

**Uso da técnica de TDR para monitoramento *in situ* da liberação controlada no solo de polímeros ferti-liberadores**

José Daniel F. Junior<sup>1</sup>; Lucas Messa<sup>2</sup>, Tamires S. Pereira<sup>2</sup>, Roselena Faez<sup>3</sup>; Claudinei F. Souza<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenharia Agrônômica, Bolsista de Iniciação Científica – CNPq (CCA / UFSCAR), [juniorfroes@gmail.com](mailto:juniorfroes@gmail.com)

<sup>2</sup> Química, Bolsista de Iniciação Científica CCA/UFSCar.

<sup>3</sup> Química, Prof. Doutora, Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes – (Lab-MPB), CCA/UFSCAR

<sup>4</sup> Engenheiro Agrônomo, Prof. Dr. CCA/UFSCar, Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental (DRNPA)

Apresentado no  
XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015  
13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro- SP, Brasil

**RESUMO:** Atualmente a agricultura tem intensificado a dependência de fertilizantes e um consumo excessivo de água, aumentando a contaminação dos recursos hídricos e dos custos de produção. A utilização de hidrogéis poliméricos biodegradáveis que contêm fertilizantes quando aplicados ao solo têm apresentado vantagens tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois liberam água e nutrientes gradativamente para o meio sem deixar resíduos. O presente trabalho foi desenvolvido no CCA/UFSCar e avaliou o comportamento de biopolímeros de liberação controlada de nutrientes no solo através da condutividade elétrica. Foram avaliados três tratamentos com quatro repetições cada, em recipientes contendo solo já saturado em água e contendo dois tipos de biopolímeros ferti-liberadores. O sistema foi monitorado por sondas TDR, sendo o primeiro ensaio testemunha e o segundo e terceiro contendo polímero ferti-liberador de nitrato de cálcio e potássio, respectivamente. As variáveis condutividade elétrica e umidade do solo apresentaram diferença significativa entre os tratamentos. Concluiu-se que, os biopolímeros liberaram o conteúdo de fertilizantes de forma gradativa no solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** TDR, polímeros fertilizantes, condutividade elétrica.

***In situ* monitoring of controlled release of ferti-releasing polymers in the soil**

**ABSTRACT:** Currently agriculture has intensified dependence on fertilizers and excessive water consumption, increasing contamination of water resources and production costs. The use of biodegradable polymeric hydrogels containing fertilizer when applied to the soil has shown advantages from both economical and environmental point of view, it gradually release water and nutrients to the environment without leaving residues. This work was developed at CCA/UFSCar and evaluated the behavior of the hybrids hydrogels chitosan/clay through the electrical conductivity characterizing the controlled release of nutrients in the soil. There were three treatments with four replications each, in containers with soil, already saturated in water, with the two types of hybrid hydrogels, monitored by TDR probes. The first treatment was the control group and the other testing the release of microspheres respectively: chitosan/clay potassium nitrate, chitosan/clay calcium nitrate. The variables electrical conductivity and soil moisture showed significant differences between treatments. In conclusion, the biopolymers gradually released the contents of fertilizers in the soil.

**KEYWORDS:** TDR, Controlled release fertilizer, electrical conductivity.

## **INTRODUÇÃO**

Os hidrogéis poliméricos são definidos como redes poliméricas tridimensionais que podem reter uma quantidade significativa de água dentro de sua própria estrutura e inchar, sem a dissolução (RUI et al., 2007; KAEWPIROM & BOONSANG, 2006). O seu uso em liberação controlada de fertilizantes tem sido alvo de muitos estudos devido às vantagens tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Um material muito empregado para fabricação desses hidrogéis é a quitosana, um biopolímero natural que possui ótimas propriedades mecânicas, aliadas com habilidades de formar filmes, fibras, géis e microsferas, por suas mais diversas aplicações (NOTIN, et al., 2006), como a liberação de fertilizantes no solo, podendo ser aplicado para diferentes moléculas.

