

USO DE NANOCOMPÓSITOS FERTILIZANTES PARA DISPONIBILIZAÇÃO EFICIENTE DE FÓSFORO E NITROGÊNIO PARA O SOLO

Amanda S. Giroto^{1,2}, Gelton Geraldo Fernandes Guimarães², Caue Ribeiro²

*1Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química - Rod. Washington Luiz, km 235,
São Carlos - SP, CEP: 13565-905, Brasil (asgiroto@gmail.com)*

*2Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos - SP, CEP: 13560-970, Brasil
(caue.ribeiro@embrapa.br)*

Classificação: 4 - Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio
4.1- Nanoestruturas para a Liberação controlada

Resumo

O desenvolvimento de práticas de fertilização eficazes tornou-se cada vez mais importante devido à demanda global cada vez maior de produção de alimentos. Uma abordagem para melhorar a eficácia da fertilização com fosfato e uréia é realizar a incorporação desses compostos em nanocompósitos que de forma a controlar a liberação de ureia e fósforo (P) no solo. Assim, o trabalho consistiu na preparação de nanocompósitos a partir da dispersão de partículas de hidroxiapatita em ureia (Ur) ou misturas de amido/ureia termoplástico (TPSUr) como matrizes, nas proporções de 50% e 20%. Esses materiais foram submetidos a testes em solo de forma a simular o comportamento dos compósitos em sistemas mais próximo do real. partiu. Foi possível verificar que a interação resultante da dispersão de Hap na matriz de ureia reduziu a adsorção de fósforo e conseqüentemente proporcionou maior disponibilidade de desse nutriente após 4 semanas de incubação no solo.

Palavras-chave: Liberação Lenta; Fosfatos; Dispersão; Ureia.

USE OF COMPOSITES FERTILIZER FOR PHOSPHORUS AND NITROGEN AVAILABILITY IN SOIL

Abstract

The development of effective fertilization practices has become increasingly important due to the ever-increasing global demand for food production. One approach to improve the efficiency of fertilization with phosphate and urea is to incorporate these compounds into nanocomposites that control the release of urea and phosphorus (P) in the soil. Thus, the work consisted in the preparation of nanocomposites from the dispersion of hydroxyapatite particles in urea (Ur) or mixtures of thermoplastic starch / urea (TPSUr) as matrices, in proportions of 50% and 20%. These materials were subjected to soil tests in order to simulate the behavior of the composites in systems closer to the real. leave. It was possible to verify that the interaction resulting from the dispersion of Hap in the urea matrix reduced the adsorption of phosphorus and consequently provided greater availability of this nutrient after 4 weeks of incubation in the soil.

Keywords: ControlledRelease; Phosphate; Dispersion; Urea.

Publicações relacionadas: Publicado em Scientific Reports 7:46032. doi: 10.1038/srep46032

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) e o fósforo (P) são dois importantes macronutrientes responsáveis pelo crescimento e rendimento de culturas agrícolas. O desenvolvimento de práticas eficientes de fertilização tornou-se cada vez mais importante devido à crescente demanda global por produtos alimentares. Cerca de 40-70% de N e 80-90% de P aplicados como fertilizantes normais são perdidos para o ambiente ou ligados quimicamente no solo e não estão disponíveis para plantas (LARA-CABREZAS et al., 1999; Guo et al., 2005; JAROSIEWICZ, TAMASZEWSHA, 2003; WU, LIU, 2015; EL-AILA et al. 2015).

