

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese/dissertação será disponibilizado somente a partir de 12/02/2023

At the author's request, the full text of this thesis / dissertation will not be available online until February 12, 2023

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 Reis, Heitor Pontes Gestal
Fosfatos nanométricos dispersos em ureia na eficiência agronômica
de fósforo em solo oxidico / Heitor Pontes Gestal Reis. -- Botucatu,
2021
116 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu
Orientador: Dirceu Maximino Fernandes

1. Adubos e fertilizantes. 2. Nanotecnologia. 3. Fertilizantes
fosfatados. 4. Pastagens. 5. Ciência do solo. I. Título.

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

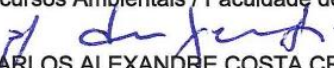
AUTOR: HEITOR PONTES GESTAL REIS

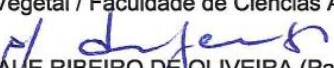
ORIENTADOR: DIRCEU MAXIMINO FERNANDES

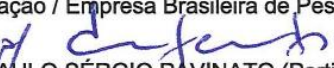
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA (AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:


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 Agrônômicas (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 ⁻¹) 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 ⁻¹) 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 ₂) 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 ₂), P resina (mg. kg ⁻¹) e P total (mg. kg ⁻¹) 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

	INTRODUÇÃO GERAL.....	23
	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
	VISÃO GERAL E OBJETIVOS.....	40
1	CAPÍTULO 1 – VISUALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZONAS DE DIFUSÃO DE FÓSFORO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE NANO FERTILIZANTES NO SOLO.....	41
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
2	CAPÍTULO 2 – ROLE OF SLOW-RELEASE PHOSPHATE NANO FERTILIZERS IN FORAGE NUTRITION AND PHOSPHORUS LABILITY.....	63
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
3	CAPITULO 3 – AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE FOSFATOS NANOMÉTRICOS EM UM SOLO OXÍDICO	91
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
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
	REFERÊNCIAS	111

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

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 (α -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.