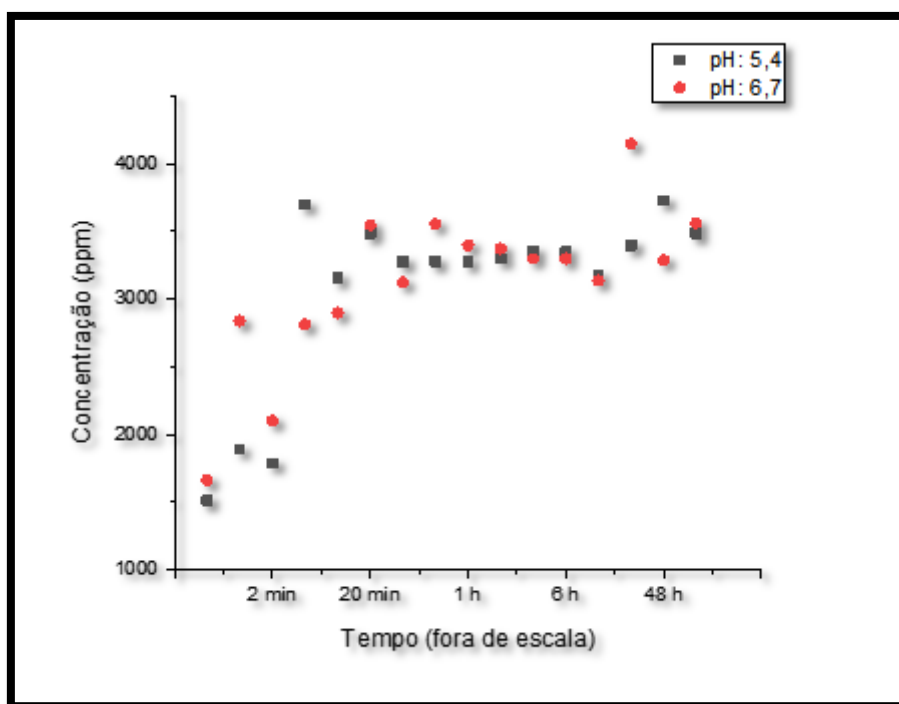
Como a fonte dos nutrientes fósforo e potássio foi o fertilizante KH_2PO_4 , utilizando a quitosana como carreador, acredita-se que esta liberação mais acentuada e imediata no início, está relacionada à liberação inicial daqueles elementos presentes na região superficial da amostra (43) (7).

Figura 22. Comportamento de liberação do P (amostra QS60C)



Fonte: Próprio autor

Figura 23. Comportamento de liberação do K (amostra QS60C)



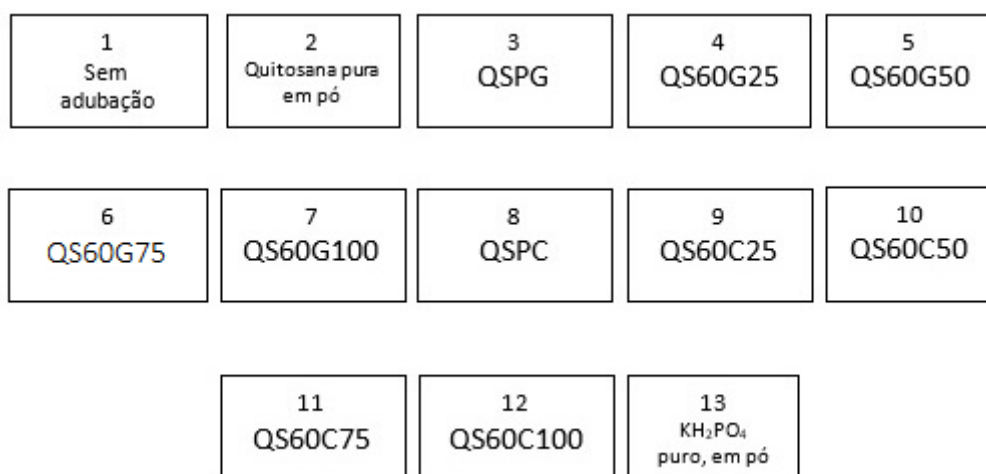
Fonte: Próprio autor

5.4 APLICAÇÃO DAS AMOSTRAS NA CULTURA DE ALFACES

Um estudo sobre a eficiência das amostras QS60G e QS60C foi realizado aplicando-as em mudas de alface. Este experimento foi realizado totalizando um período de 53 dias, sob as condições climáticas ambientais de uma das casas de vegetação da UNESP, como descrito no item 4.4.

