

## USO DA VULCANIZAÇÃO INVERSA PARA A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES MULTIFUNCIONAIS DE ENXOFRE

(Stella Fortuna do Valle<sup>a,b</sup>, Amanda Soares Giroto<sup>a,b</sup> e Caue Ribeiro<sup>b</sup>)

(<sup>a</sup>Universidade Federal de São Carlos, <sup>b</sup>Embrapa Instrumentação) stellafvalle@gmail.com

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

### Resumo

O enxofre (S) é um macronutriente importante para o desenvolvimento vegetal e sua deficiência nos solos tem sido um problema em muitas regiões agrícolas atualmente. O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de um fertilizante à base de enxofre elementar (S<sub>8</sub>) com uma estrutura mais acessível aos microrganismos que promovem a oxidação deste elemento. Para isso, utilizou-se a técnica de vulcanização inversa, com o S<sub>8</sub> e óleo vegetal como reagentes, obtendo-se assim materiais funcionais com cadeias de enxofre polimérico. Na caracterização por FTIR observou-se o rompimento das insaturações do óleo e o surgimento de ligações S-S e C-S. A análise por MEV revelou uma morfologia homogênea, formada por uma única fase, confirmando a formação do material proposto.

**Palavras-chave:** Vulcanização Inversa; Enxofre; Polímero; Fertilizante.

### USE OF INVERSE VULCANIZATION FOR THE PRODUCTION OF MULTIFUNCTIONAL SULFUR FERTILIZERS

#### Abstract

Sulfur (S) is an important macronutrient for vegetable development and it's deficiency in soils has been a problem in several agricultural regions nowadays. The aim of this study is the development of a fertilizer based on elemental sulfur (S<sub>8</sub>) with a more accessible structure for the microorganisms which promote the element's oxidation. In order to achieve that, the inverse vulcanization technique was performed, with S<sub>8</sub> and vegetable oil as reagents, hence producing functional materials with polymeric sulfur chains. Through FTIR characterization was possible to observe the rupture of the oil's unsaturated bonds and the appearance of S-S and C-S bonds. The SEM analysis revealed a homogeneous morphology, containing a single phase, confirming the formation of the proposed material.

**Keywords:** Inverse Vulcanization; Sulfur; Polymer; Fertilizer.

## 1 INTRODUÇÃO

O enxofre (S) é um macronutriente essencial para o crescimento vegetal e, ainda assim, pouca atenção foi direcionada a esse nutriente nas últimas décadas, visto que a quantidade demandada pelas plantações já era adequadamente fornecida pelos próprios solos e por meio de deposição atmosférica (SCHERER, 2001). Contudo, a tendência observada atualmente em muitas regiões agrícolas é de solos com deficiência neste elemento, havendo uma crescente preocupação em se adotar fertilizantes à base de enxofre (DEGRYSE et al., 2016). A aplicação do enxofre elementar (S<sub>8</sub>) tem despertado interesse como fertilizante, principalmente em função de seu elevado teor em S. Nesta forma o elemento não se encontra prontamente disponível para ser absorvido pelas plantas, sendo necessário primeiramente sua oxidação em sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), processo biológico mediado por fungos e bactérias (DEGRYSE et al., 2016; ZHAO et al., 2017). A baixa taxa de oxidação do S<sub>8</sub> é uma das grandes limitações de suas aplicações mais tradicionais, sendo assim essencial investigar novas estratégias para facilitar o processo oxidativo (HOROWITZ; MEURER, 2006). Uma alternativa para tal seria desenvolver materiais nos quais as cadeias de enxofre estejam mais acessíveis para o contato com os microrganismos que promovem a oxidação.

Sob condição ambiente, o enxofre elementar existe predominantemente na forma de anéis contendo 8 membros. Quando aquecido acima de 159°C inicia-se o processo de polimerização por abertura do anel (*ring opening polymerization*, ROP), gerando assim cadeias poliméricas de enxofre

com elevado peso molecular. Entretanto, devido à reversibilidade desta reação, ocorre a despolimerização do produto ao resfriar o mesmo (GRIEBEL et al., 2016; WORTHINGTON; KUCERA; CHALKER, 2017). Para contornar esse problema Pyun e colaboradores desenvolveram uma técnica denominada vulcanização inversa, que consiste na estabilização dos dirradicais de S polimérico a partir de sua copolimerização com pequenos teores de dienos, gerando materiais estáveis e funcionais (CHUNG et al., 2013). Essa técnica é vantajosa também do ponto de vista da química verde, em função da ausência de solventes na reação e da economia atômica envolvida (SALMAN et al., 2016; WORTHINGTON; KUCERA; CHALKER, 2017).

