

Cápsulas de amido/quitosana e quitosana aplicadas no controle da volatilização de nitrogênio

Starch/chitosan capsules and chitosan applied to control nitrogen volatilization

DOI:10.34117/bjdv7n4-157

Recebimento dos originais: 07/03/2021

Aceitação para publicação: 07/04/2021

Renata P. H. Brandelero

Doutora em Ciência (área Alimentos). Professora Titular da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, COAGR, Campus Dois Vizinhos.

Estrada para Boa Esperança, km 04, s/n, zona rural, Dois Vizinhos – PR

E-mail: renatapherrera@gmail.com

Evandro M. Brandelero

Doutor em Agronomia. Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, COAGR, Campus Dois Vizinhos.

Estrada para Boa Esperança, km 04, s/n, zona rural, Dois Vizinhos – PR

E-mail: brandelero2012@gmail.com

Guilherme L. Santos

Graduando Engenharia Florestal da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, COENF, Campus Dois Vizinhos.

Estrada para Boa Esperança, km 04, s/n, zona rural, Dois Vizinhos – PR

E-mail: gui.saangui@gmail.com

RESUMO

A ureia é um fertilizante usado na adubação nitrogenada, no entanto, em contato com as enzimas do solo pode reagir e volatilizar na forma de amônia, ocasionando perdas econômicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de cápsulas de quitosana e amido/quitosana para controlar a liberação de nitrogênio em meio aquoso e a volatilização de nitrogênio. As cápsulas de amido/quitosana e quitosana com 50% de ureia reduziram, respectivamente, a solubilidade da ureia para 6,75% e 8,73%, bem como o teor de nitrogênio volatilizado reduziu de 53,68% quando ureia agrícola foi avaliada para valores, respectivamente, iguais a 31,28 e 21,52%. Os resultados sugerem que o encapsulamento propiciou maior estabilidade ao fertilizante ureia uma vez que reduziu a solubilidade e a disponibilidade da ureia para reação com as enzimas do solo.

Palavras-chave: polímeros naturais, nitrogênio, fertilizante.

ABSTRACT

The urea is a fertilizer used in the nitrogen adubation, however, in contact with the enzymes of the soil it can react and volatilize in the form of ammonia, causing economical losses. The objective this work was to analyze the efficiency of chitosan and starch/chitosan capsules to control the release of the urea in aqueous environment and the volatilization of the nitrogen. The capsules of starch/chitosan and chitosan with 50 % of urea reduced, respectively, the solubility of the urea to 6,75 % and 8,73 %, well as the

amount of nitrogen evaporated decreased from 53,68 % in the urea to values, respectively, of 31,28 and 21,52 % in the capsules. The results suggest that the encapsulation of urea in starch/chitosan or chitosan favored the stability of the fertilizer, since it diminished the solubility and the availability of the urea in the reaction with the enzymes of the soil.

Keywords: natural polymers, nitrogen, fertilizer.

1 INTRODUÇÃO

A ureia é uma amida extensamente utilizada como fertilizante nitrogenado, no entanto, quando aplicada sobre o solo pode ser volatilizada pela ação das ureases na forma de amônia, podendo ocorrer perdas de até 70% do nitrogênio, dependendo de fatores como pH do solo, umidade, temperatura e quantidade de ureia aplicada, ainda se aplicada em excesso favorece a formação de nitratos no solo, estes podem permear camadas profundas chegando aos lençóis freáticos e contaminando as águas subterrâneas (BORTOLETTO-SANTOS, et al. 2020, GUARDIA et al. 2018, NAZ e SULAIMAN. 2016)

A ureia pode ser protegida pela aplicação de substâncias que reduzem a atividade das ureases ou ainda pelo uso de revestimentos poliméricos que atuam como uma barreira entre enzima e substrato (GUARDIA et al. 2018, NAZ e SULAIMAN. 2016). O uso de polímeros naturais no encapsulamento da ureia pode resultar na redução da velocidade da reação de volatilização do nitrogênio, uma vez que a enzima e o substrato são isolados pelos polímeros, formando uma barreira à migração da ureia para o solo. O efeito de barreira dos polímeros depende da redução da solubilidade e dos processos de difusão da ureia, bem como da desintegração dos sistemas poliméricos em meio aquoso e/ou em contato com os microrganismos do solo (SINGHVI e SINGH, 2011).

