



# UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

## **SÍNTESE DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA USANDO OS RESÍDUOS DA CARCINICULTURA COMO FONTE DE NUTRIENTES**

**JÔSE RAYMARA ALVES LIMA BOMFIM**

**Universidade Federal de Alagoas**

Campus A. C. Simões  
Tabuleiro do Martins  
57072-970 - Maceió-AL

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS-UFAL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA-IQB**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA-**  
**PPGQB**

**JÓSE RAYMARA ALVES LIMA BOMFIM**

**SÍNTESE DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA USANDO OS  
RESÍDUOS DA CARCINICULTURA COMO FONTE DE NUTRIENTES**

Maceió-AL

2024

**JÓSE RAYMARA ALVES LIMA BOMFIM**

**SÍNTESE DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA USANDO OS  
RESÍDUOS DA CARCINICULTURA COMO FONTE DE NUTRIENTES**

Defesa da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Orientador: Prof. Dr. Wander Gustavo Botero.

Maceió - AL

Março de 2024

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecário: Valter dos Santos Andrade – CRB-4 – 1251

B695s Bomfim, Jôse Raymara Alves Lima.  
Síntese de fertilizantes de liberação lenta usando os resíduos da  
carcinicultura como fonte de nutrientes / Jôse Raymara Alves Lima  
Bomfim. – 2024.  
91 f. : il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.  
Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas,  
Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Química e Biotecnologia, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 83-91.

1. Adubos e fertilizantes. 2. Quitosana. 3. Ureia. 4. Montmorilonita. 5.  
Carcinicultura. 6. Camarão - Resíduos. I. Título.

CDU: 631.8:639.512

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Wander Gustavo Botero, que me acolheu como sua aluna sem conhecer nada sobre mim;

A querida prof<sup>a</sup> Luciane Pimenta Cruz Romão por sua bondade em me auxiliar em tudo para a desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus amigos do LEMON-UFS que vivenciaram todas as dificuldades e me ajudaram no que foi necessário;

A UFAL pela oportunidade de realizar o doutorado, seu acolhimento e estrutura; Aos meus amigos Amanda, Luciara, Igor, Renata e Evelyn pelas disciplinas que sobrevivemos juntos;

À Roberta, por me acolher em sua casa durante o início do curso;

À Iris Amanda, que foi meu suporte e amiga em todas as etapas deste ciclo;

À Jhonatan pela amizade, cafés e explicações matemáticas que tanto me auxiliaram;

À Rhayza, pela amizade, pela ajuda nas análises e gráficos;

À Osmir que sempre esteve disposto a ajudar em tudo que precisei, principalmente durante a pandemia;

À Rafaela que trabalhou comigo durante a pandemia;

À Thalles pela eternidade de fertilizantes que produzimos juntos;

A Universidade Federal de Sergipe que me emprestou sua estrutura para a realização dos experimentos;

À minha família que sempre me incentivou a buscar conhecimento;

À minhas irmãs, Rísia e Rayane, que sempre estão comigo;

Ao meu cunhado Henrique por me ajudar em todas idas e vindas de Maceió;

Ao meu amado esposo, Pierre e minha filha, Teresa, que me fazem querer ser melhor todos os dias, no trabalho e na vida;

À CAPES pelo financiamento do projeto e bolsa de estudo;

E por fim, a Deus, que por sua bondade me deu o dom da vida, e não se cansa de derramar Sua misericórdia sobre nós.

*Dedique seu tempo a fazer o que é necessário. Se atente ao agora, sirva com humildade, note o quanto o seu trabalho pode edificar as pessoas. Faça bem, faça melhor todos os dias.*