O objetivo do presente trabalho é estudar reações que promovam uma mudança estrutural nas cadeias do enxofre elementar para que o mesmo se torne mais disponível para a oxidação biológica, e uma maneira de atingir esse propósito é a utilização do mecanismo de vulcanização inversa. O óleo vegetal é uma opção vantajosa para ser aplicado como dieno por se tratar de uma matéria-prima barata, abundante, biodegradável e renovável. Além de atuar como agente de ligação para o S, pode ter papel nutritivo para os microrganismos responsáveis pela oxidação do enxofre, favorecendo assim o processo oxidativo do mesmo. Polímeros desse tipo podem ser ainda utilizados como matriz na obtenção de nanocompósitos fertilizantes. Assim, esta pesquisa tem como finalidade a obtenção de um material rico em enxofre para futura aplicação como fertilizante multifuncional, fazendo-se a síntese por vulcanização inversa e caracterizando-se os materiais propostos para a elucidação de sua estrutura química e morfológica.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais poliméricos foram sintetizados a partir da técnica de vulcanização inversa, com base nas metodologias descritas na literatura (CHUNG et al., 2013; CROCKETT et al., 2016; HOEFLING; LEE; THEATO, 2017; SALMAN et al., 2016). As reações foram conduzidas em frascos abertos sob sistema de aquecimento com banho de óleo e agitação magnética, adotando enxofre elementar (S<sub>8</sub>) e óleo vegetal (OV) como reagentes em proporções variadas. Primeiramente, o S<sub>8</sub> foi fundido (120°C) e aquecido até 160°C para permitir o processo de ROP e, em seguida, o OV foi adicionado, mantendo-se a temperatura a 165°C e agitação vigorosa por cerca de 30 minutos. Os polímeros obtidos foram então caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), utilizando o Espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 Instrument, e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o microscópio JEOL modelo JSM 6510.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

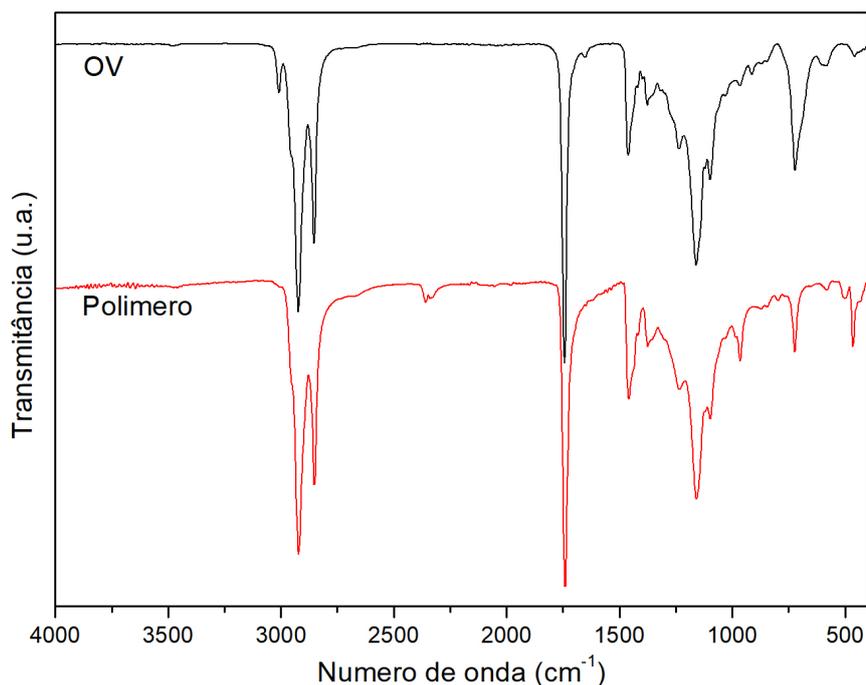
### 3.1 Preparo dos materiais poliméricos

Durante a vulcanização inversa observou-se uma sequência de transições na coloração do meio reacional, indicando as diferentes etapas reacionais. Ao adicionar o OV no enxofre fundido a 160°C formou-se uma mistura homogênea de coloração alaranjada, que se tornou cada vez mais escura e viscosa com o tempo. Após um período de aproximadamente 30 minutos obteve-se então um material de coloração marrom, homogêneo e amorfo, com textura semelhante à da borracha.