A técnica de gotejamento de uma solução polimérica tendo um ativo dissolvido em uma solução que insolubiliza o polímero em meio aquoso é muito utilizada para produzir cápsulas, sendo que as cápsulas formadas apresentam tamanhos de 500 a 1000 µm e autores tem utilizado a técnica para produzir partículas fertilizantes (MESSA et al., 2016, DIAS et al., 2008, CORRADINI et al., 2008)

A quitosana pode ser utilizada em sistemas de encapsulamento de ureia para produzir fertilizantes de liberação controlada, sendo um polímero obtido pela desacetilação da quitina que é extraída da carapaça de crustáceos. A quitosana forma gel em solução de ácidos orgânicos como o ácido acético, comportando-se como um hidrogel em meio aquoso, sendo que a solução de hidrogel gotejada em uma solução levemente

alcalina pode formar cápsulas, immobilizando o ativo em um sistema polimérico não solúvel (MESSA et al., 2016).

O amido é um polímero muito bio-disponível e de baixo custo, no entanto, na forma nativa não resulta em cápsulas, porém quando modificado ou em misturas com outros polímeros é muito utilizado no encapsulamento, assim em misturas com quitosana e ureia pode resultar em partículas capazes de retardar a liberação desta amida (DIAS et al., 2008). A solução amido-ureia misturada à polímeros como a quitosana pode gerar partículas de baixa solubilidade em meio aquoso, reduzindo a velocidade de liberação dos fertilizantes (GUARDIA et al. 2018). A vantagem da utilização destes materiais é que são biodegradáveis, inofensivos ao meio ambiente e não apresentam efeitos fito- tóxicos.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência no controle da liberação de nitrogênio por solubilidade e volatilização quando ureia foi encapsulada em sistemas poliméricos naturais, utilizando amido e quitosana.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As cápsulas foram produzidas com amido de mandioca (20% de amilose) gelatinizado em água a 75° C por 5 minutos adicionado de 20, 50 ou 80% de ureia (sob a massa de polímeros), sendo as soluções de amido misturadas às soluções de quitosana gelificada em solução de ácido acético 2%, na proporção de 1:1, sendo após gotejadas em solução alcalina (pH 7,8), resultando cápsulas de amido/quitosana adicionadas de 20(AQ-20U), 50(AQ-50U) e 80(AQ-80U)% de ureia. Cápsulas com 100% de quitosana foram produzidas adicionando 20% (Q100-20U), 50% (Q100-50U) e 80%(Q100-80U) de ureia da mesma forma como descrito anteriormente, porém sem adição de amido. As cápsulas foram lavadas para obter pH 7,0 e secas em estufa.

A desintegração das cápsulas em meio aquoso foi determinada pesando 1g, sendo este o Peso 1 (P1) das cápsulas, após as cápsulas foram submersas em recipientes com 50 mL de água destilada, os recipientes foram tampados e colocadas em BOD a 25°C por um período de 24 horas e foram filtradas em malha plástica retendo as cápsulas integras (desconsiderando o material em gel presente no meio aquoso), sendo que após secagem em estufa a 65° C por 24 horas foram pesadas, obtendo o Peso 2 (P2). A diferença percentual entre os pesos P1 e P2 resultou na % de ruptura das cápsulas.

A capacidade de absorção de água das cápsulas foi avaliada pelo intumescimento, obtido, pesando as cápsulas antes do contato com a água e após o contato com a água por 24 horas, quando 1g de cápsulas foram colocadas em 50 ml de água em recipientes que

foram incubados em estufa BOD a 25° C por cerca de 24 horas. O ganho percentual de massa foi calculado como o intumescimento.

A solubilidade da ureia foi determinada coletando alíquota da solução aquosa onde 1g das cápsulas permaneceram por 24 horas submersas à 25°C. A determinação da quantidade de ureia solubilizada foi realizada através de método espectrofotométrico realizado conforme Bhavadasan et al., (1982).

O nitrogênio volatilizado foi utilizado conforme metodologia proposta por Costa, et al., (2004), colocando as cápsulas em contato com o solo saturado na umidade de 33% em recipientes fechados mantidos à 25° C por até 22 dias.