Ítalo Marsili

## RESUMO

Os resíduos sólidos e líquidos da carcinicultura são ricos em nutrientes e materiais orgânicos provenientes da ração, excreções do camarão e fragmentos de animais. O descarte desses resíduos, além de gerar danos ambientais, tais como eutrofização e degradação dos solos, ocasiona a redução da biodiversidade, e produz problemas econômicos, haja vista que biomateriais valiosos são desperdiçados. Logo, é de grande importância desenvolver técnicas capazes de inserir os resíduos na cadeia produtiva, fortalecendo a premissa do desenvolvimento sustentável da carcinicultura, por conta da sua importância econômica e social. Assim, neste trabalho foi sintetizado diferentes fertilizantes de liberação lenta empregando o resíduo sólido da carcinicultura, quitosana, montmorilonita e ureia. As esferas de fertilizantes foram produzidas e caracterizadas por análise elementar (CHN), obtendo-se 14,4 - 18,4 % de carbono, 5,6 - 6,9% de hidrogênio e 12,3 - 19,3 % de nitrogênio. Os fertilizantes apresentaram razões C/N baixas de 1,0-1,50, todavia, os valores obtidos são semelhantes ao do fertilizante mais utilizado na agricultura brasileira, a ureia (C/N 0,87). Os espectros de infravermelho (FTIR) apresentaram bandas de absorção referentes a grupos funcionais que compõem as esferas, confirmando a presença de grupos hidroxilas e carboxilatos presentes na matéria orgânica do resíduo, como também bandas típicas de quitosana, ligação de amida, e banda de grupos Al-O, característica da montmorilonita. As imagens do MEV confirmaram a formação de esferas regulares de superfície uniforme. Para a quantificação da ureia em água, foi construída uma curva de calibração por espectrofotometria UV-Vis, no comprimento de onda de 427nm, obtendo-se um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9977, demonstrando a eficiência do método para a determinação da ureia. Os testes de liberação na água mostraram que os fertilizantes liberam ureia de forma lenta, atingindo o máximo após 15 dias (95-97%). Os dados cinéticos da liberação de ureia em água, ajustaram-se ao modelo de cinético de Higuchi, indicando que o mecanismo de liberação ocorreu por difusão Fickiana. O estudo de liberação no solo, mostrou que o nitrogênio é liberado de forma lenta pelos fertilizantes produzidos, os quais podem ser classificados como fertilizantes de liberação lenta. O estudo de degradação mostrou a biodegradabilidade dos fertilizantes no solo, com taxa superior a 60% após 30 dias de incubação no solo, indicando sua capacidade de aplicação no solo sem geração de resíduos. E a aplicação dos fertilizantes no cultivo de milho apresentou comprimento e tamanho de raiz superior em relação ao controle. Os achados nesse trabalho mostram um novo e importante enfoque a ser dado aos resíduos da carcinicultura.

**Palavras-chave:** Carcinicultura; fertilizante de liberação lenta; quitosana; ureia; montmorilonita, milho.

## ABSTRACT

Shrimp farming is one of the fastest growing productive sectors and contributes to the global fish supplies. Its solid and liquid residues are high in nutrients and organic materials from the feed, shrimp excreta and animal fragments. The disposal of this waste, in addition to generating environmental damages, such as eutrophication and soil degradation, causes the reduction of biodiversity, and produces economic problems, since valuable biomaterials are wasted. Therefore, it is of great importance to develop techniques capable of inserting waste into the production chain, strengthening the premise of sustainable development of shrimp farming, due to its economic and social importance. In this work, slow-release fertilizers were synthesized utilizing the solid residue from shrimp farming, chitosan, montmorillonite and urea. The spheres of fertilizers were produced and characterized by means of elemental analysis (CHN), giving values of 14,4-18,4% of carbon, 5,6-6,9% of hydrogen and 12,3-19,3 of nitrogen. The infrared spectra (FTIR) showed absorption bands referring to functional groups that make up the spheres, confirming the presence of hydroxyl and carboxylate groups present in the organic matter of the residue, as well as bands typical of chitosan, amide bond, and group band Al-O, characteristic of montmorillonite. The SEM images confirmed the formation of regular spheres with a uniform surface. For the quantification of urea in water, a calibration curve was constructed by UV-Vis spectrophotometry, at a wavelength of 427nm, obtaining a coefficient of determination ( $R^2$ ) 0.9977, demonstrating the efficiency of the method for determination urea. Water release tests showed that fertilizers release urea slowly, reaching a maximum after 15 days (95-97%). The kinetic data of urea were adjusted to the Higuch, indicative that the release mechanism occurred by Fickian diffusion. In soil release study, presented that nitrogen is released slowly by the fertilizers produced, which can be classified as slow-release fertilizers. The degradation study presented the biodegradability of fertilizers in the soil, with a rate higher than 60% after 30 days of incubation in the soil, indicating their ability to be applied to the soil without generating waste. The application of fertilizers in corn cultivation showed superior root length and size compared to the control. The findings in this work show a new and important approach to be given to shrimp farming waste.