Na produção de fertilizantes há um gasto excessivo de combustível fóssil durante o processamento. Estima-se que para a produção de uma tonelada de fertilizantes é gasto uma tonelada e meia de combustível fóssil, ou seja, balanço negativo. Portanto a otimização no uso dos fertilizantes é de extrema importância.

Quando os fertilizantes nitrogenados, por exemplo, são adicionados ao solo, estes ficam muito propensos ao processo de lixiviação e ao longo do tempo pode haver considerável incremento nos teores de nitrogênio em corpos hídricos receptores, devido a sua grande mobilidade no solo. Dessa maneira, os hidrogéis a base de quitosana são uma excelente forma de reduzir as perdas, pelo fato de liberar os nutrientes de forma controlada, diminuindo os custos de produção e poluição ambiental, uma vez que o polímero não deixa resíduos no solo.

A condutividade elétrica (CE) é um parâmetro eficaz para acompanhar a liberação desses nutrientes, pois segundo Queiroz (2004), a CE correlaciona-se com a concentração total de eletrólitos dissolvidos (íons) em solução, uma vez que a água por si só não se apresenta como boa condutora de corrente elétrica. Para isso, será utilizado um importante método de campo que vêm sendo muito empregado na quantificação da condutividade elétrica no solo: as sondas de TDR (Reflectometria no Domínio do Tempo), no qual destacam-se por permitir um grande número de leituras simultâneas e possui fácil operação. (MALICKI & WALCZAK, 1999; MOJID & MALICK, 1999).

A TDR é uma técnica baseada na emissão de ondas eletromagnéticas que quantificam precisamente a umidade e a condutividade elétrica do solo, que vem se destacando no cenário das técnicas empregadas para medidas de parâmetros físicos do solo. Permitindo assim, o monitoramento *in situ* da liberação do fertilizante no solo tanto em laboratório como em campo. Suas vantagens se destacam pela precisão, método não destrutivo, a não utilização de radiação, possibilidade de automação e acoplamento a dispositivos multiplicadores de leituras, pouca influência da textura, densidade e salinidade do solo.

O presente trabalho objetivou avaliar o comportamento de biopolímeros a base de quitosana/argila através da condutividade elétrica caracterizando a liberação controlada de nutrientes no solo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Localidade e composição do solo**

O experimento foi conduzido no Laboratório de Poluição do solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos, localizado no município de Araras-SP. As coordenadas geográficas locais são: 22°18' de latitude sul e 47°23' de longitude oeste. A altitude média da área é de aproximadamente 700m. O solo utilizado no experimento é um Latossolo vermelho-escuro, distrófico, de textura argilosa o qual nos primeiros 60 cm, apresenta uma composição textural

média de 54% de argila, 31% de silte e 15% de areia. Para a mesma profundidade, as médias da densidade do solo e das partículas, são respectivamente,  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$  e  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ , enquanto a porosidade é de 51%.

### **Preparação dos biopolímeros ferti-liberadores**

Os biopolímeros de quitosana/argila na forma de microesferas foram aditados com Nitrato de Potássio e Nitrato de Cálcio, obtendo-se amostras com as melhores concentrações dos nutrientes observadas em ensaios laboratoriais. As microesferas baseadas em quitosana/argila apresentam 20% de nitrato de cálcio (QACa) e 20% (QAKm) e 18% (QAKs) de nitrato de potássio, respectivamente. A adição dos nutrientes foram realizadas por processo de sorção para as amostras QACa e QAKs em que as microesferas foram deixadas intumescer até atingir o estado de equilíbrio. O nutriente nitrato de potássio foi adicionado à argila previamente à mistura com a quitosana na microesfera QAKm. Os teores de nutrientes determinados por espectroscopia de absorção atômica.

### **Montagem do Experimento**

#### **Preparação do solo nos baldes**

Para a elaboração do experimento foram utilizados 12 baldes, cujas dimensões são de 0,24 m de diâmetro e 0,18 m de altura, com um volume de  $8 \text{ dm}^3$ .