O esquema da organização e disposição das alfaces é observado através da Figura 24. Na Figura 25 são exibidas as mudas de alface antes de serem transplantadas no solo, cujo tamanho médio era de 4 cm e finalmente, na Figura 26 pode-se observar as alfaces, enumeradas e identificadas, no dia em que foram alocadas no solo.

Figura 24. Esquema da disposição das alfaces



Fonte: Próprio autor.

Figura 25. Mudas de alface antes de serem transplantadas no solo (tamanho médio 4 cm)



Fonte: Próprio autor

Figura 26. Alfaces (enumeradas) no dia em que foram transplantadas



Fonte: Próprio autor

O solo que foi utilizado no experimento era classificado como Argissolo Vermelho distrófico de textura média (44). Segundo os limites de interpretação dos teores de nutrientes (45), as quantidades de fósforo e potássio encontradas neste solo foram consideradas ‘muito baixas’, fato que pôde ser verificado através de análise química (os valores obtidos foram iguais a P-resina = 2,33 mg/dm³ e K = 0,43 mmol_c/dm³).

A evolução das mudas de alface foi monitorada durante os 53 dias subsequente ao dia em que foram transplantadas no solo (Figura 26). Durante os 53 dias os vasos foram fotografados para visualização da evolução das plantas.

Decorridos 5 Dias Após o Transplântio (DAT) das alfaces, verificou-se uma uniformidade das mudas em relação ao crescimento e cor das folhas, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27. Alfaces com 5 DAT



Fonte: Próprio autor

Passados 10 DAT, notava-se poucas diferenças no crescimento das alfaces (Figura 28). Entretanto, após 20 DAT (Figura 29) claramente verificou-se a influência do tipo de fertilizante no crescimento e desenvolvimento das plantas, fato evidenciado na Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33, onde pode-se ver o efeito comparativo das amostras feitas pelos dois métodos, com 25, 50, 75 e 100% de nutrientes disponíveis, respectivamente.

É possível observar (Figura 29) que as plantas dos experimentos de 9 a 12 foram as que apresentaram maior desenvolvimento. Estes vasos foram adubados com as amostras de QS60C, mais especificamente QS60C25, QS60C50, QS60C75 e QS60C100, respectivamente. Comparando esses experimentos com os adubados com amostras QS60G (vasos enumerados de 4 a 7), verifica-se uma diferença expressiva no desenvolvimento das plantas.

Acredita-se que o baixo desenvolvimento dos pés de alface adubados com amostras QSPG e QS60G (vasos de 3 a 7) ocorreu pela indisponibilidade de nutrientes causado pelo aumento expressivo do pH do solo, que após análise, ao final da colheita das alfaces, apresentou pH no valor de 8,1. Como discutido nos resultados de liberação apresentados no item 5.3, o aumento do pH dificultou a liberação dos nutrientes das amostras. Outro fato relevante que deve ser considerado é que a alface não se desenvolve em culturas com pH alcalino. A faixa ideal de pH para plantação dessa hortaliça está entre 5,5 e 7, que nesta circunstância provavelmente estava muito alcalino para a sobrevivência da planta (13) (46).

No caso dos experimentos das alfaces adubadas com amostras pelo método casting (vasos de 8 a 12) o crescimento das plantas foi mais satisfatório, uma vez que, essas amostras conseguiram liberar seus nutrientes, assim como fizeram em solução aquosa.

Figura 28. Alfaces com 10 DAT



Fonte: Próprio autor

Figura 29. Alfaces com 20 DAT



Fonte: Próprio autor

Figura 30. 20 DAT (a) QS60C25 (b) QS60G25



Fonte: Próprio autor

Figura 31. 20 DAT (a) QS60C50 (b) QS60G50



Fonte: Próprio autor

Figura 32. 20 DAT (a) QS60C75 (b) QS60G75



Fonte: Próprio autor

Figura 33. 20 DAT (a) QS60C100 (b) QS60G100



Fonte: Próprio autor

Para evidenciar a diferença no desenvolvimento das plantas, compararam-se duas alfaces, adubadas com amostra QS60C50 e QS60G50 conforme ilustrado na Figura 34 (a) e (b), respectivamente. O pé de alface adubado com amostra QS60G50 (a) apresentou tamanho de aproximadamente 5 cm enquanto que a planta adubada com a amostra QS60C50 (b), tinha 12 cm. Além da diferença de tamanho entre essas alfaces, observou-se também uma diferença na cor da folha, que exibiu um verde mais intenso na muda da Figura 34 (b), indicando a presença e eficiência de absorção de nitrogênio na planta, nutriente responsável pelo crescimento e na formação de clorofila (4).

