

O PAPEL DO REVESTIMENTO POLIMÉRICO SOBRE A DISPONIBILIDADE DE FOSFATO: VISÃO DA LIBERAÇÃO DE P POR REVESTIMENTOS DE POLIURETANA USANDO ÓLEO DE MAMONA

Diego F. da Cruz¹; Ricardo Bortoletto-Santos²; Gelton G. F. Guimarães²; Wagner L. Polito¹; Caue Ribeiro²

¹ Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo (USP), Campus de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, Arnold Schmidt, São Carlos, São Paulo, 13566-590, Brasil. Phone: +55 (16) 3373 9976.

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, Rua 15 de Novembro 1452, Centro, São Carlos, São Paulo, 13560-970, Brasil. Phone: +55 (16) 2107 2800

e-mail: diegofcruz@usp.br

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

Resumo

O revestimento de fertilizantes com polímeros é uma estratégia reconhecida para controlar a liberação de nutrientes e sua disponibilidade no solo. No entanto, a sua eficácia no caso de fertilizantes fosfatados solúveis ainda é incerta e falta informação sobre as propriedades e estruturas químicas desses revestimentos. Assim, propõe-se um sistema de polímero hidrofóbico à base de óleo vegetal para controle da liberação de fósforo a partir de grânulos Diamônio Fostado (DAP). Este material foi sistematicamente caracterizado, com avaliação do mecanismo de liberação e disponibilidade de fosfato em um solo ácido. Os resultados indicaram que os revestimentos mais espessos podem alterar a disponibilidade máxima de nutrientes em períodos mais longos, como, por exemplo, materiais empregando 4.5-7.5% de PU, que apresentaram as maiores concentrações em 336 h, em comparação com 168 h para o fertilizante não revestido. Em contraste, o DAP revestido com 9,0% de PU começou a aumentar a concentração após 168 h até resultar em liberação máxima a 672 h. Esses efeitos podem ser atribuídos à homogeneidade do polímero e à sua porosidade. Dessa forma, a estratégia de se empregar revestimentos à base de óleo de mamona permitiu com sucesso a disponibilidade de íons fosfatos em longo prazo.

Palavras-chave: Óleo de mamona; Liberação controlada; Fertilizantes; Fósforo; Polímeros.

ROLE OF POLYMERIC COATING ON THE PHOSPHATE AVAILABILITY AS A FERTILIZER: INSIGHT FROM PHOSPHATE RELEASE BY CASTOR POLYURETHANE COATINGS

Abstract

The coating of fertilizers with polymers is an acknowledged strategy for controlling the release of nutrients and their availability in soil. However, its effectiveness in the case of soluble phosphate fertilizers is still uncertain, and information is lacking concerning the chemical properties and structures of such coatings. Here, an oil-based hydrophobic polymer system (polyurethane) is proposed for the control of the release of phosphorus from diammonium phosphate (DAP) granules. This material was systematically characterized, with evaluation of the delivery mechanism and the availability of phosphate in an acid soil. The results indicated that thicker coatings can change the maximum nutrient availability toward longer periods, such as 4.5–7.5 wt % DAP coated, that presented the highest concentrations at 336 h, as compared to 168 h for uncoated DAP. In contrast, DAP treated with 9.0 wt % began to increase the concentration after 168 h until it results in maximum release at 672 h. These effects could be attributed to the homogeneity of the polymer and the porosity. The strategy successfully provided long-term availability of a phosphate source.

Keywords: Castor oil; Controlled release; Fertilizer; Phosphorus; Polymers.

Publicações relacionadas: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 65, 5890-5895, 2017.