**KEYWORDS:** Shrimp farming; slow-release fertilizer; chitosan; urea; montmorillonite; maize.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Publicações sobre criação de camarão por área nos últimos 10 anos. .....	19
<b>Figura 2:</b> Ciclo do nitrogênio.....	23
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de difusão de fertilizante de liberação lenta. ....	30
<b>Figura 4:</b> Estrutura polimérica da quitosana.....	31
<b>Figura 5:</b> Representação estrutural da montmorilonita.....	34
<b>Figura 6:</b> Unidade experimental utilizada para realização dos experimentos de liberação lenta em solo: a) 50g de solo com o fertilizante acima; b) 100g solo com o fertilizante recoberto; c) solo com a remoção do fertilizante após o tempo de incubação.....	45
<b>Figura 7:</b> Esquema do sistema de germinação e crescimento do milho em copo plástico. ....	49
<b>Figura 8:</b> a) Tanque de produção de camarão em Brejo Grande-SE; b) Sistema de saída e entrada de água no tanque.....	51
<b>Figura 9:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana.....	60
<b>Figura 10:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da ureia. ....	61
<b>Figura 11:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho da montmorilonita. .....	62
<b>Figura 12:</b> Espectro de infravermelho do resíduo sólido (2 <sup>a</sup> coleta) da carcinicultura. ....	63
<b>Figura 13:</b> Espectro de infravermelho dos fertilizantes: FERT A, FERT B e FERT C.....	64
<b>Figura 14:</b> Microscopia Eletrônica de varredura dos fertilizantes: (a) FERT A magnificação 30x, (b) FERT B magnificação 30x, (c) FERT C magnificação 30x, (d) FERT A magnificação 100x, (e) FERT B magnificação 100x e (f) FERT C magnificação 100x. ....	65
<b>Figura 15:</b> Perfis de liberação lenta da ureia nos fertilizantes FERT A, FERT B e do FERT C em água destilada. ....	66
<b>Figura 16:</b> Porcentagem de liberação de nitrogênio total no solo pelos fertilizantes FERT A, FERT B, FERT C e ureia em 30 dias de incubação. ....	70
<b>Figura 17:</b> Taxa de degradação dos fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C no solo (argissolo franco-arenoso médio do tipo 1).....	73

<b>Figura 18:</b> (A) Principais etapas do cultivo do milho no solo durante 30; (B) imagens das plantas removidas do copo, após 30 dias de cultivo. ....	76
<b>Figura 19:</b> (A) Altura do milho, comprimento da raiz e b) massa verde após 30 dias de cultivo no solo. ....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Aplicação da quitosana como matriz de liberação lenta de nutrientes na agricultura.....	33
<b>Tabela 2:</b> Caracterização físico-química do solo. ....	44
<b>Tabela 3:</b> Massa dos fertilizantes e da ureia utilizada em cada copo com o plantio do milho.....	49
<b>Tabela 4:</b> Característica físico-química da água do tanque de produção de camarão em Brejo Grande-SE. ....	52
<b>Tabela 5:</b> Características físico-química do resíduo sólido do viveiro de camarão. ....	53
<b>Tabela 6:</b> Composição dos fertilizantes produzidos.....	55
<b>Tabela 7:</b> Composição elementar e razões molares das esferas de ureia, quitosana, FERT A, FERT B e FERT C. ....	56
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros estimados obtidos com os dados de liberação controlada de ureia utilizando os modelos cinéticos de Higuchi e Kormeyer-Peppas. ....	69
<b>Tabela 9:</b> Comparação da taxa de degradação de diferentes fertilizantes de liberação lenta no solo. ....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAPFCO – *Association of American Plant Food Control Official*