Para o preenchimento dos baldes inicialmente foram acrescentado 1,5 kg de pedra tipo brita, em seguida um tecido bidin (cuja finalidade é de evitar a perda de solo pela drenagem) e por fim 8 kg de TFSA (terra fina seca ao ar) em peneira de 2 mm, até atingir 0,02 m da borda. Os baldes possuem um dreno na lateral inferior para retirar o excesso de água do solo depois de saturado.

#### **Testes Iniciais das microesferas**

As microesferas passaram por um processo de teste laboratorial para identificar uma concentração máxima, para que sua condutividade elétrica não exceda  $2 \text{ dS m}^{-1}$  quando aplicado no solo, uma vez que esse valor é considerado crítico, pois valores acima começam a prejudicar o solo apresentando riscos de salinidade. Esse teste conta com o apoio de um condutímetro que mede a condutividade elétrica liberada em água à medida que se aumenta a quantidade do material utilizado.

#### **Saturação do Solo**

Em seguida, o solo de cada balde foi saturado com uma quantidade aproximada de 4L de água onde o excesso foi retirado pelo dreno até que o solo atingisse a capacidade de campo. A partir disso, o biopolímero ferti-liberador foi acrescentado no solo em cova única a uma profundidade de 10 cm, iniciando-se o monitoramento diário da liberação de fertilizantes em condição de capacidade de campo.

Para que a capacidade de campo ficasse constante durante o experimento foi estabelecido um valor máximo de redução de umidade em 10%, sendo então necessária a reposição hídrica. Foram realizadas quatro repetições para cada tratamento, nos quais foram utilizadas uma testemunha que contenha somente o solo [1], QAKm (Quitosana/argila com Nitrato de Potássio por mistura na argila) [2] e QACa(Quitosana/argila com Nitrato de Cálcio) [3], Figura 1. Em experimentos anteriores verificou-se a liberação de amostras de biopolímeros de QAKs. Estes resultados serão comparativos com as amostras analisadas neste trabalho (RODRIGUES et al, 2015).

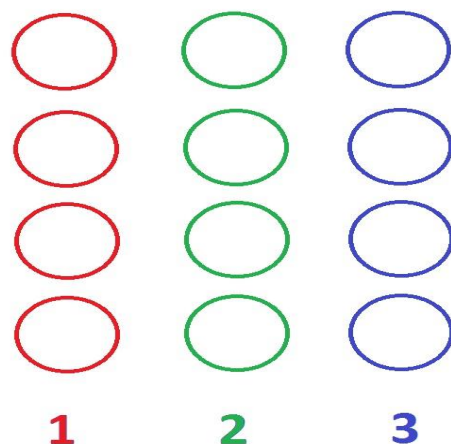


Figura 1: Disposição dos ensaios

### **Acompanhamento *in situ* pela técnica da TDR**

Para monitorar a condutividade elétrica do solo no experimento foram utilizadas sondas de TDR cujo comprimento das hastes é de 15 centímetros. Foram instaladas três sondas (duas laterais e uma central) próximas da aplicação do hidrogel em cada vaso, e estas sondas eram ligadas ao aparelho TDR 100 da Campbell Scientific\* acoplados a um computador portátil para realização das leituras diárias, onde foram analisadas a condutividade elétrica e a umidade do solo em função da liberação do nutriente.

As sondas utilizadas foram testadas fisicamente com o auxílio de um multímetro, visando identificar falhas provocadas durante a confecção das sondas. As sondas aprovadas sofreram calibração para estimativas de umidade e condutividade elétrica do solo. Pode-se observar a disposição das sondas nos recipientes conforme Figura 2.



Figura 2: Disposição das sondas nos recipientes

As estimativas de umidade e condutividade elétrica do solo foram convertidas com base nas equações presentes na literatura (BACALHAU et al, 2013).

