

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS MULTINUTRIENTES A BASE DE  
DIFERENTES FONTES DE FÓSFOROA. S. Giroto<sup>1,\*</sup>, S. F. do Valle<sup>2</sup>, A. Molina<sup>2</sup>, H. Reis<sup>3</sup>, G. G. F. Guimarães<sup>4</sup>, C. Ribeiro<sup>1</sup><sup>1</sup> Embrapa Instrumentation, Rua XV de Novembro 1452, CP: 741, CEP: 13560-206, São Carlos, SP<sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP: 13565-905, São Carlos, SP<sup>3</sup> Faculdade de ciências agrônômicas de Botucatu, Avenida universitária, 3780, CEP:18610-024, Botucatu, SP<sup>4</sup> Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Rod. Antônio Heil, 6800, Itajaí, Santa Catarina, CEP: 88318-112

\* Autor correspondente, e-mail: asgiroto@gmail.com

**Resumo:** Este trabalho descreve a preparação de compósitos multinutrientes (NPK) baseados na encapsulação dos nutrientes em matriz de amido termoplástico produzidos na forma de peletes. Foram estudadas diferentes fontes de fósforo, com diferentes graus de solubilidade, a fim de investigar com a morfologia dos materiais poderiam influenciar na dinâmica de liberação de todos os componentes. Ensaios em casa de vegetação foram realizados e observou-se que a presença do amido retardou a liberação dos nutrientes especialmente os mais solúveis com a ureia e o cloreto de potássio.

**Palavras-chave:** fertilizantes NPK, Liberação controlada, compósitos, experimento com plantas

**PREPARATION AND EVALUATION OF COMPOSITE (NPK) BASED ON ALTERNATIVE PHOSPHORUS SOURCES**

**Abstract:** This work describes the preparation of multinutrient compounds (NPK), which includes nutrient encapsulation in the thermoplastic starch matrix applied as pellets. Different phosphorus sources with different solubility levels were studied, an end of investigation with a morphology of materials that can influence the release of all components. Tests in the greenhouse were performed and if the presence of starch delayed the release of nutrients especially the most soluble with urea and potassium chloride.

**Keywords:** NPK fertilizer, controlled-Release, composites, pots experiments.

**1. Introdução**

O desenvolvimento de novas tecnologias na formulação de fertilizantes representa uma estratégia fundamental para superar o desafio, o que será o crescimento populacional atinja a marca alarmante de 10 bilhões em 2050 (FAO, 2017). O rendimento e a qualidade das colheitas estão diretamente correlacionados à nutrição eficiente das plantas, alguns nutrientes requerem insumos frequentes de fertilizantes às deficiências do solo, principalmente relacionadas à perda para o meio ambiente em eventos como lixiviação e volatilização ou devido à imobilização por outros componentes do solo. O presente trabalho propõe uma nova estratégia para promover a liberação controlada de macronutrientes primários N, P e K, com base em seus efeitos sinérgicos quando encapsulados por uma matriz orgânica em um único pellet, que é um diferencial deste trabalho. Os compósitos de fertilizantes foram desenvolvidos pela dispersão de P e KCl em uma matriz termoplástica de amido contendo ureia como plastificante para formação de TPS e como fonte de N. Três fontes diferentes de P foram testadas, superfosfato triplo e as rochas fosfatadas (Bayovar e Patos), para investigar como seus distintos parâmetros de solubilidade podem influenciar o comportamento de entrega. Portanto, este sistema CRF combina o papel simultâneo da matriz TPS na regulação da liberação de nutrientes altamente solúveis e como veículo para aumentar as taxas de

dissolução de minerais fosfatados, fornecendo uma abordagem para uma agricultura mais sustentável.