ABCC – Associação Brasileira de Criadores de Camarão

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

CLQM – Centro de Laboratórios de Química Multiusuários

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

FERT A – Fertilizante A

FERT B – Fertilizante B

FERT C – Fertilizante C

FLC – Fertilizante de Liberação Controlada

FLL – Fertilizante de Liberação Lenta

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

*HLPE – High Level Panel of Experts*

IDHM– Índice de Desenvolvimento Humano Municipal

ITPS– Instituto Tecnológico de Pesquisa do Estado de Sergipe

MEV-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia

MON – Matéria Orgânica Natural

OMS– Organização Mundial da Saúde

TFSA– Terra Fina Seca ao Ar

UFS– Universidade Federal de Sergipe

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1 Considerações iniciais .....	14
1.2 Carcinicultura .....	17
1.3 Fertilização do solo e o ciclo do nitrogênio .....	22
1.4 Ureia .....	25
1.5 Fertilizantes de liberação lenta .....	27
1.6 Quitosana .....	31
1.7 Montmorilonita .....	34
1.8 Cultivo do milho .....	35
2. OBJETIVOS .....	39
2.1 Objetivo Geral .....	39
2.2 Objetivos Específicos .....	39
3. MATERIAIS E METÓDOS .....	40
3.1 Coleta dos resíduos da carcinicultura .....	40
3.2 Síntese dos fertilizantes .....	40
3.2.1 Preparo do fertilizante A (FERT A) .....	40
3.2.2 Preparo do fertilizante B (FERT B) .....	41
3.2.3 Preparo do fertilizante C (FERT C) .....	41
3.3 Caracterização química .....	41
3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transforma de Fourier (FTIR).....	41
3.3.2 Análise elementar .....	42
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
3.4 Determinação da ureia.....	42
3.5 Ensaio de liberação em água.....	43
3.6 Coleta e Caracterização do solo .....	43
3.7 Ensaio de liberação no solo .....	44
3.8 Metodologia de determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl ..	45
3.9 Determinação de parâmetros e mecanismo de liberação dos nutrientes	47
3.10 Ensaio de degradação dos fertilizantes em solo .....	48
3.11 Aplicação dos fertilizantes no cultivo de milho .....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
4.1 Coleta e análise química dos resíduos da carcinicultura .....	51
4.2 Preparo dos fertilizantes .....	54

4.3	Caracterizações dos fertilizantes .....	56
4.3.1	Análise Elementar.....	56
4.3.2	FTIR.....	59
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
4.4	Estudo de liberação em água .....	66
4.5	Estudo de liberação no solo.....	69
4.6	Estudo de degradação no solo .....	72
4.7	Aplicação dos fertilizantes no cultivo de milho .....	75
5.	CONCLUSÃO .....	81
6.	REFERÊNCIAS.....	83

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações iniciais

A carcinicultura é um dos setores produtores de alimentos que mais cresce, e contribui com mais de 46% do abastecimento mundial de pescado para consumo humano (FAO, 2008). No Brasil com seu clima favorável e o acesso as novas tecnologias coloca o país entre os principais produtores de camarão da América Latina. A China, Indonésia, Equador, Vietnã, Índia, Tailândia, México e Brasil são os maiores produtores (FAO, 2015). A atividade da carcinicultura tem um grande impacto na segurança alimentar, pois fornece um alimento rico em proteína, além do impacto econômico para muitos países, inclusive para o Brasil. Segundo os dados da Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC), a carcinicultura gera 50.000 empregos diretos e indiretos, sendo a região nordeste mais beneficiada, em função da sua maior produção (ABCC, 2013).

O rápido crescimento da carcinicultura no mundo trouxe grandes discussões sobre a sustentabilidade da atividade. Diversos países, tais como, Indonésia, China e Equador sofreram crises nas suas atividades produtoras, pois, nestes países, a degradação dos ecossistemas estuarinos, e a alta proliferação de doenças provocaram uma significativa queda na produção (Ormond et al., 2004). Os problemas ambientais associados a carcinicultura são ocasionados pelo mau uso da água, degradação do ambiente ao redor das fazendas produtoras, como também a destruição de manguezais (Ribeiro et al., 2014).

Ao longo dos anos, vários métodos de gestão da água foram implementados nas indústrias de carcinicultura e aquicultura. O método mais comum e mais barato empregado para a gestão da água nas indústrias de carcinicultura é a sua troca, onde a água do tanque ou lagoa de produção, ricos em nutrientes, é descarregada no ambiente, enquanto recebe água do ambiente (Graslund e Bengtsson, 2001). Segundo Ng et al. (2018), para cada tonelada de camarão são produzidos 5345–7157 m<sup>3</sup> de efluentes, que são altamente ricos em nutrientes, material orgânico proveniente da ração, excreções do camarão, fragmentos de animais e resíduos de fertilizantes que são adicionados para

estimular o desenvolvimento do fitoplâncton (Ribeiro et al., 2016, Joesting et al., 2016).

A troca de água contribui significativamente para a geração de danos ambientais, tais como eutrofização, aumento da turbidez nos corpos hídricos e degradação dos solos, ocasionando à redução da biodiversidade, e produzindo sérios problemas econômicos. Haja vista que biomateriais valiosos são desperdiçados (Joesting et al., 2016). Considera-se essencial a reutilização desses materiais, assim como o descarte de nutrientes para o ambiente é uma grande ameaça à segurança alimentar (Chojnacka et al., 2020). Logo, é de grande importância desenvolver técnicas capazes de inserir esses resíduos na cadeia produtiva, consolidando o conceito de simbiose industrial neste segmento econômico e fortalecendo o desenvolvimento sustentável da carcinicultura, devido sua importância econômica e social.