1 INTRODUÇÃO

Na agricultura, há uma crescente busca por materiais que constituem revestimento para que, ao serem aplicados sobre a superfície de sólidos (adubos ou substâncias empregadas para o controle de pragas), controlem a liberação de um nutriente ou de um princípio ativo (TRENKEL, 2010). No entanto, a efetividade desta estratégia depende que o revestimento formado apresente propriedades satisfatórias com o grânulo, como boa aderência e homogeneidade na aplicação, por exemplo. Também, para os fertilizantes, a utilização de revestimentos, além do controle da liberação das substâncias no solo, ajudam a reduzir perdas, como por exemplo, por lixiviação e imobilização. Assim, o presente trabalho avaliou a aplicação de um revestimento de poliuretana (PU) à base de óleo de mamona em grânulos de diamônio fosfato (DAP – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), analisando a influência da espessura aplicada, a estabilidade do revestimento, bem como a interface de deposição e o tempo total de liberação (em água e solo).

2 MATERIAL E MÉTODOS

A preparação do polímero de revestimento para os grânulos de DAP utilizou um sistema de resinas poliuretanas (PU) baseada em óleo de mamona. A resina foi sintetizada com MDI comercial (4,4'-difenilmetano diisocianato - Bayer) misturada ao óleo de mamona em uma proporção de 60:40 em massa (óleo:MDI), respectivamente. A quantidade de revestimento foi calculada a partir da massa de DAP, onde a resina recém-preparada foi dispersa sobre os grânulos, utilizando um prato rotativo metálico de rotação 30 rpm, com proteção lateral de 25 cm e capacidade de 1 Kg de amostra, com fluxo de ar aquecido entre 70-80°C.

A morfologia do DAP+PU foi caracterizada por meio de digitalização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM 6510. As imagens foram adquiridas utilizando as seguintes condições: 500x de ampliação, tensão de 10 kV e detector secundário. Também, foram feitos ensaios de liberação em água para determinar a taxa de liberação dos fertilizantes revestidos de acordo com o tempo, à temperatura ambiente (MANGRICH et al., 2001). As condições experimentais seguiram a metodologia descrita por Bortoletto-Santos e Ribeiro (2016). A determinação da concentração de fósforo (P) liberado foi analisada por meio de Espectrometria UV-Vis (equipamento Shimadzu-1601PC), utilizando o método colorimétrico adaptado de Murphy e Riley, 1986 (PLOTTEGHER; RIBEIRO, 2016). O procedimento consiste na complexação de fósforo com molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio, formando um complexo de coloração azulada (fosfoantimonilmolibdênio), sendo a concentração do complexo determinada com comprimento de onda fixo em 880 nm.

O experimento de incubação para avaliar a liberação de P no solo utilizou um Oxissolo coletado da camada superficial (0-20 cm) de um solo agrícola em São Carlos (São Paulo, Brasil). Os materiais foram incubados em placas de Petri contendo 20g de solo em uma proporção de P/solo de 1:2000 (g g^{-1}). As amostras foram incubadas a uma temperatura controlada de 25°C durante 24, 72, 168, 336 e 662 h. Após a incorporação dos grânulos, retiraram-se os grânulos remanescentes no solo, bem como se estimou o teor de P a partir do teor de N residual utilizando-se um analisador elementar (CHN-S / O 2400 Series II, PerkinElmer). E, por fim, o P disponível no solo foi determinado pela extração de Mehlich-1 com uma razão solo/extrator de 1:50 (g mL^{-1}) a partir da metodologia descrita pela Embrapa (1979).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da Figura 1, é possível notar a formação de um filme coeso sobre o grânulo, com espessura de, aproximadamente, 50µm. Também, é importante notar a diferença entre as superfícies dos materiais, uma vez que o DAP apresenta uma estrutura cristalina e bastante rugosa, enquanto o revestimento possui uma superfície mais homogênea. Dessa maneira, observa-se que houve uma boa interação (adesão) entre o grânulo e o revestimento, o que reflete em melhor acomodação, permitindo, conseqüentemente, obter recobrimentos com melhor adesão e flexibilidade.