A baixa eficiência dos fertilizantes de P é atribuída à formação de óxidos à base de Fe e Al, especialmente em solos tropicais. A maioria dos P liberados da matéria orgânica e dos fertilizantes são rapidamente eliminados por minerais do solo e transformado em compostos inorgânicos insolúveis que são suscetível a lixiviação (ANSTOETZ et al., 2015). As concentrações de PO_4^{3-} no solo são normalmente muito baixas (menos de 0,01 a 1,00 ppm) (JUO, FOX, 2015; BORGGAARD et al., 1990). Por outro lado, a alta volatilização de NH_3 devido a uma hidrólise rápida da ureia, leva a uma acumulação de NH_4^+ e aumento do pH do solo. Recentemente, o uso de fertilizantes de liberação lenta (SRF) foi considerado uma estratégia promissora para melhorar utilização de macronutrientes. Os fertilizantes de liberação lenta são projetados para liberar gradualmente seus teores de nutrientes para coincidir com a necessidade de nutrientes das plantas. A combinação de ureia e fosfato dentro de uma única matriz tem o potencial de diminuir a fixação P no solo. O alto pH criado na matriz de amido da conversão de ureia a NH_4^+ pode mudar a dinâmica de fixação química do fósforo no solo. Portanto, a dispersão de minerais ricos em fosfato e uréia em amido termoplástico para a formação de nanocompósitos pode fornecer controle sobre a liberação de ureia e aumento da disponibilidade de P no solo. No presente trabalho, apresentamos a síntese de nanocompósitos produzidos a partir de TPS, ureia e fosfato como uma matriz de fertilizante de liberação lenta. E foram avaliados os papéis sinérgicos desempenhados pelas matrizes hospedeiras na prevenção da imobilização de fosfato e volatilização de nitrogênio quando em contato com o solo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Liberação e Disponibilidade de fósforo em solo

A liberação de fósforo no solo foi avaliada usando amostras de solo (50 g amostra⁻¹) seguida da incubação de Hap, SSP (Super Simple, fertilizante comercial) ou nanocompósitos na razão de 5000:1 solo:P (g g⁻¹) em sacos plásticos com capacidade de 300 mL. Água destilada foi adicionada para manter a umidade do solo em 80% de sua capacidade de retenção de água. Amostras foram incubadas por 0 e 42 dias em temperatura e umidade controlada. Depois do período de incubação, os solos foram secos em ar e passados em peneira de 2 mm. O fósforo disponível foi extraído com água e resina aniônica conforme proposto por Quaggio e Raij (2001). A extração de P com água foi realizado na razão de 1:5 água:solo. Onde 5 g de solo foi pesados em tubos Falcon de 50 mL e adicionados a eles 25 mL de água. Agitou-se os tubos e após a agitação a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min e o sobrenadante (extrato) foi coletado para determinação de P disponível. Este procedimento de extração foi repetido três vezes para cada tratamento. O conteúdo de P extraído (P-água) e (P-resina) foi medido por espectrometria de absorção molecular. O conteúdo de P no solo no momento inicial da incubação (0 dia) também foi determinado assim como o pH (H₂O) do solo (razão solo: água, 1:2,5) utilizando um eletrodo de vidro.

As quantidades de P disponível foram expressas pela porcentagem do total de P aplicado ao solo. As porcentagens de P extraído pela água foram expressas como a soma das três sucessivas extrações. As diferenças entre os valores médios foram determinadas pela análise de variância (ANOVA) e teste F. As diferenças entre pares de tratamento foram determinadas pelo teste de Duncan com nível de significância de 0,05.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A liberação de P a partir das fonte Hap, SSP ou nanocompósitos aplicados ao solo foi avaliada em 0 após 42 dias de incubação aeróbia com temperatura e umidade controladas. A fração de fósforo disponível (lábil) foi extraída em água e resina aniônica. A disponibilidade de P no solo exibiu um comportamento semelhante para ambos os extratores, mas com diferentes extensões. A resina de troca de ânions promoveu uma maior extração da fração de P disponível, com valores entre 44 e 97% do total de P aplicado, enquanto a água extraiu somente uma pequena fração de P disponível, com valores variando entre 1 e 26%.