## 2. Materiais e Métodos

Os compósitos foram preparados seguindo inicialmente a formulação 5-8-5 N-P-K. O amido termoplástico (TPS) foi utilizado como dispersor da matriz e para padronizar as cargas totais de nutrientes. As fontes de P (superfosfato triplo (TSP), rocha Bayovar e rocha de Patos de Minas) foram utilizadas em diferentes proporções para cada produção de compósito, conforme apresentado. Para a síntese de TPS, uma mistura física de amido de milho, glicerol e água destilada foi utilizada. Para obtenção dos compósitos NPK, as formulações foram processadas em uma extrusora de parafuso duplo co-rotativa (L / D = 40, modelo ZSK-18 Coperion) equipada com elementos de acionamento e mistura, configurada com uma velocidade de rotação de 120 rpm e 5 zonas de aquecimento às temperaturas de 100, 105, 105, 110 e 110° C. Após secagem em temperatura ambiente, todos os materiais foram cortados em pellets e acondicionados em sacos plásticos.

### 2.1 Caracterizações

As morfologias da superfície dos compósitos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JSM6510 (JEOL).

### 2.2 Teste em casa de vegetação com plantas

Um experimento em casa de vegetação foi realizado para avaliar a eficiência de absorção de N, P e K em uma gramínea tropical (*Urochloa brizantha*). Utilizou-se a camada superficial (0-0.20 m) de um Latossolo. Para observar a absorção de NPK pelas plantas, 1 kg de solo foi adicionado em vasos plásticos com fertilizantes previamente incorporados para fornecer 150 mg kg<sup>-1</sup> de P dos diferentes compósitos (NPK-TSP, NPK-Bay e NPK-Patos, além da mistura das fontes puras). As doses de N e K adicionadas no solo a partir dos compósitos ou das misturas foram suplementadas com sulfato de amônio ou KCl para padronizar as doses de N e K para 150 e 100 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Também foi avaliado um tratamento controle sem fertilização com N-P-K. Cerca de 8 sementes de *Urochloa brizantha* (cv. Piatã) foram semeadas na superfície do solo de cada vaso e o sistema (solo + semente) foi umidificado e fertilizado com uma solução nutricional contendo MnSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, conforme Malavolta (1980). Os vasos foram expostos à luz artificial (fotoperíodo: 12 horas), à temperatura ambiente, e a umidade foi mantida em torno de 70% do WHC. Após a germinação, o desbaste foi realizado cinco dias depois para obter um suporte final de quatro plantas por vaso. Foi adicionada água conforme a necessidade de manter a umidade do solo constante. A captação de N-P-K foi determinada a partir do corte realizado a uma altura de 5 cm para subsequente re-crescimento aos 30, 60 e 90 dias de semeadura de forragem. Após o cultivo forrageiro, uma subamostra de solo de cada vaso foi enviada ao laboratório para quantificar o P residual, extraído pela resina de troca aniônica. As partes aéreas da forragem foram coletadas e secas em estufa de ar forçado a 70 ° C por 72 h para obtenção da matéria seca (MS). Após pesar o DM, a amostra foi moída para <1 mm com um moinho Wiley. O conteúdo total de N foi determinado por análise elementar (CHN). As amostras de DM foram digeridas em solução nítrico-perclórica, para a determinação do teor de P e K, utilizando-se o plasma indutivamente acoplado (ICP). A captação de nutrientes (N, P ou K) foi calculada a partir do teor de matéria seca de cada corte (MS, em kg pote<sup>-1</sup>) e do valor do teor de nutrientes (NC mg kg<sup>-1</sup>) (Equação 1).

$$\text{Absorção de nutrientes (mg por vaso)} = \text{DM} \times \text{NC} \quad (\text{Eq. 1})$$

Os dados de DM cumulativa e absorção de nutrientes por *Urochloa brizantha* durante o período experimental de 90 dias foram submetidos a análises estatísticas e as médias de tratamento foram comparadas com o uso da diferença honestamente significativa de Tukey em P <0,05.