Figura 34. 20 DAT (a) alface com amostra QS60G50 (b) alface com amostra QS60C50



Fonte: Próprio autor

A partir de 20 DAT as diferenças no desenvolvimento tornaram-se muito mais evidentes, não somente no tamanho, mas também no aparecimento de algumas anomalias nas folhas das plantas.

Com 24 DAT (Figura 35) as plantas dos experimentos de 1 a 8 cresceram em média apenas 1,0 cm em relação ao tamanho do dia do transplântio. Além de baixo crescimento, algumas folhas das hortaliças exibiam necroses nas extremidades, fato característico da ausência de nutrientes essenciais, bem como, também apresentaram um tom verde claro nas folhas, indicando baixa concentração ou falta de nitrogênio e baixo índice de clorofila (5).

Nos demais experimentos (9 a 13), as alfaces se desenvolveram semelhantemente entre si, com altura média de 12 cm, mais quantidade de folhas e todas com cor verde forte, classificando boa nutrição de nitrogênio (4).

Figura 35. Alfaces com 24 DAT



Fonte: Próprio autor

Após 37 DAT, algumas alfaces dos experimentos 3, 7 e 8 morreram, como pode ser visto na Figura 36. Os experimentos 3 e 7 correspondem aos pés de alfaces adubados com amostras QSPG e QS60G100, respectivamente. Nestes vasos, foram aplicadas as maiores quantidades (desse tipo de amostra) como detalhado na Tabela 3. A provável causa da morte dessas alfaces está relacionada ao aumento do pH do solo, que provocou a insuficiência de macro e micronutrientes disponíveis para as plantas, devido a não liberação do NPK contido nas amostras e a deficiência de micronutrientes catiônicos, como Cu, Fe, Mn e Zn (46)

Ao se fazer uma comparação entre as plantas de alfaces dos experimentos de 4 a 7, onde foi variada a quantidades de amostras coaguladas aplicadas, verifica-se que conforme há o aumento da quantidade aplicada de amostra, o desenvolvimento das plantas foi claramente prejudicado, acarretando na morte de algumas mudas, como no caso do experimento 7. Este resultado mostra que quanto maior a quantidade dessa amostra aplicada no solo, mais tóxica ela se torna para a planta, impedindo a absorção dos micronutrientes, além de impedir que a quitosana se degradasse e liberasse os nutrientes, por se tratar de um ambiente alcalino, local insolúvel para o polímero (2) (46).

Nos experimentos de 9 a 12, onde foram aplicadas as amostras elaboradas por casting, o comportamento das plantas foi diferente. Neste caso, vê-se nitidamente que os pés de alface tiveram desenvolvimento superior tanto em altura média das plantas, (chegando a atingir 18 cm), como na formação de novas folhas. Além disso, essas amostras acidificaram levemente o solo, o que a literatura classifica como comportamento comum dos fertilizantes nitrogenados. Os fertilizantes nitrogenados, acidificam levemente o solo devido a reação de nitrificação de NH_4^+ transformando em NO_3^- . Este fato faz com que as plantas que absorvam nutrientes catiônicos e liberem mais H^+ , acidificando o solo, e conforme aumenta a concentração de íons H^+ , acidificando o solo, e conforme aumenta a concentração de H^+ , mais o pH do solo fica ácido (47).

Nesta condição de pH, o solo fica adequado para a cultura da alface, além de favorecer a liberação dos nutrientes e a absorção de micronutrientes, como Cobre, Manganês, Zinco e etc (2) (48).

Figura 36. Alfaces com 37 DAT



Fonte: Próprio autor

A Figura 37 ilustra uma fotografia das alfaces no dia da colheita (com 53 DAT). Sob uma perspectiva geral, é possível verificar diferentes tipos de desenvolvimento daquelas plantas que sobreviveram.