---

\* Referências à marca registrada não constituem endosso por parte dos autores.

$$CE = 0,0303 + 4,602 \times CE_{TDR} - 0,7 \times \theta \quad (1)$$

em que,

CE = Condutividade elétrica (dS m<sup>-1</sup>)

CE<sub>TDR</sub> = Condutividade elétrica aparente (dS m<sup>-1</sup>)

θ = umidade volumétrica (m<sup>3</sup> m<sup>-3</sup>)

$$\theta = 0,000005 \times Ka^3 - 0,0003 \times Ka^2 + 0,0161 \times Ka + 0,0132 \quad (2)$$

em que,

Ka = constante dielétrica aparente

Foram realizadas leituras no período de três meses coletando-se resultados de condutividade elétrica e umidade no solo dos recipientes. Após aproximadamente dois meses de leituras e o drástico abaixamento da quantidade de água nos baldes, a umidade foi elevada para o nível de capacidade de campo, dessa forma fazendo com que os valores de condutividade elétrica fossem também elevados uma vez que as variáveis são interdependentes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3, 4 e 5 mostra a variação da condutividade elétrica em função do tempo de liberação do nutriente para QAKs, QAKm e QACa.

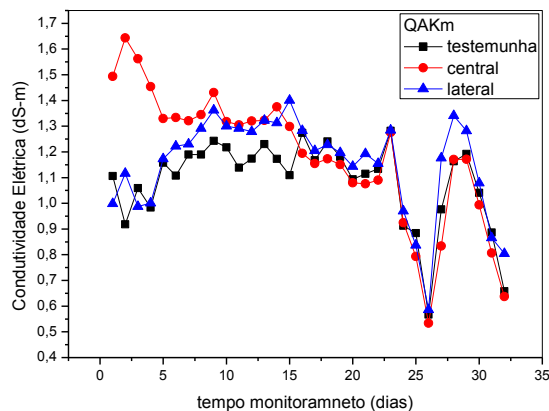


Figura 3: Valores de condutividade elétrica das sondas centrais dos tratamentos com os biopolímeros ferti-liberadores de quitosana/argila contendo nitrato de potássio adicionado na argila.

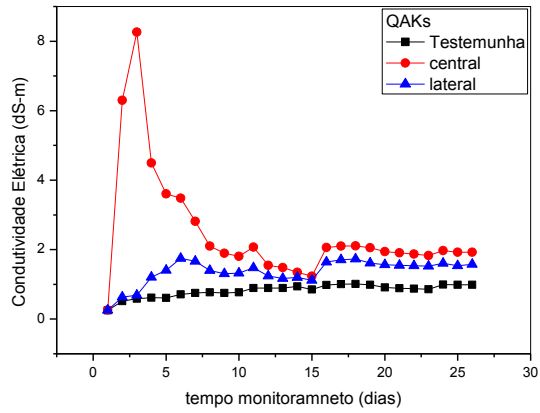
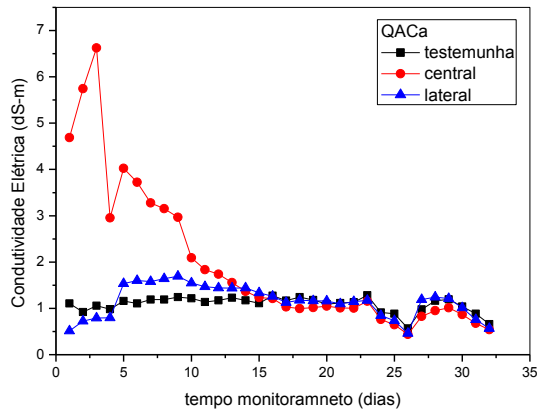


Figura 4: Valores de condutividade elétrica das sondas centrais dos tratamentos com os biopolímeros ferti-liberadores de quitosana/argila contendo nitrato de potássio sorvido de solução de fertilizante.



(c)

Figura 5: Valores de condutividade elétrica das sondas centrais dos tratamentos com os biopolímeros ferti-liberadores de quitosana/argila contendo nitrato de cálcio sorvido da solução de fertilizante.