A análise de infravermelho foi realizada em espectrofotômetro FT-IR Bomem FT-100 (Canadá) da Universidade Estadual de Campinas acoplado com dispositivo para leitura da refletância total atenuada equipado com cristal de diamante/ZnSe com tripla reflexão. A região espectral investigada será de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . As amostras foram condicionadas por 15 dias em dessecador contendo cloreto de cálcio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores da desintegração das cápsulas, solubilidade da ureia e o valor de intumescimento estão apresentados na Tabela 1. Cápsulas de amido/quitosana com 50% (AQ-50U) de ureia resultaram na menor solubilidade em água. Cápsulas puras de quitosana solubilizaram menos ureia quando adicionadas de 50% de ureia (Q100-50U). Os resultados indicaram que a presença de ureia na quantidade de 50% diminuí, significativamente, a solubilidade, sugerindo que houve uma maior associação entre ureia-polímero nesta quantidade.

Os resultados de solubilidade da ureia foram similares aos obtidos por Hussain et al. (2012) que verificaram para cápsulas de quitosana reticuladas com genipina na concentração de 50% de ureia o melhor resultado de retenção da amida, liberando cerca de 20% da quantidade de ureia em 24 horas a 25°C. Segundo os autores a presença de genipina permitiu associação química com a ureia. Da mesma forma neste trabalho a presença de 50% de ureia e amido nas cápsulas resultou no menor valor de solubilidade, sendo que a quantidade de ureia adicionada influenciou os resultados de solubilidade.

Tabela 1. Solubilidade da ureia, desintegração das cápsulas e intumescimento ^{a)}

Formulação	Solubilidade da ureia (%)	Desintegração das cápsulas (%)	Intumescimento (% de ganho de água)
AQ-20U	28,31 ^{bc}	27,75 ^c	338,93 ^a
AQ-50U	6,75 ^e	45,44 ^a	214,91 ^{ab}
AQ-80U	19,00 ^{cd}	39,29 ^a	252,23 ^{ab}
Q100-20U	30,06 ^b	44,11 ^a	102,77 ^b
Q100-50U	8,73 ^{dec}	40,38 ^a	332,95 ^a
Q100-80U	100 ^a	33,94 ^{bc}	280,09 ^{ab}

^{a)} Valores seguidos de letras iguais nas colunas são similares por Tukey a 95% de probabilidade (p>0,5).

O intumescimento em água foi similar para as cápsulas, sendo exceção as cápsulas Q100-20U que apresentaram menor valor que os demais tratamento, os resultados de intumescimento confirmam que os polímeros utilizados no encapsulamento comportaram como hidrogéis, inclusive amido adicionado de ureia uma vez que sua presença na composição das cápsulas não reduziu o intumescimento. As cápsulas apresentaram desintegração em contato com água, no entanto, não significou desprendimento da ureia em meio aquoso, pois os resultados de solubilidade foram bem menores que a percentagem de material desintegrada, sendo que as cápsulas que apresentaram menor desintegração AQ-20U e Q100-80U não apresentaram menor quantidade de ureia solubilizada.

O teor de nitrogênio volatilizado quando as cápsulas foram avaliadas em comparação com a ureia comercial estão apresentados na Tabela 2, observa-se que a partir de 7 dias todas as cápsulas reduziram a volatilização do nitrogênio em comparação com o valor de nitrogênio volatilizado pela ureia agrícola, indicando que o encapsulamento promoveu redução na velocidade da reação.

O teor acumulado de nitrogênio volatilizado aos 22 dias foi menor em todas as cápsulas, principalmente, nas cápsulas Q100-50U que reduziram as perdas de nitrogênio em 60%, indicando que o encapsulamento reduziu as perdas de nitrogênio quando a ureia está em contato como solo. Resultado semelhante foi obtido por Bortolotto-Santos, et al. (2020) para ureia agrícola que apresentou perdas de nitrogênio de 60% a partir dos 14 dias de incubação no solo.