A simbiose industrial baseia-se no emprego de um resíduo industrial como novos insumos para processos produtivos, em uma nova atividade econômica, reduzindo a eliminação de resíduos e perda de recursos (Mantese et al., 2018). Logo, trata-se de uma ferramenta estratégica para o desenvolvimento econômico sustentável, inovação e eficiência no uso dos recursos. Um exemplo dessa prática é a utilização dos resíduos extraídos do camarão (cabeça, casca e cauda) como matéria prima para a produção da quitosana, a qual é um biopolímero intensamente utilizado em diferentes segmentos industriais, inclusive para a produção de revestimentos para síntese de fertilizantes de liberação controlada (Chen et al., 2018).

Os resíduos da carcinicultura são ricos em carbono, amônia, nitrato, fósforo, potássio e cálcio, que são essenciais para o crescimento das plantas, além de outros micronutrientes, tais como ferro, zinco, cobre, entre outros (Joesting et al., 2016). Trata-se de uma fonte de nutriente viável e abundante para a produção de plantas, porém, pouco explorada.

Alguns estudos da literatura empregaram os resíduos na carcinicultura para o crescimento de plantas, como é apresentado no trabalho de Bezerra et al. (2017), que utilizaram os resíduos provenientes dos tanques de decantação de uma estação de tratamento de efluentes da carcinicultura, localizada no Ceará-BR, como suplemento nutricional no cultivo do girassol. Os resultados

apresentados mostraram melhorias no crescimento da planta. Apesar disso, os poucos trabalhos que propõem a inserção desses resíduos na fertilização do solo, o fazem como água de irrigação ou dispersão do sedimento no solo, prática a qual favorece a perda de N por volatilização ou lixiviação, tornando necessário a suplementação com outras fontes de nitrogênio. Comportamento similar é observado quando se utilizam fertilizantes nitrogenados tradicionais. Segundo Andelkovic et al. (2018), apenas 40-50% do fertilizante aplicado é assimilado pelas plantas, o restante tende a migrar para o ar e sistemas aquáticos, ocasionando perdas econômicas e danos ambientais.

Uma alternativa que vem sendo estudada é a síntese de fertilizantes denominados de liberação controlada (FLC) ou de liberação lenta (FLL) (Yamamoto et al., 2016). Eles são uma nova geração de fertilizantes em que a liberação de nutrientes é sincronizada com a necessidade metabólica da planta. Logo, a quantidade de fertilizante perdida para o ambiente é reduzida (Trenkel et al., 2010). FLC são preparados por encapsulamento físico de fertilizantes sintéticos ou resíduos ricos em nutrientes, por exemplo, os produzidos pela carcinicultura, e são utilizados materiais inorgânicos e/ou orgânicos hidrofóbicos que atuam como barreira na difusão dos nutrientes (Chen et al., 2018). As características físicas desses revestimentos, juntamente com o mecanismo que governa a liberação do fertilizante podem modular o padrão de liberação dos nutrientes (Rashidzadeh et al., 2014).

Assim, a proposta do presente trabalho consistiu em sintetizar esferas híbridas de fertilizantes de liberação lenta, utilizando os resíduos sólidos e líquidos produzidos nos cativeiros de camarão como fonte de nutrientes, e a quitosana, como revestimento para controlar a liberação dos nutrientes.

## 1.2 Carcinicultura

A carcinicultura é a atividade de criação de camarão em cativeiro. É a atividade que mais cresce no setor da aquicultura (Tancredo et al., 2011). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) os maiores produtores de camarão são China, Indonésia, Equador, Vietnã, Índia, Tailândia, México e Brasil (FAO, 2015). A carcinicultura tornou-se uma importante atividade no setor industrial de produção de alimentos voltados para a exportação, especialmente nos países do Sul da Ásia (Ng et al., 2018). A geração de empregos, alta demanda de mercado, alto preço de exportação influenciaram muitos países ricos em recursos hídricos a desenvolver a indústria da carcinicultura (Kungvankij & Chua, 1986).

A produção mundial de camarão cultivado é crescente nos últimos 30 anos, sendo que 50% do camarão disponível para o consumo humano que foi obtido da atividade de carcinicultura desde 2006. E a produção mundial de crustáceos na aquicultura aumentou 68% no período de 2006-2015 (Ng et al., 2018).