Todas as alfaces dos experimentos adubados com as amostras QS60C (experimentos enumerados de 9 a 12), sobreviveram e apresentaram desenvolvimento visualmente semelhantes entre si (Figura 37). Este comportamento também pode ser visto nas plantas do experimento de número 4, adubado com a amostra QS60G25. Apesar de essa amostra ser coagulada, acredita-se que a menor quantidade de amostra aplicada no solo (25%), provavelmente não conseguiu alcalinizar o pH do solo a níveis tóxicos para a planta, permitindo, portanto, a absorção dos micronutrientes essenciais disponíveis no solo e provavelmente liberando os nutrientes contidos na amostra (2).

As alfaces do experimento 1, sem adubação, embora não tenham morrido, também não se desenvolveram, indicando uma insuficiência de nutrientes. No experimento 2, as plantas apresentaram um pequeno crescimento (6 cm), porém, não satisfatório.

Figura 37. Alfaces com 53 DAT, dia da colheita



Fonte: Próprio autor

Como já tinha sido feita a análise do pH da água em contato com as amostras QS60G e QS60C, e, constatado que em presença das amostras QS60G, este aumentou imediatamente (informação disponível na Figura 20), fez-se também a análise do solo onde foram aplicadas essas amostras para constatar este fato. Correspondendo ao comportamento do pH da água, comprovou-se que as amostras coaguladas basificaram também o solo, apresentando este, ao final dos 53 dias, um pH de 8,1. Solos alcalinos possuem consideráveis quantidades de sais em solução, além do surgimento de bicarbonato (HCO_3^-) e altos teores de Na^+ e SO_4^{2-} , e para condições de aplicação em campo, o solo demanda concentrações relativamente baixas de sais. Além disso, com o aumento do pH do solo, ocorre a insolubilização dos íons alumínio (acima de pH 5,5) e dos micronutrientes catiônicos (Cu, Fe, Mn e Zn), a partir do pH 7,0), o que reduz a disponibilidade desses micronutrientes no solo, e conseqüentemente, prejudica a absorção pelas plantas (2).

Pode-se concluir, através destes resultados apresentados, que as amostras obtidas pelo método do gotejamento não foram eficazes, e em casos extremos foram prejudiciais para o desenvolvimento das alfaces causando a morte dessas plantas. Já para as amostras obtidas por casting, pôde-se verificar que foram eficazes, apresentando resultados satisfatórios.

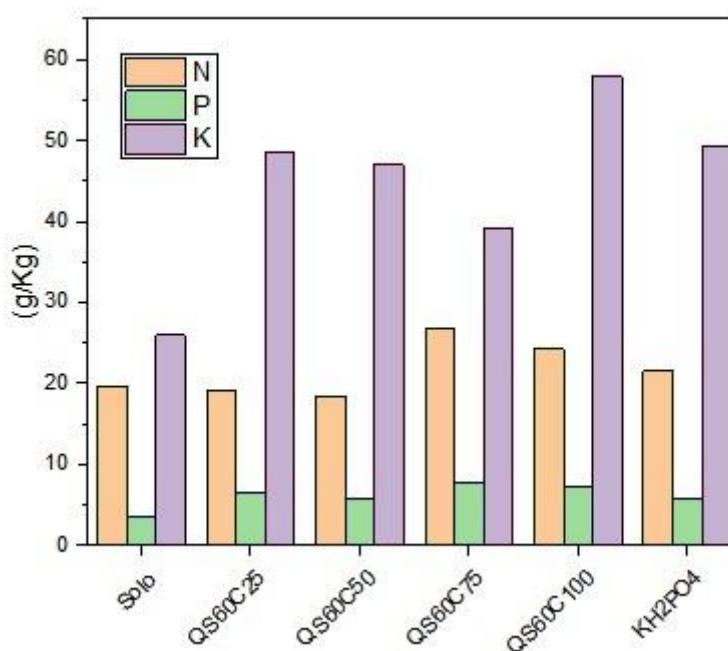
Além disso, foi analisado o teor de nutrientes NPK contido na parte aérea das alfaces após a colheita, dos experimentos: 1 (sem adubação), experimentos de 9 a 12 (adubados com amostras QS60C) e experimento 13 (adubado com o fertilizante KH_2PO_4). Com os valores de massa seca e teores dos nutrientes N, P e K, foi determinado o acúmulo de nutrientes multiplicando a quantidade de cada nutriente pela massa seca da amostra, e o resultado foi expresso em mg/planta (mg/pl), detalhados na Tabela 4.