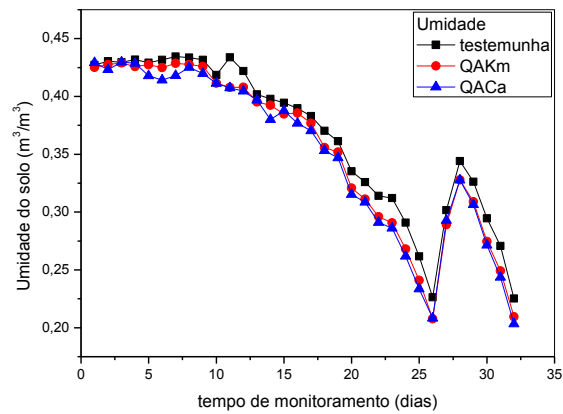


Figura 6: Monitoramento da umidade média do solo estimada por pelas sondas TDR.

Observando-se os gráficos acima nota-se que a condutividade elétrica das sondas centrais (onde as microesferas com fertilizantes foram aplicadas inicialmente) decai constantemente, uma vez que esses fertilizantes são liberados na solução do solo. Com isso, podemos também notar que as sondas laterais apresentam resultados de condutividade elétrica crescente no princípio e estabiliza no decorrer do experimento.

O rápido abaixamento desses valores da CE se deve a diminuição da umidade no solo, uma vez que há perda de água por evaporação e drenagem após a saturação no início do experimento. Após a aplicação de água até a capacidade de campo observa-se um aumento expressivo nos valores de CE (Figura 6).

Podemos também observar o fato de que a CE nas testemunhas é constante durante todo o experimento, enquanto que nos ensaios onde as microesferas foram utilizadas há um pico de liberação e logo após, ocorre uma estabilidade na liberação dos fertilizantes, provando que as microesferas sofrem uma liberação gradual no solo.

A adição do fertilizante diretamente na argila previamente à mistura com o biopolímero gera um material ferti-liberador que diminui a liberação podendo ser considerado com um material de liberação lenta. O pico no início deve-se ao fertilizante sorvido na superfície do material que ao entrar em contato com o solo instantaneamente é transportado para o solo.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos podemos concluir que os experimentos demonstraram diferenças significativas dos tratamentos com a presença de biopolímeros ferti-liberadores para com as testemunhas testadas.

Pelos resultados de condutividade elétrica concluímos que as microesferas tiveram liberação no solo de forma gradual e que são efetivas na liberação dos nutrientes.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao EASA (Grupo de Pesquisa em Engenharia de Água, Solo e Ambiente) pela ajuda no conduzir dos experimentos, ao CNPq pela ajuda financeira e a UFSCar.

## REFERÊNCIAS

BACALHAU, F.B.; BERTOLETTE, H.P.; PAVAO, G.C.; SOUZA, F.C. Calibração da técnica de TDR para a estimativa da condutividade elétrica em Latossolo Vermelho distrófico. In: XLII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA, 2013, Fortaleza, CE. Os Desafios para o Desenvolvimento Rural Sustentável, 2013.

KAEWPIROM, S.; BOONSANG, S. Electrical response characterisation of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 1609-1616, 2006.

MALICKI, M.A.; WALCZAK, R.T. Evaluating soil salinity status from bulk electrical conductivity and permittivity. **European Journal of Soil Science**, Amsterdam, v.50, p.505-514, 1999.

MOJID, A.M. & MALICK, M.A. Comments on Measurement of volumetric water content by TDR in saline soils. **European Journal of Science, Amsterdam**, v.50, p.181-183, 1999.

NOTIN, L.; VITON, C.; DAVID, L.; ALCOUFFE, P.; ROCHAS, C.; DOMARD, A. Morphology and mechanical properties of chitosan fibers obtained by gel- spinning: influence of the dry-jet-stretching step and ageing. **Acta biomaterialia**, v.2, p.387- 402. 2006.

RODRIGUES, B.S., BACALHAU, F.B., SOUZA, C.F., FAEZ, R. Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**. v.127, p.340–346. 2015.

RUI, L.; MINGZHU, L.; LAN, W. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. **Reactive & Functional Polymers**. v.67, p.769-779, 2007.

QUEIROZ, S.O.P. Método para avaliação de salinização do solo sob condições de ambiente protegido. Campinas: Unicamp, 125p. Tese de Doutorado, 2004.