Tabela 2. Valores de nitrogênio volatilizado da ureia encapsulada em sistemas poliméricos incubadas sobre o solo por até 22 dias á 25° C ^{a)}

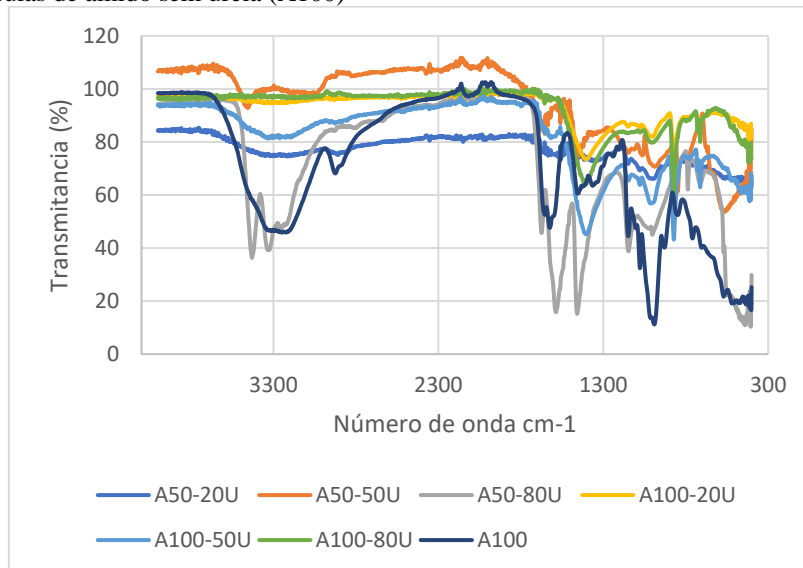
Dias	AQ-20U	AQ-50U	AQ-80U	Q100-20U	Q100-50U	Q100-80U	Ureia
1	0,82 ^{i,A}	2,06 ^{i,A}	2,12 ^{e,A}	1,12 ^{f,A}	2,06 ^{g,A}	2,00 ^{f,A}	1,12 ^{h,A}
2	3,06 ^{hf,A}	4,06 ^{h,A}	3,00 ^{e,A}	2,23 ^{ef,A}	3,59 ^{gf,A}	3,59 ^{ef,A}	3,41 ^{gh,A}
3	4,47 ^{gf,A}	6,59 ^{g,A}	5,64 ^{e,A}	2,53 ^{ef,A}	4,70 ^{gf,A}	6,06 ^{ef,A}	5,70 ^{g,A}

4	7,11 ^{f,C}	9,64 ^{f,ABC}	8,47 ^{c,BC}	4,82 ^{ef,C}	6,76 ^{fe,C}	8,58 ^{ce,BC}	14,23 ^{f,A}
7	11,88 ^{e,C}	15,93 ^{e,ABC}	14,70 ^{d,C}	11,82 ^{d,C}	10,29 ^{ed,C}	12,94 ^{bc,C}	21,70 ^{e,A}
9	16,88 ^{d,B}	21,05 ^{d,B}	17,40 ^{d,B}	18,70 ^{ed,B}	13,41 ^{cd,B}	17,05 ^{bd,B}	29,40 ^{d,B}
11	22,76 ^{c,BC}	24,11 ^{c,BC}	19,70 ^{bd,BC}	25,64 ^{cd,BC}	15,41 ^{bc,C}	18,99 ^{d,BC}	37,40 ^{c,A}
15	30,52 ^{b,BC}	27,93 ^{b,BCD}	23,23 ^{ab,CDE}	33,52 ^{ab,B}	18,17 ^{ab,E}	21,34 ^{ad,DE}	45,63 ^{b,A}
22	36,81 ^{a,BC}	31,28 ^{a,DC}	26,99 ^{a,DE}	41,40 ^{a,B}	21,52 ^{a,DE}	24,87 ^{a,DE}	53,68 ^{a,A}

^{a)}Valores seguidos de letras minúsculas são comparados nas colunas e com letras maiúsculas nas linhas, sendo similares valores seguidos por letras iguais no teste de Tukey a 95% de probabilidade ($p > 0,5$).

Os espectros de infravermelho foram obtidos e estão apresentados na Figura 1. As cápsulas apresentaram espectros muito distintos do espectro obtido para amido sem adição de ureia (A100), podendo destacar a redução na intensidade das bandas, deslocamento e presença de picos que não estão presentes no espectro do amido.