A Tabela 1 mostra a fração de P disponível em água no início (0 dia) e após o período de incubação (42 dias), em relação ao P total incubado no solo. O SSP e Hap pura tiveram solubilidade em água semelhante no início da incubação, com uma média de 26 e 21% do P total, respectivamente. A dispersão de Hap dentro da matriz de ureia, como nos nanocompósitos UrHap50 e UrHap20, não

aumentou a liberação de P em comparação com o Hap puro. Por outro lado, a matriz TPSUr diminuiu a liberação de P da Hap. Este resultado pode ser atribuído a maior solubilidade em solo da Hap, semelhante à da SSP, que não refletiu o efeito da dispersão da matriz solúvel quando aplicado ao solo. Para a matriz TPSUr pode ser atribuída o efeito de retenção e o controle de liberação fornecido pelo polímero, atuando como uma barreira física e retardando a liberação de P para o solo, diferente da observada na solução de liberação de ácidos cítrico a 2%.

Após 42 dias houve uma redução da fração lábil de P no solo extraído com água para SSP e Hap, em comparação com o P disponível no início da incubação. Essa redução é atribuída à adsorção de P pelos colóides do solo. O solo possui características que promoveram uma alta adsorção de P, como: baixo pH, baixo teor de P disponível, pouco teor de P remanescente e alto potencial de acidez. Além disso, a prevalência de óxidos de Fe e Al em neste solo torna o P mais suscetível à adsorção.

Tabela 1. P disponível na fração de solo extraída com água (P-água) e extraída por resina aniônica (resina P) após o período de incubação aeróbia SSP de Hap e nanocompósitos em comparação com o P aplicado ao solo.

Tratamento	% P disponível			
	P-água		P-resina	
	0 dia	42 dias	0 dia	42 dias
Hap	21.0 ab*	2.9 c	96.2 a	44.1 d
SSP	25.9 a	3.4 c	91.8 a	49.1 d
UrHap20	19.6 b	25.6 a	97.5 a	87.3 a
UrHap50	19.9 b	22.3 a	81.9 a	88.6 a
TPSUr/Hap20	11.4 c	0.7 d	76.0 a	62.6 bc
TPSUr/Hap50	4.6 d	10.6 b	69.2 a	73.8 ab

* Valores médios relatados por incubações triplicadas. Os valores dentro de uma coluna seguida pela mesma letra não diferem significativamente pelo teste de Duncan com um nível de significância de 0,05.

Enquanto que os nanocompósitos UrHap50 e UrHap20 apresentaram uma maior disponibilidade de P após o período de incubação, mostrando uma diminuição da adsorção de P pelo solo em comparação com SSP e Hap. Este resultado pode ser explicado por dois fatores: o primeiro está relacionado ao aumento do pH do solo em torno das partículas devido à hidrólise da ureia, que pode atingir o valor entre 8 a 9. O segundo fator é a interação entre o íons NH_4^+ formados durante a hidrólise da liberação de ureia e ânion P de Hap, proporcionando uma redução na adsorção de fósforo.

A Tabela 2 mostra a mudança de pH após a incorporação dos fertilizantes ou nanocompósitos no solo no tempo inicial (0 dia) e 42 dias após a incubação. O pH do solo aumentou para Hap e os tratamentos com compósitos no tempo inicial, que pode ser atribuído ao maior pH dessas fontes (pH \approx 6 para Hap e 7 para ureia) em relação ao pH inicial do solo (pH = 5,19).

Tabela 2. Valor do pH após o período de incubação aeróbia do solo, SSP, Hap e nanocompósitos no solo.