### 3. Resultados e Discussão

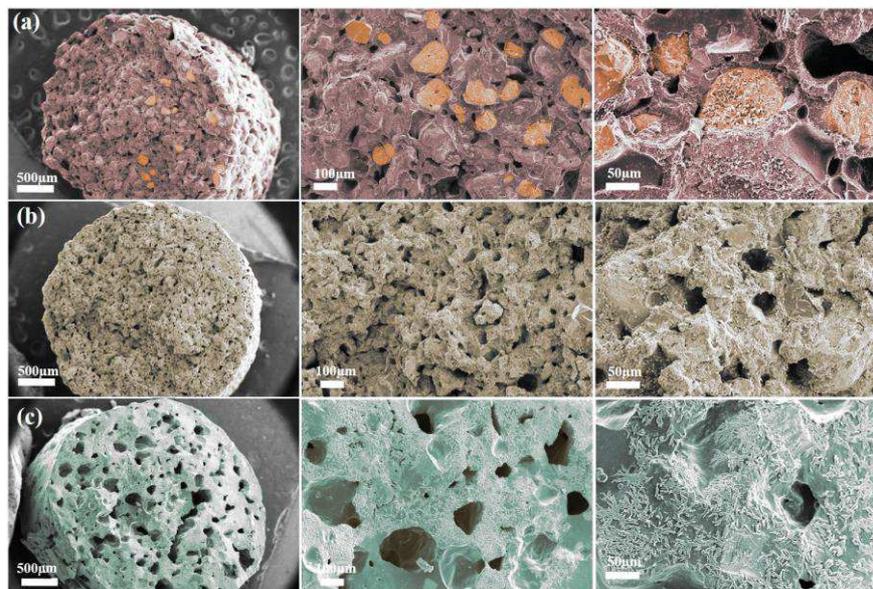


Figura 1. Imagem da seção transversal e suas diferentes ampliações dos compósitos: (a) NPK-TSP (cor laranja refere-se a partículas de KCl), (b) NPK-Bay e (c) NPK-Patos.

A Figura 1 mostra imagens SEM dos compósitos em três ampliações diferentes. O NPK-TSP (Figura 1a) exibe uma morfologia relativamente homogênea, com uma superfície mais uniforme que os outros compósitos, indicando uma melhor dispersão dos nutrientes na matriz TPSurea. O material também exibe uma estrutura muito porosa, que pode ser atribuída à perda de água superficial e estrutural da TSP durante o processamento, uma vez que sua estrutura é mais hidratada do que as outras fontes de fósforo. Ambas as características podem influenciar a dinâmica de dissolução e a eficiência do fertilizante. A rede porosa fornece mais acessibilidade para a penetração de água na estrutura e, portanto, otimiza a dissolução e liberação de nutrientes, enquanto com menos aglomeração de nutrientes, esses componentes podem exibir uma área de superfície aumentada, o que também pode melhorar a taxa de dissolução. NPK-Bay e NPK-Patos (Figura 1b e 1c, respectivamente), por outro lado, revelaram uma estrutura heterogênea complexa. As imagens do meio e da direita do NPK-Bay mostram os domínios dos nutrientes, compostos por partículas mais leves do tipo arredondado com tamanhos variados, incorporadas na matriz TPSurea, uma fase contínua mais suave com morfologia levemente porosa. Embora a estrutura do NPK-Patos pareça menos coesa, exibe poros menores que os outros compósitos, o que pode aumentar a área superficial do fertilizante e sua interação com a água e outros componentes do solo.