No Brasil o desenvolvimento da carcinicultura iniciou na década de 70, onde a produção do camarão passou para um nível comercial. No ano de 2003, o Brasil atingiu uma produção de 90 mil toneladas de camarão, o que colocou o país entre os líderes mundiais no requisito de produtividade, contribuindo com mais de 6% da oferta mundial de camarões cultivados (Ormond et al., 2004; Rocha, 2015). Entre os anos de 2003-2014 a produção de camarão apresentou quedas, devido a doença da mancha branca que atingiu todo o país, mas apesar disso a área produtora continuou crescente no país (Rocha, 2015).

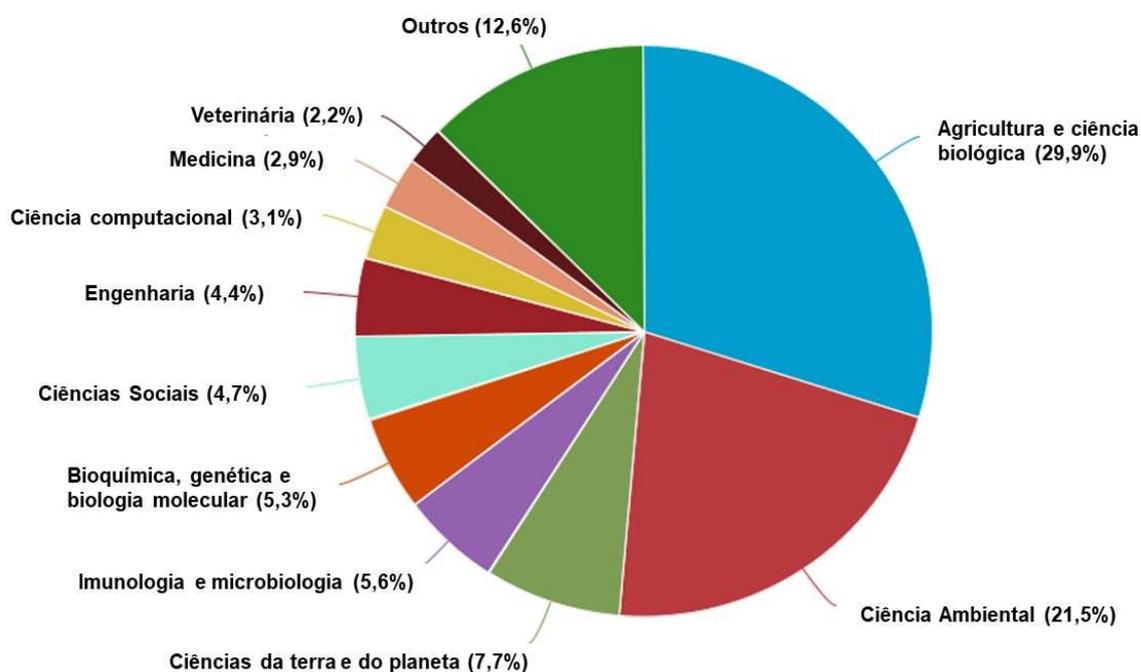
A produção de camarão no Brasil é liderada pela região Nordeste, devido ao clima favorável para o desenvolvimento do camarão, disponibilidade de recursos hídricos, melhores condições ambientais e domínio das tecnologias de reprodução e crescimento das espécies de camarão, por meio de processos tecnológicos (ABCC, Tahim et al., 2019). Em 2019, a região obteve um crescimento de 19,0% na sua produção, e atingiu 99,6% do total da produção nacional (IBGE, 2019). Essa atividade tem uma grande importância social e econômica para o Nordeste (Tahim et al., 2018). Segundo Rocha (2020) a carcinicultura gera renda para pequenos produtores rurais, tem um uso intensivo de mão-de-obra, com baixa qualificação profissional, contribui para a

movimentação econômica dos municípios produtores, e conseqüentemente gera melhorias das condições de vida das comunidades rurais. Assim, a implantação de fazendas produtoras de camarão nos municípios nordestinos vem gerando diversos empregos diretos e indiretos, e contribuindo para a diminuição do êxodo rural (Rocha, 2020).