Tabela 4. Massa verde e massa seca, teor e acúmulo dos nutrientes NPK da parte aérea das alfaces após colheita

Amostra	Massa Verde (g)	Massa seca (g)	Nitrogênio		Fósforo		Potássio	
			Teor (g/Kg)	Acúmulo (mg/pl)	Teor (g/Kg)	Acúmulo (mg/pl)	Teor (g/Kg)	Acúmulo (mg/pl)
Solo sem adubação	2,93	0,54	19,74	10,66	3,65	1,97	25,97	14,02
QS60C25	15,66	1,55	19,25	29,84	6,50	10,01	48,57	75,28
QS60C50	28,48	3,12	18,50	57,72	5,72	17,85	47,03	146,73
QS60C75	21,29	2,10	26,74	56,15	7,69	16,15	39,06	82,03
QS60C100	24,46	2,69	24,24	65,20	7,16	19,26	57,88	155,69
KH₂PO₄	7,42	0,72	21,49	15,47	5,90	4,25	49,23	35,45

Fonte: Próprio autor

Figura 38. Teor dos nutrientes NPK da parte aérea das alfaces (identificadas de acordo com a adubação de seus solos correspondentes) para os diferentes tipos de adubação



Fonte: Próprio autor

Com isso, verifica-se a partir da Tabela 4, que a planta adubada com o fertilizante QS60C100, obteve o maior acúmulo dos nutrientes nitrogênio, fósforo e potássio na planta, concluindo, portanto, que quanto maior a quantidade de amostra aplicada no solo, maior a liberação no solo e maior o acúmulo de NPK na planta, evidenciando sua eficiência perante as demais quantidades de amostras aplicadas.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho trouxe informações importantes referente ao possível desenvolvimento de sistemas de fertilizante de liberação modificada de nitrogênio, fósforo e potássio, utilizando apenas duas fontes de nutrientes, o KH_2PO_4 e a quitosana, acerca de dois métodos diferentes: gotejamento e casting.

A eficiência da incorporação no fósforo e do potássio na matriz polimérica da quitosana foi comprovada através dos espectros de EDX. Além disso, foi possível constatar que as amostras QS60C foram mais eficazes na incorporação dos nutrientes, mostrando picos de P e K mais intensos que as amostras QS60G. A menor taxa de incorporação dos nutrientes fósforo e potássio pelas amostras QS60G, ocorreu devido à forte diluição ocorrida na etapa de coagulação das amostras, com solução de NaOH.

As micrografias obtidas por MEV constataram uma superfície rugosa e irregular nas amostras QSPG e QS60G e, uma superfície mais lisa, compacta e com ausência de defeitos evidentes, nas QSPC e QS60C. Em ambos, a presença do KH_2PO_4 provocou maior irregularidade no material. Essa caracterização provou que o método de obtenção da amostra interfere diretamente na morfologia do material.

De maneira geral, os resultados de liberação obtidos da amostra QS60C, em solução aquosa, mostraram que os nutrientes nitrogênio e fósforo foram liberados de forma gradativa com o tempo, enquanto o potássio foi liberado quase que instantaneamente ao entrar em contato com a solução aquosa. Já nas amostras QS60G, a liberação dos nutrientes não foi relevante. A justificativa para este fato dá-se porque as amostras QS60G alcalinizaram a solução aquosa imediatamente ao entrarem em contato, para um $\text{pH}=12$, o que impediu a degradação do polímero, que é insolúvel em soluções básica, dificultando, desta forma, a liberação dos nutrientes. Em contrapartida, as amostras QS60C acidificaram levemente o meio, facilitando a degradação do polímero, e consequentemente, a liberação dos nutrientes.

Na aplicação em alfaves, as duas amostras apresentaram resultados opostos. As amostras feitas por gotejamento mostraram-se, em grande maioria, tóxicas às plantas, porque acarretaram no aumento do pH do solo, que ao final da colheita estava próximo a 8,2, assim como fizeram com a água, e a consequente dificuldade na liberação dos nutrientes e absorção de micronutrientes, ocasionando a morte das plantas. Por outro lado, as amostras obtidas por casting, em sua totalidade, contribuíram para o desenvolvimento e o crescimento saudável das

hortaliças. Estes resultados apresentam-se relevantes, principalmente quando se tem a visão de aplicação em campo.