Tratamento	pH depois da incubação		Δ pH ²	
	0 dia	42 dias	0 dia	42 dias
Solo	5,19 \pm (0,04) ¹	4,94 \pm (0,03)	-	-
Hap	6,09 \pm (0,04)	4,85 \pm (0,02)	0,90	- 0,08
SSP	4,91 \pm (0,02)	5,24 \pm (0,04)	- 0,28	0,30
UrHap20	6,36 \pm (0,03)	7,20 \pm (0,01)	1,17	2,26
UrHap50	7,09 \pm (0,05)	7,90 \pm (0,05)	1,90	2,97
TPSUr/Hap20	5,84 \pm (0,01)	6,30 \pm (0,06)	0,65	1,37
TPSUr/Hap50	6,31 \pm (0,02)	7,58 \pm (0,06)	1,12	2,65

¹ Valores médios relatados a partir de três núcleos de solo replicados, com desvios padrão entre parênteses.

² Diferença em pH de cada tratamento em relação ao solo.

Por outro lado, observou-se uma pequena diminuição no pH do solo após a incorporação do SSP, relacionada ao seu caráter ácido. Após 42 dias de incubação, o pH do solo fertilizado com Hap ou SSP manteve-se próximo do pH do solo sem a fertilização, com pH em torno de 5. No entanto, no

mesmo período, o solo incubado com os nanocompósitos mantiveram um pH maior em comparação com o solo controle, apresentando valores entre 6,30 e 7,90. Esse aumento no pH local é provocado pela hidrólise da ureia seguido pela baixa CEC e capacidade tampão do solo. Assim, os resultados indicaram que a interação entre ureia e Hap, para ambos os nanocompósitos UrHap50 e UrHap20, proporcionaram disponibilização do fósforo mais homogênea durante toda a incubação.

A extração do P disponível pela resina aniônica apresentou a mesma tendência que para o P extraído por água. No entanto, através do uso da resina é possível extrair uma maior fração de P-lábil (Tabela 1). Após 42 dias de incubação da Hap e SSP, a disponibilidade de P diminuiu para 42 e 52%, respectivamente, demonstrando uma adsorção P. Por outro lado, os nanocompósitos contendo Ur/Hap apresentaram pouca variação durante o mesmo período e apresentaram uma maior disponibilidade de P com valores entre 82 e 97% em relação ao P total aplicado ao solo. Da mesma forma, os nanocompósitos contendo TPSUr/Hap também apresentaram uma disponibilização de fósforo mais homogênea durante o período de incubação, porém com valores um pouco menores que variaram entre 62 e 76%.

4 CONCLUSÃO

The control over the nutrient release and homogenous availability of nutrients in the soil are desirable characteristics of fertilizers that have increased interest in research. In this paper we present the results of the P-availability in the soil. In the conditions tested in this work, the interaction between Hap and urea are probably the responsible factors that reduced phosphorus immobilization and consequently greater P availability in the soil during the incubation period.

REFERÊNCIAS

1. LARA-CABEZAS, W. A. R. et al. Calibration of a semi-open static collector for determination of ammonia volatilization from nitrogen fertilizers. *Communications soil science plant analysis*, v. 30, 389-406, 1999.
2. GUO, M. Y. et al. Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, 4206-4211, 2005.
3. JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, 413-417, 2003.
4. WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water retention. *Carbohydrates Polymers*, v.72, 240-247, 2008.
5. EL-AILA, H. I.; EL-SAYED, S. A. A; YASSEN, A. A. Response of Spinach Plants to Nanoparticles Fertilizer and Foliar Application of Iron. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v.4, 181-185, 2015.
6. Anstoetz, M. *et al.* Novel Applications for Oxalate-Phosphate-Amine Metal-Organic-Frameworks (OPA-MOFs): Can an Iron-Based OPA-MOF Be Used as Slow-Release Fertilizer? *Plos One* v.10, n.12, 1-16, 2015.
7. JUO, A. S. R.; FOX, R. L. Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa. *Soil Science*. v. 124, 370-376, 1977.
8. BORGGAARD, O. K. et al. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils. *European Journal of Soil Science*, v. 41, 443-449, 1990.
9. QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total in *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais* (eds Raij, B. van, Andrade, J. C., Cantarella, H. & Quaggio, J. A.) 181-188 (Instituto Agrônômico, 2001).