Além da grande importância socioeconômica da carcinicultura no Brasil e no mundo, a carcinicultura tem sua contribuição para a segurança alimentar. Segundo o HLPE, do Comitê de Segurança Alimentar e Nutricional mundial (do inglês "*High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition of the Committee on World*") apesar da ampliação da definição de segurança alimentar para padrões alimentares e nutrição, a segurança alimentar ainda é voltada para a disponibilidade e acesso a alimentos. Com isso, a atividade de aquicultura, que inclui peixes, crustáceos e afins, se destaca nos aspectos fundamentais da segurança alimentar; disponibilidade de alimentos básicos, conteúdo de proteína e nutrientes, fonte de renda e meios de subsistência, e eficiência da produção e transformação em proteína. Também pode observar sua contribuição pela produção mundial de pescado. No ano de 2012, mundialmente foram produzidos 158 milhões de pescados, sendo 24,7 milhões da aquicultura, e 136 milhões destinados ao consumo humano (HLPE, 2014).

Além da contribuição direta na alimentação humana, a carcinicultura, inclusa na aquicultura, também contribui indiretamente na nutrição humana, quando é aplicada como fonte de alimentos para outras produções, como de aves e gados (HLPE, 2014). Conseqüentemente, a carcinicultura cresceu rapidamente em todo mundo, e em alguns casos de forma desordenada, o que levou a uma preocupação com o desenvolvimento sustentável da atividade, para garantir a sua expansão mantendo relações amigáveis com o ambiente. Esta preocupação pode ser notada com o número de publicações relacionadas ao tema, como apresentada na Figura 1, de acordo com dados obtidos na base de dados *Scopus* com busca para "shrimp farming" (carcinicultura em inglês) para os últimos 10 anos (2014-2024).

**Figura 1:** Publicações sobre criação de camarão por área nos últimos 10 anos.



Fonte: Base de dados Scopus.

Conforme apresentado na Figura 1, nos últimos 10 anos, 21,5% das publicações com criação de camarão estão na área ambiental, mostrando que o desenvolvimento científico, geração de novas tecnologias estão centrados na sustentabilidade da atividade em todo mundo. Entre os países que apresentam publicações relacionadas com a criação de camarão, o Brasil está em terceiro lugar com 185 publicações neste mesmo período, mostrando a inserção dessa temática nas pesquisas brasileiras.

A preocupação ambiental com a carcinicultura está relacionada ao desequilíbrio ambiental ocasionado nas fazendas produtoras e indústrias instaladas, com o descarte de resíduos sólidos e água dos tanques. Os danos ambientais mais relatados são desmatamento de regiões costeiras e manguezais para a implantação dos tanques, redução da fertilidade do solo, contaminação das águas e dos sedimentos e salinização de aquíferos (Graslund e Begtsson, 2001; Jeronimo e Balbino, 2012; Ribeiro et al., 2014; Ng et al., 2018).

Diversos estudos na literatura avaliaram os danos ambientais provocados pela atividade carcinicultura que não são adequadas aos princípios de sustentabilidade.

Bournazel et al., (2015) em seu estudo sobre os impactos de fazendas de cultivos intensivos de camarão marinho em uma região de lago no Sri Lanka, mostraram que houve uma redução de 34% da área de manguezais, e ainda provocaram uma perda de 75,5% de carbono armazenado nos manguezais. Os autores afirmaram que a criação intensiva de camarão na área estudada provocou uma degradação ambiental, afirmando a necessidade de um modelo sustentável da atividade na região.

Jeronimo e Balbino (2012) relataram que o descarte dos efluentes da criação de camarão provocaram um aumento de 750% da matéria orgânica biodegradável em amostra de águas de corpos receptores, no estado do Rio Grande do Norte, Brasil. O aumento da matéria orgânica ocorreu em virtude dos efluentes apresentarem restos de animais e de rações inseridas nos tanques.

Segundo Lacerda et al., (2021), o excesso de nutrientes descartados dos tanques e fazendas produtoras de camarão provocaram mudanças no ambiente dos manguezais brasileiro, tais como, alocação de biomassa, arquitetura e saúde florestal, desmatamento, composição de espécies, mineralização e acúmulo de nutrientes.

A principal preocupação ambiental da carcinicultura é a gestão da água e o descarte de resíduos (Ribeiro et al., 2014; Bournazel et al., 2015; Ng et al., 2018). Segundo Ribeiro et al., (2014) o descarte de efluente e resíduos sólidos dos cultivos de camarão são o que mais geram danos ambientais. Os efluentes e resíduos sólidos quando não tratados são ricos em nutrientes, matéria orgânica, e podem apresentar agrotóxicos e antibióticos (Bournazel et al., 2015; Ng et al., 2018). Assim o seu descarte é a principal limitação da atividade em regiões costeiras do mundo e de forma particular nos estuários e manguezais brasileiros.