A Figura 2 mostra as imagens da colheita aos 30, 60 e 90 dias de cultivo. Após 30 dias, observa-se um crescimento considerável para NPK-TSP e NPK-Bay, bem como para sua mistura. NPK-Patos e sua mistura, por outro lado, têm rendimento semelhante ao tratamento controle. O desenvolvimento inicial de forragem no solo sem adubação e na adubação com NPK-Patos ou Mix-Patos foi limitado devido à baixa disponibilidade de P. Como esperado, o fosfato de Patos de Minas não foi capaz de fornecer P adequadamente no estágio inicial de crescimento da forragem, comprometendo o desenvolvimento do sistema radicular e, conseqüentemente, a produção de matéria seca da forragem durante todo o período avaliado. De acordo com RAZAQ et al. (2017) e CUNHA et al. (2009), a fertilização com P é mais necessária na fase inicial do crescimento das plantas, devido à sua importância na formação do sistema radicular. Por outro lado, as plantas fertilizadas com Mix-Bay ou NPK-Bay apresentaram desenvolvimento inicial mais semelhante / próximo às plantas fertilizadas com a fonte convencional (solúvel) Mix-TSP ou NPK-TSP no primeiro corte. No entanto, a capacidade de re-crescimento de forrageiras fertilizadas com Bayovar foi menor do que as fertilizadas com TSP, resultando em uma diferença mais significativa na produção de matéria seca nos cortes subsequentes.

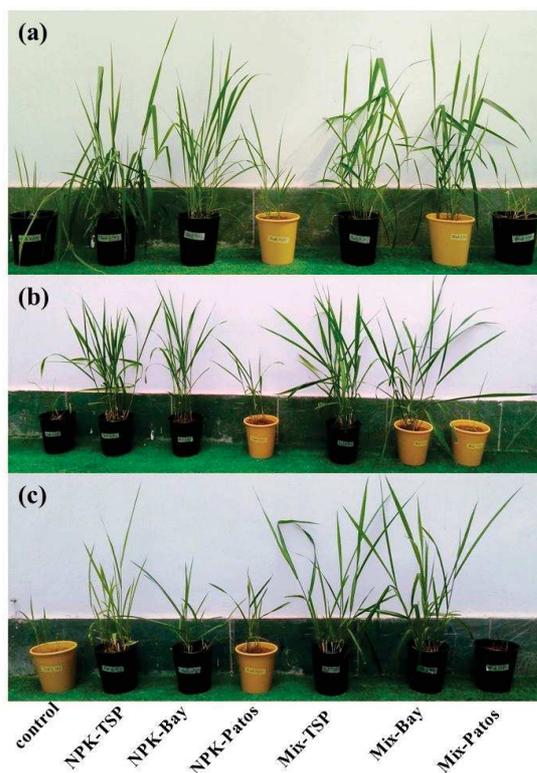


Tabela 1. Dados de produção de matéria seca e suas respectivas capturas de nutrientes (N, P e K) e fósforo remanescentes no solo após o cultivo de forragem (P-rem).

Compósitos	Matéria seca	N	P	K	P-rem
	g/kg		mg/kg		mg/dm
Mix-Patos	0.0 d	0.0 d	0.0 e	0.0 e	3.8 cd
NPK-Patos	2.4 c	98.4 c	2.3 d	58.3 d	0.5 d
Mix-Bay	24.5 a	760.7 a	31.3 b	705.7 ba	11.6 b
NPK-Bay	11.1 b	392.5 b	11.5 c	306.1 c	7.6 bc
Mix-TSP	35.1 a	1044.8 a	64.7 a	899.4 a	35.1 a
NPK-TSP	35.9 a	871.9 a	61.5 a	518.0 bc	32.3 a

Figura 2. Imagens de plantas *Urochloa brizantha* cv. Piatã: (a) antes do primeiro corte (30 dias), (b) segundo corte (60 dias) e (c) último corte (90 dias).

A Tabela 1 resume a produção de MS acumulada (MS de fertilizante - MS de controle), a absorção acumulada de N, P e K pelas forrageiras fertilizadas com os diferentes fertilizantes e fósforo remanescentes no solo após o cultivo das forrageiras (P-rem) (P -rem do fertilizante - P-rem de controle). Observou-se um pequeno aumento na captação de MS e P para forragens fertilizadas com NPK-Patos em relação ao Mix-Patos.