Figura 1. Espectros de infravermelho das cápsulas de amido e amido/quitosana com 20%, 50 e 80% de ureia e de cápsulas de amido sem ureia (A100)



A ureia apresenta no espectro obtido no infravermelho bandas em 3455 cm^{-1} referente a estiramentos do grupo N-H, 1677 cm^{-1} devido estiramento C=O, 1625 cm^{-1} deformação angular dos grupos NH e NH_2 , 1462 cm^{-1} devido a ligação C-N, 1150 cm^{-1} estiramento NH e 558 cm^{-1} deformação angular do grupo NH (NANIVANNAN e RAJENDRAN, 2011). O amido apresenta banda larga característica entre $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento de grupos OH, em 2960 cm^{-1} devido grupos CH_2 , 1640 cm^{-1} devido a presença de água, $1018\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ estiramentos C-O, 1150 cm^{-1} estiramento C-O-C, 1108 e 928 cm^{-1} (C-O e C-C) presentes no anel glicosídico (MINA et al. 2013, FORNACIARI et al., 2020). A quitosana apresenta estiramento da banda OH e NH_2 3340 a 3480 cm^{-1} , estiramento angular do grupo N-H em 1583 a 1594 cm^{-1} , em 1649 devido grupo C=O da amida, deformação simétrica do grupo CH_3 em 1380 a 1382 cm^{-1} ,

deformação axial C-N em 1425 cm^{-1} e das bandas de estruturas polissacarídeos em 890 a 1158 cm^{-1} (NANIVANNAN e RAJENDRAN 2011, JOE-WOOK. 2019).

As cápsulas de amido com ureia apresentaram no espectro de infravermelho (Figura 1) redução na intensidade das bandas relativas ao estiramento dos grupos OH e do anel glicosídico, evidenciando que a ureia associou quimicamente aos polímeros por ligações de hidrogênio envolvendo estes grupos químicos, o espectro das cápsulas de amido também apresentou estiramento em $1400-1350\text{ cm}^{-1}$ devido a deformação do grupo C-N que evidenciaram a presença de ureia nas cápsulas e o surgimento de picos em 870 cm^{-1} o que pode ser decorrente de grupos C-O.

Nas cápsulas de amido/quitosana foi possível observar nos espectros (Figura 1) que as cápsulas com 80% de ureia apresentaram picos e bandas característicos da quitosana relativos aos grupos OH, NH_2 , C=O, N-H e C-N, enquanto nas cápsulas com 20 e 50% ureia os espectros foram totalmente diferentes, destacando o pico em $1640-1649$ relativo ao grupo C=O que não foi observado nos espectros das cápsulas AQ-20U e AQ-50U. No caso de cápsulas com 50% de ureia (AQ-50U) somente o pico a 998 cm^{-1} característico do anel glicosídico do amido foi observado, porém com intensidade muito menor que nas cápsulas puras de amido sem ureia (A100), já nas cápsulas com 20% de ureia foi possível observar o pico em 1450 cm^{-1} característico de grupo C-N presentes na quitosana e na ureia, em 998 cm^{-1} devido o anel glicosídico e em 889 cm^{-1} característicos de grupo C-O.

Os resultados apresentados nos espectros de infravermelho das cápsulas sugerem que houve interações químicas entre a quitosana/amido e a ureia devido alterações sensíveis nos grupos característicos das moléculas do amido e da quitosana. A ausência do pico em 1640 cm^{-1} também foi observada por Corradini et al. (2010) em nanopartículas de quitosana e ureia. Conforme estes autores a ausência do pico em 1640 cm^{-1} característico da quitosana é indicativo de modificação química da quitosana. Segundo Fornaciari et al. (2020) a presença de pico em 1640 cm^{-1} indica a presença de grupos C=O e o deslocamento ou ausência deste pode indicar o aparecimento de ligações ésteres.