Em virtude do que foi mencionado, este estudo abre novas oportunidades para posteriores estudos sobre formas de sistemas de fertilizantes de liberação modificada de nutrientes, devido aos resultados promissores exibidos.

.

REFERÊNCIAS

-
- [1] REETZ, H. F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. [S. l.]: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2017. 178 p.
- [2] RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.
- [3] GRILLO, R., SOUZA, P. M. S., ROSA, A. H., FRACETO, L. F. Nanopartículas poliméricas como sistemas de liberação para herbicidas. *In*: GRAFF, C. (org.), **Nanotecnologia, ciência e engenharia**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em https://www.researchgate.net/profile/Renato_Grillo2/publication/300006721_Nanopartículas_polimericas_como_sistemas_de_liberacao_para_herbicidas/links/5708079b08ae8883a1f7f1c6/Nanopartículas-polimericas-como-sistemas-de-liberacao-para-herbicidas.pdf Acesso em: 01 maio 2019.
- [4] POTASH & PHOSPHATE INSTITUTE. **Soil fertility manual**. Atlanta: Buford Hwy., 1979.
- [5] CASTANHEIRA, D. T.; VOLTOLINI, G. B.; RESENDE, L. S. **Adubação nitrogenada e potássica com fertilizantes de liberação controlada**. Lavras: UFLA, 2016. Disponível em <http://www.revistacampoenegocios.com.br/adubacao-nitrogenada-e-potassica-com-fertilizantes-de-liberacao-controlada/>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- [6] MOURA, M. J. Aplicações do quitosano em liberação controlada de fármacos: algumas considerações. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 8, n. 14, p. 1489, 2012.
- [7] MESSA, L. L.; FROES, J. D.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, p. 1215-1220, 2016.
- [8] MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. **J. Chem. Educ.**, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.
- [9] SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; FILHO, S. P. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000400009 Acesso 15/08/2018.
- [10] MARTINS, P. C. **Quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília – UNB, Brasília – DF, 2008.
- [11] SANTOS, E. M. S. **Modificação e caracterização da quitosana para uso como suportes em processos biotecnológicos**. 2009. 164 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, 2009.

-
- [12] MOURA, C. MUSZINSKI, P. SCHMITD, C. ALMEIDA, J. PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Furg, Vektor**, Rio Grande, v. 16, n. 1/2, p. 37-45, 2006.
- [13] GONSALVES, A. A., ARAÚJO, C. R. M., SOARES, N. A., GOULART, M. O. F., ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.
- [14] ILLUM, L. Chitosan and its used as a pharmaceutical excipiente: review. **Pharmaceutical research**, New York, v. 15, n. 9, p. 1326-1333, 1998.
- [15] BERGER, L. R. R.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, N. P. Perspectivas para o uso da quitosana na agricultura. **Revista ibero-americana de polímeros**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 195-215, 2011.
- [16] LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B. Controlled release fertilizers. **Polish journal chemical technology**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 81-84, 2007.
- [17] MARSCHENER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic, 1995. 889 p.
- [18] EMBRAPA. **Portal do agronegócio, ciência do adubo da agricultura brasileira**. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <https://www.portaldoagronegocio.com.br/artigo/ciencia-o-adubo-da-agricultura-brasileira-3696>. Acesso em: 10 dez. 2018.
- [19] GLOBALFERT. Boletim GlobalFert, principais países consumidores de fertilizantes por nutriente. [S. l.], 2019. Disponível em <https://globalfert.com.br/boletins-gf/11>. Acesso em: 10 jan. 2019.
- [20] SANTOS, M.; GLASS, V. (org.) **Atlas do agronegócio: fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos**. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll, 2018.
- [21] LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos**. 3 ed. São Paulo: Anda, 2000. Disponível em: http://www.anda.org.br/multimedia/boletim_04.pdf . Acesso em: 08 mar. 2018.
- [22] WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer it with controlled-release and water retention. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 72, p. 240-247, 2008.
- [23] ISHERWOOD, K. F. **Mineral fertilizer use and the environment**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2000. Disponível em: http://www.anda.org.br/multimedia/fertilizantes_meio_ambiente.pdf. Acesso em: 08 mar. 2018.
- [24] SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. *In*: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. Proceedings [...] Paris: International Fertilizer Industry Association, 2005. p.1-15.