Entretanto, não há uma explicação clara para esse resultado, uma vez que a dispersão das partículas de fosfato de Patos de Minas na matriz TPS reduziu a liberação de P em em relação ao Mix-Patos Por outro lado, a dispersão das partículas de fosfato Bayovar na matriz TPS reduziu o rendimento de forragem e a absorção de P. Confirmando os resultados de liberação, o NPK-Bay apresentou uma menor liberação de P em relação ao Mix-Bay. A barreira física proporcionada pela matriz TPS reduziu o contato das partículas de rocha Bayovar com a solução do solo e, conseqüentemente, a solubilização e liberação de P. Esse resultado difere dos efeitos observados por GIROTO et al. (2017), em que a dispersão de partículas Hap na matriz TPS favoreceu a solubilização dos fosfatos. Vale ressaltar que a rocha Bayovar apresenta uma composição mais complexa e multi-elementar referente aos cristais da hidroxiapatita pura. Além disso, a dispersão das partículas Hap na matriz TPS foi mais homogênea devido ao seu menor tamanho de partícula e à menor proporção de Hap: TPS (GIROTO et al., 2015). Além disso, o composto NPK-TSP exibe liberação mais lenta de P sobre Mix-TSP. Como mostrado, a produção acumulada de MS e a adubação com forragem de absorção de P com ambos os fertilizantes foram semelhantes (Tabela 1). Vale ressaltar o notável desempenho da fonte Bayovar na produção de forragem, quando aplicada ao solo na forma de mistura "Mix-Bay", em relação à fonte solúvel TSP. Em geral, a absorção acumulada de N e K apresentou comportamento semelhante ao observado para o rendimento de MS e a absorção de fósforo. Como já discutido, esse resultado pode ser atribuído a uma relação direta entre a disponibilidade de P (neste caso, a limitação de nutrientes) com o crescimento da forragem e, conseqüentemente, a absorção dos outros nutrientes "N e K" disponíveis no solo.

A quantificação de P disponível no solo após o crescimento e extração da MS forrageira (P-rem) após o período de 90 dias, destaca a baixa eficiência econômica da rocha de Patos de Minas em relação à fonte de Bayovar. Os maiores valores de P-rem das fontes Mix-Patos e Mix-Bay mostraram que o amido termoplástico reduziu a solubilização do fósforo por fosfatos rochosos. Isso ocorre devido à menor exposição dessas partículas de rochas à superfície do solo, sugerindo, neste caso, o uso da formulação Mix em vez de compósitos processados. Independentemente da formulação, os resultados indicam que os fosfatos de Bayovar e Patos de Minas devem ser gerenciados para fornecimento de P a médio e longo prazo, respectivamente.

#### 4. Conclusões

Foi possível preparar através do encapsulamento em matriz de amido termoplástico compósitos multinutrientes. Esses compósitos apresentaram uma liberação mais controlada dos nutrientes altamente solúveis. Esse comportamento também foi observado nos ensaios em vaso onde os compósitos a base de rocha Bayovar tiveram um comportamento muito próximo ao compósito a base de material comercial.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano) pelas instalações e suporte técnico e a FAPESP pela bolsa do projeto 2018/10104-1.

#### Referências

- CUNHA, A. C. M. C. M. et al. Papel da nutrição mineral na formação de raízes adventícias em plantas lenhosas. *Pesquisa Florestal Brasileira*, n.58, p.37-47, 2009.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. *The Future of Food and Agriculture - Trends and Challenges*. 2017.180p.
- GIROTO, A. S.; FIDÉLIS, S. C. & RIBEIRO, C. "Controlled release from hydroxyapatite incorporated into biodegradable soluble host matrixes." *RSC Adv.*, 5: 104179, 2015.
- GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. F. G.; FOSCHINI, M. & RIBEIRO, C. "Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil." *Sci. Rep.*, 13(7): 46032, 2017.
- MALAVOLTA, E. *Elementos de nutrição de plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251 p.
- TRENKEL, M.E. *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*. 2010.163p.
- RAZAQ, M.; ZHANG, P.; SHEN, H-L.; SALAHUDDIN. Influence of nitrogen and phosphorous on the growth and root morphology of *Acer mono*. *PLoS ONE* 12(2):0171321.