5 CONCLUSÕES

O encapsulamento foi importante para reduzir a volatilização do nitrogênio, sendo que o encapsulamento com quitosana ou amido/quitosana na presença de 50% de ureia foram os mais efetivos para reduzir a volatilização. O efeito de redução na volatilização do nitrogênio foi relacionado com a redução da solubilidade da ureia que apresentou

importante redução nestas cápsulas. A velocidade da volatilização e o teor acumulado de nitrogênio volatilizado diminuíram nas cápsulas em comparação com a ureia agrícola utilizada como fertilizante, sendo que todas as cápsulas apresentaram menor teor acumulado de nitrogênio volatilizado. Os espectros no infravermelho evidenciaram que houve associação química entre ureia e os polímeros utilizados no encapsulamento. O método de encapsulamento reduziu a disponibilidade da ureia para reação com as enzimas do solo, aumentando a estabilidade do fertilizante quando em contato com o solo.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo fomento à pesquisa e a Fundação Araucária pela concessão de bolsa.

REFERÊNCIAS

- BHAVADASAN, M. K. RAJPUT, Y. S.; GANGULI, N. C. Simple colorimetric method for the determination of urea in milk. *Indian J. Dairy Science*. v.35, 263-266, 1982
- BORTOLETTO-SANTOS, R.; GUIMARÃES G. G. F.; JUNIOR, V. R.; CRUZ D. F.; POLITO, W. L.; C. RIBEIRO. Biodegradable oil-based polymeric coatings on urea fertilizer: N release kinetic transformations of urea in soil. *Scientia Agricola*. v. 177, n.1, p.1-9. 2020.
- CORRADINI, E.; MOURA, M. K.; MATTOSO, C. H. C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. *Express Polymer Letter*. v. 4, n.8, p.509-519. 2010.
- COSTA, A. C. S. da, FERREIRA, J. C., SEIDEL, E. P., TORMENA, C. A., PINTRO, J. C. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos Argilosos tratados com uréia. *Acta Scientiarum. Agronomy* , v. 26, n. 4, p. 467-473, 2004.
- DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F. LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana *Quim. Nova*. v.31, n.1, p.160-165, 2008.
- FORNACIARI, B.; BERNARDINO, B. L.; GÓES, M. M.; CARVALHO, G. M. DE. Filmes de amido reticulado: estudo da incorporação e liberação de sulfato de condroitina. *Brazilian Journal of Development*. v.6, n.7, p.51298-51309, 2020.
- GUARDIA, G.; COBENA-SANZ, A.; SANCHEZ-MARTIN, L.; FUERTES-MENDIZÁBAL, T.; GONZÁLES-MURIO, C.; ALVAREZ, J. M.; CHADWICK, D.; VALLEJO, A. Urea-based fertilization strategies to reduce yield-scaled N oxides and enhance bread-making quality in a rainfed Mediterranean wheat crop *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 265, p.421-431, 2018.
- HUSSAIN, M. R; DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Controlled release of urea chitosan microspheres prepared by emulsification and cross—linking method. *Iran Polymer Journal*. v. 21, p.473-475, 2012.
- JOE-WOOK, O.H.; CHUN, S. C; CHANDRASEKARAN, M. Preparation and In Vitro Characterization of Chitosan Nanoparticles and Their Broad-Spectrum Antifungal Action Compared to Antibacterial Activities against Phytopathogens of Tomato. *Agronomy*. v. 9, n. 21, p. 2-12, 2019.
- MESSA, L. L.; FROES, J. D.; SOUZA, C. F.; FAEZ. Híbridos de quitosana-argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *R. Quim. Nova*. v.39, n.10, p.1215-1220, 2016.
- MINA. H.; VALADEZ, J.; ALEX, G.; TOLEDANO. T. Estudio fisicoquímico de mezclas de almidón termoplástico (TPS) y policaprolactona (PCL) *Biotecnología en el Sector Agropecuario Agroindustrial*. v. 11, p.31-40. 2013.

NANIVANNAN, M.; RAJENDRAN, S. Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *International Journal of Engineering Science and Technology*. v. 3, n.11, p. 8048-8060, 2011.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. J. Physico-chemical studied of thermoplastic starch (TPS) and polycaprolactone (PCL). *Controlled Release*. v.225, p.109-120, 2016

SINGHVI, G.; SINGH, M. Review: in-vitro drug release characterization models. *International Journal of Pharmaceutical Studies and Research*. v.2, n.1, p.77-84. 2011