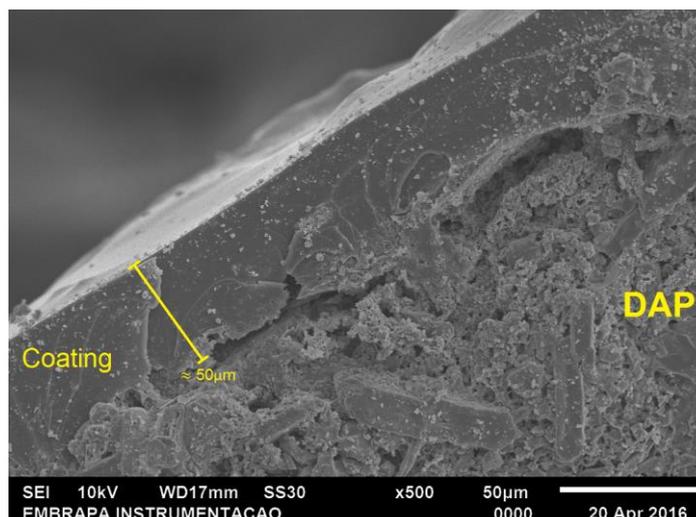


Figura 1. MEV da secção contendo a interface entre DAP e PU.

A Figura 2 mostra as curvas de liberação do DAP em água para diferentes teores de revestimento. Essa variação na porcentagem de revestimento é proporcional à taxa de liberação no meio. No entanto, nota-se que materiais com revestimento de 1,5% apresentaram taxa de liberação semelhante ao grânulo não revestido (uncoated), evidenciando que nessas condições (de baixa espessura), juntamente com a irregularidade dos grânulos de DAP comerciais, tem-se falhas (devido a aglomerações do filme protetivo) que ocasionam a má performance do revestimento.

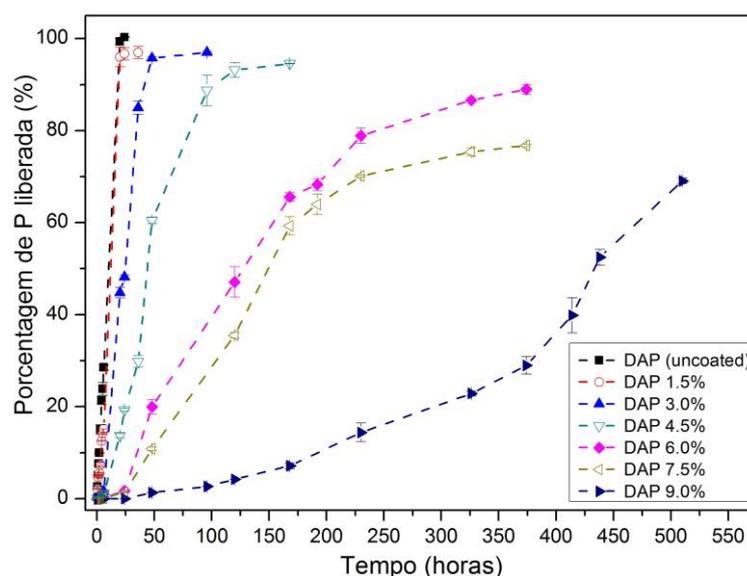
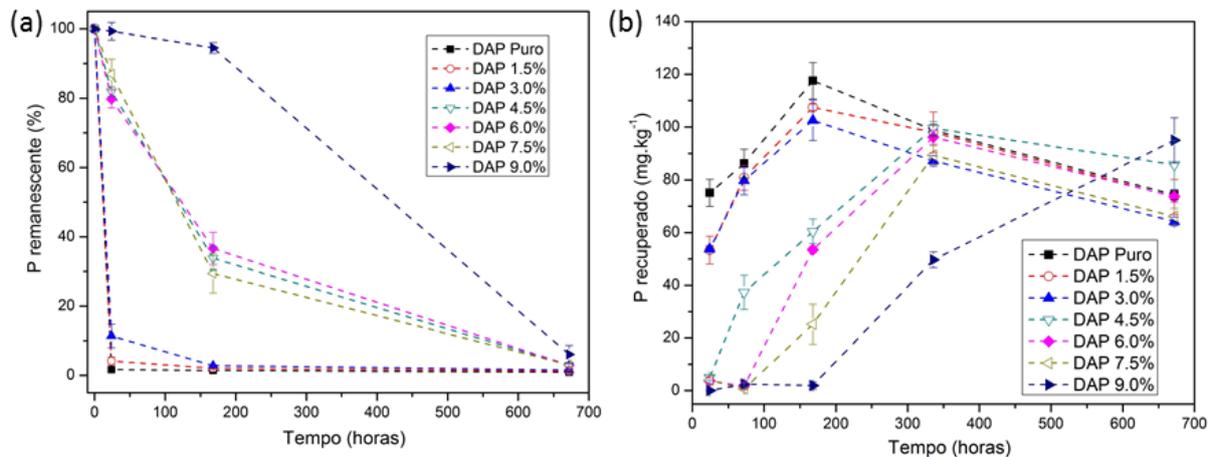