### 3.2 Caracterização

#### 3.2.1 FTIR

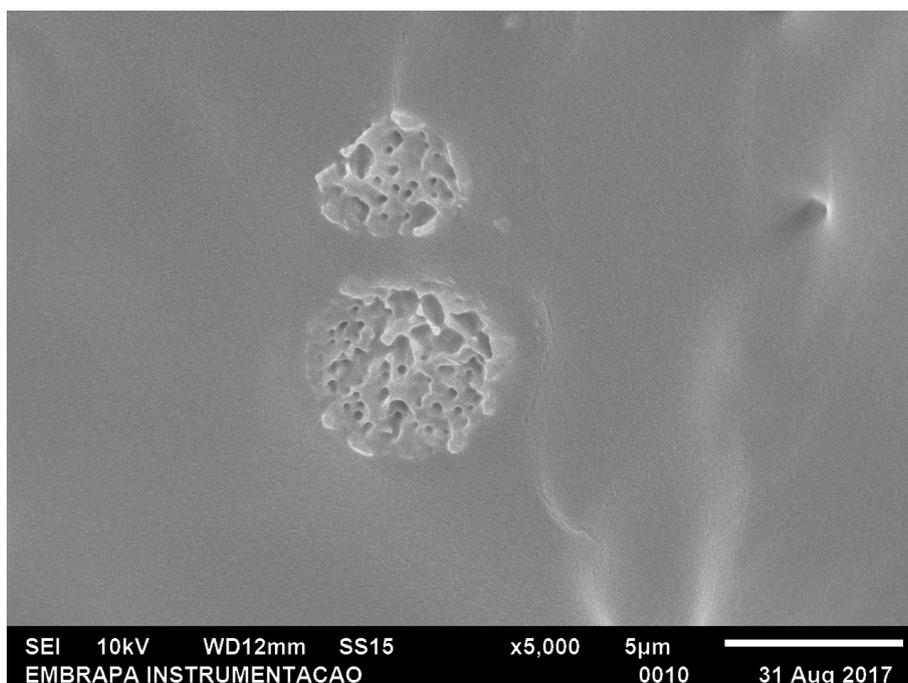
A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é essencial para a identificação da composição dos materiais produzidos e das ligações químicas presentes nos mesmos. Comparando-se o polímero com o óleo vegetal (Figura 1) foi possível observar que as bandas atribuídas à presença de carbono insaturado do óleo (3008 cm<sup>-1</sup> do estiramento H-C=C e 1650 cm<sup>-1</sup> do estiramento C=C) estão ausentes para o polímero, confirmando que a conversão dos reagentes ocorreu como previsto. Além disso, houve o aparecimento de duas bandas novas, em torno de 465 cm<sup>-1</sup> pelo estiramento S-S e em 500 cm<sup>-1</sup>, possivelmente relacionado ao estiramento C-S.



**Figura 1.** Espectrograma de FTIR do óleo vegetal e do polímero.

### 3.2.2 MEV

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível conhecer as características morfológicas dos materiais produzidos (Figura 2). Em geral, os produtos apresentaram morfologias semelhantes, com superfície lisa e homogênea e poucos defeitos. Não foram observadas partículas dispersas, indicando que os materiais possuem apenas uma única fase, confirmando assim a modificação química dos reagentes com a polimerização, com o consumo total de ambos os reagentes.



**Figura 2.** Imagem de MEV do polímero.

#### 4 CONCLUSÃO

A partir da reação de vulcanização inversa entre o enxofre elementar e o óleo vegetal foram obtidos materiais poliméricos homogêneos, com aspecto semelhante ao da borracha. A análise de FTIR confirmou o rompimento das insaturações e a formação de ligações de enxofre, enquanto a caracterização por MEV revelou a presença de uma única fase uniforme, sem partículas dispersas. Os resultados indicaram que a conversão dos reagentes foi em geral bem sucedida, produzindo-se assim materiais funcionais e estáveis, conforme proposto.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à colaboração de todos do Grupo de Pesquisa da Embrapa Instrumentação – São Carlos, e ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ano de 2017, processo 133960/2017-0.

#### REFERÊNCIAS

- CHUNG, W. J. et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. **Nature Chemistry**, v. 5, n. June, p. 518–524, 2013.
- CROCKETT, M. P. et al. Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. **Angewandte Chemie - International Edition**, n. 55, p. 1714–1718, 2016.
- DEGRYSE, F. et al. Availability of fertiliser sulphate and elemental sulphur to canola in two consecutive crops. **Plant and Soil**, v. 398, n. 1–2, p. 313–325, 2016.
- GRIEBEL, J. J. et al. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. **Progress in Polymer Science**, v. 58, p. 90–125, 2016.
- HOEFLING, A.; LEE, Y. J.; THEATO, P. Sulfur-Based Polymer Composites from Vegetable Oils and Elemental Sulfur: A Sustainable Active Material for Li-S Batteries. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 1, p. 18–21, 2017.
- HOROWITZ, N.; MEURER, E. J. Oxidação do enxofre elementar em solos tropicais. **Ciência Rural**, v. 36, n. 3, p. 822–828, 2006.
- SALMAN, M. K. et al. Elemental sulfur-based polymeric materials: Synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43655, p. 1–10, 2016.
- SCHERER, H. W. Sulphur in crop production - invited paper. **European Journal of agronomy**, v. 14, n. 2, p. 81–111, 2001.
- WORTHINGTON, M. J. H.; KUCERA, R. L.; CHALKER, J. M. Green chemistry and polymers made from sulfur. **Green Chemistry**, v. 19, p. 2748–2761, 2017.
- ZHAO, C. et al. Abundance and diversity of sulphur-oxidising bacteria and their role in oxidising elemental sulphur in cropping soils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 53, n. 2, p. 159–169, 2017.