-
- [25] AAPFCO. **Commercial fertilizers**. Lexington: Association of American Plant Food Control Officials, University of Kentucky, 1997.
- [26] GRILLO, R. **Desenvolvimento de sistemas de liberação modificada para herbicidas triazínicos utilizando nanocápsulas poliméricas**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2011.
- [27] TRINH, T. H; KUSHAARI, K. Dynamic of water absorption in controlled release fertilizer and its relationship with the release of nutrient. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 148, p. 319-326, 2016.
- [28] SHAVIV, A.; RABAN, S.; ZAIDEL, E. Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 10, p. 2251-2256, May 2003.
- [29] LOPES, L. C.; PIAI, J. F.; FAJARDO, A. R.; RUBIRA, A. R.; MUNIZ, E. C. Propriedades de hidrogéis constituídos de quitosana e sulfato de condroitina na presença de teofilina intumescidos em diferentes pHs. *In*: CBPOL, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais [...]** Foz do Iguaçu, 2009. Disponível em <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/308.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019
- [30] TEIXEIRA FILHO, M. C. M.; SILVA, M. R.; MORAES, S. M. B.; BENETT, C. G. S.; SILVA, K. S.; BUZZETTI, S. **Manual prático de avaliação do estado nutricional das plantas: análise foliar: 2. versão**. Ilha Solteira: Universidade Estadual Paulista., 2010.
- [31] MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Potafós, 1997. 319 p.
- [32] CARMO, C. A. F. S., ARAÚJO, W. S., BERNARDI, A. C. C., SALDANHA, M. F. C. **Método de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000.
- [33] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Manual de métodos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF, 2013. 150
- [34] SALA, F. C.; COSTA, C. P. PiraRoxa: cultivar de alface crespa de cor vermelha intensa. **Horticultura Brasileira**, Brasília, DF, v. 23, n. 1, p.158-159, 2005.
- [35] HENZ, G. P., SUINAGA, F. Tipos de alface cultivados no Brasil. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2009. 7 p. ISSN 1414-9850 (Embrapa Hortaliças. Comunicado Técnico, 75)

-
- [36] LUZ, A. O., SEABRA JR, S., SOUZA, S. B. S., NASCIMENTO, A. S. Resistência ao pendoamento de genótipos de alfaces em ambientes de cultivo. **Agrarian.**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 71-82, 2009.
- [37] 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. 285 p. (Boletim Técnico, 100).
- [38] BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 1-7, 1999.
- [39] CORDEIRO, P. H. Y.; ZANDONAI, C. H.; SILVA, C. F.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólita com prata. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 5, p. 492-502, 2015.
- [40] TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 306-312, 2005.
- [41] DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 160-163, 2008.
- [42] KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 9, n.3, 1999.
- [43] AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; MENEZES, E. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; MATTOSO, L. H. C. Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. **R. Bras. Ci. Solo**, Brasília, DF, p. 1643-1649, 2008.
- [44] SANTOS, H. G.; ALMEIDA, J. A.; OLIVEIRA, J. B.; LUMBRERAS, J. F.; ANJOS, L. H. C.; COELHO, M. R.; JACOMINE, P. K. T.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, V. A. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2013. 353 p.
- [45] RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. 285 p.
- [46] SANTOS, A. N.; SOARES, T. M.; SILVA, E. F. F.; SILVA, D. J. R.; MONTENEGRO, A. A. A. Cultivo hidropônico de alface com água salobra subterrânea e rejeito da dessalinização em Ibimirim PE. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, Campina Grande, v.14, n. 9, p. 961-969, 2010.

[47] ROSOLEM, C. A.; FOLONI, J. S. S.; OLIVEIRA, R. H. Dinâmica do nitrogênio no solo em razão da calagem e adubação nitrogenada, com palha na superfície. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, DF, v. 38, n. 2, 2003.

[48] EFFEGEN, C., CAMPANHARO, A., BRUMATTI, J. A., FERREIRA, F. A., FERNANDES, A. A., CAMPANHARO, M. Efeitos de fontes e doses de nitrogênio na acidificação de um solo cultivado com repolho. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 2016, Natal. **Anais [...]** Natal: [s. n.], 2016.