Figura 2. Curva de liberação média, em água, de DAP sem revestimento (puro) e revestido.

A Figura 4 apresenta as curvas do teor de P remanescente no grânulo (Figura 4a) e a quantidade de P disponível no solo (Figura 4b), respectivamente. A partir da Figura 4a, é possível notar que os materiais podem ser classificados em três grupos, sendo: Liberação Rápida (DAP puro e com revestimento de 1,5 e 3,0%) com teor total de P liberado em, aproximadamente, 24h; Liberação Lenta (materiais com 4,5, 6,0 e 7,5% de PU) com 60% do teor de P liberado entre 168 e 672 h; e Liberação Extendida (material com revestimento espesso) com liberação inicial de 6,0% do teor total de P nas primeiras 168h e completa liberação após 672h. A partir da Figura 4b e do perfil de recuperação do P disponível no solo para os diferentes materiais, nota-se que a concentração de P no solo reflete o perfil de liberação dos grânulos, de modo que os tratamentos poderiam ser agrupados da mesma forma que para os resultados mostrados na Figura 4a.



Figuras 4. (a) Perfil de recuperação do P remanescente em grânulos retirados após o período de incubação; (b) Perfil de recuperação do P disponível no solo em diferentes períodos de incubação.

4 CONCLUSÃO

Em resumo, o uso de revestimento para a liberação controlada de uma fonte de P solúvel (DAP), empregando PU a partir de óleo vegetal, permitiu obter uma superfície homogênea e com boa adesão, visto que esses grânulos apresentam irregularidades consideráveis. Os resultados, também, demonstraram que o revestimento do fertilizante teve um efeito apreciável sobre a disponibilidade de fósforo em um solo tropical ácido. Sendo esse efeito influenciado pela espessura do revestimento, uma vez que o uso de revestimentos finos resultou na formação de falhas e/ou rachaduras no filme protetivo, como resultado da irregularidade dos grânulos, causando liberação acelerada de fósforo. Os resultados mostraram que revestimentos mais espessos e homogêneos proporcionaram um controle satisfatório da liberação de P, levando a disponibilidade prolongada de P no solo por maiores períodos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pela rede de pesquisa CNPq, CAPES, FAPESP, SISNANO / MCTI, FINEP e Embrapa AgroNano.

REFERÊNCIAS

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C.; POLITO, W. L. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 133, p. 43790, 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Manual de 399 Métodos de Análise de Solo, 2nd ed.; Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, Brazil, 1979; pp 212.

MANGRICH, A. S.; TESSARO, L.C.; ANJOS, A. D.; WYPYCH, F.; SOARES, J. F. A slow-release K⁺ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. *Environmental Geology*, 40, 1030–1036, 2001.

PLOTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Characterization of single super-phosphate powders - A study of milling effects on solubilization kinetics. *Mater. Res.* 2016, 19 (1), 98–105.

TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrients Use Efficiency in Agriculture, 2nd ed.; International Fertilizer Industry Association (IFA): Paris, France, 2010; pp 159.