No Brasil existem algumas legislações que regulamentam a atividade da carcinicultura, determinando que produtores avaliem os impactos ambientais provocados, como também determinam a localização para as instalações das fazendas produtoras. A Resolução de nº 312 de 2002 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), determina os procedimentos para a instalação e

manutenção legal dos empreendimentos da carcinicultura, como também estabelece a obrigatoriedade de realização de licenciamento ambiental e estudos de impactos ambientais em fazendas com mais de 50 ha (CONAMA, 2002). Além do decreto de lei nº 24.348/34 que regula a saúde do animal e o de nº 11.346/06 que dispõe sobre a segurança alimentar.

Para ajudar os produtores em seus cultivos e diminuir os danos da produção inapropriada, a ABCC elaborou o Código de Conduta, nomeado de Boas Práticas de Conduta da Carcinicultura, no qual são orientadas às condições sanitárias dos alimentos produzidos, os aspectos técnicos das empresas e seu compromisso ambiental e social. Em relação ao tratamento dos resíduos sólidos e da água proveniente da atividade não existe nenhuma lei normativa que determine os padrões de descarte ou destino para tal.

A produção de camarão com alta densidade tem efluentes com alto teor de matéria orgânica proveniente de fezes, restos de animais e resíduos de ração. E os resíduos sólidos depositados no fundo do tanque também apresentam altos teores de matéria orgânica, amônia, nitrato, fósforo, potássio e cálcio (Joesting et al., 2016; Suwoyo et al., 2019). Dessa forma o descarte inapropriado ocasiona danos ao ambiente, com eutrofização de rios, desenvolvimento de algas e plantas exóticas, além de desperdícios de materiais atrativos com potencial de reutilização na agricultura para a fertilização do solo.

Estudam mostram que associados ao alto teor de nitrogênio e potássio, proveniente da inserção de fertilizantes aos tanques, os resíduos possuem capacidade de atuar na fertilidade do solo, promovendo o desenvolvimento da nutrição de cultivos (Suwoyo et al., 2019). Querioz et al. (2013) mostraram que o descarte do efluente da criação de camarão rico em nitrogênio promoveu um aumento significativo no conteúdo de nitrogênio total no solo. Bezerra et al. (2017) empregaram os resíduos provenientes dos tanques de decantação de uma estação de tratamento de efluentes provenientes da carcinicultura, localizada no Ceará, como suplemento nutricional no cultivo de girassol, os resultados apresentados por eles mostraram melhorias no crescimento da planta. Miranda et al. (2008) utilizaram efluente da produção de camarão com água de irrigação para a produção de melão e avaliaram seus efeitos na qualidade de produtividade do cultivo, obtiveram uma redução no pH do solo e

não foi aumentada a produtividade e a qualidade dos frutos, em comparação a irrigação com água do rio, mas também não os reduziu.

Dessa maneira, a exploração dos resíduos possui potencial para ser utilizado como matéria-prima para o desenvolvimento de fertilizantes, encaixando a carcinicultura nos princípios de sustentabilidade, dando um destino viável para os resíduos, e conseqüentemente fortalecendo seu crescimento. Além disso, é incentivado a reutilização destes resíduos, como medidas que busquem reaproveitar todos os recursos nutricionais, aplicando em uma atividade de valor agregado, que gere sustentabilidade e desenvolvimento científico e tecnológico.

### 1.3 Fertilização do solo e o ciclo do nitrogênio

Atualmente, a população mundial é aproximadamente de 8,0 bilhões de pessoas, estima-se que até 2050 chegue a 10,4 bilhões (ONU). Diante deste cenário o setor agrícola tem um papel fundamental para a produção de alimentos e produtos agrícolas, que atenda a demanda da população, atuando na redução e prevenção da fome, como também à busca por medidas que promovam o aumento da produção de alimentos para garantir a segurança alimentar (Chen et al., 2018).

A principal técnica utilizada pelo setor agrícola para a melhoria da fertilidade do solo é o uso de fertilizantes, estima-se que sem sua aplicação seriam produzidos apenas metade da quantidade necessária de alimentos básicos (Reetz, 2017). Os fertilizantes são compostos adicionados ao solo, inserindo os principais nutrientes, com finalidade de suprir as necessidades nutricionais das plantas, promovendo seu crescimento e garantindo a produção (Chen et al., 2018; Mariano et al., 2019).

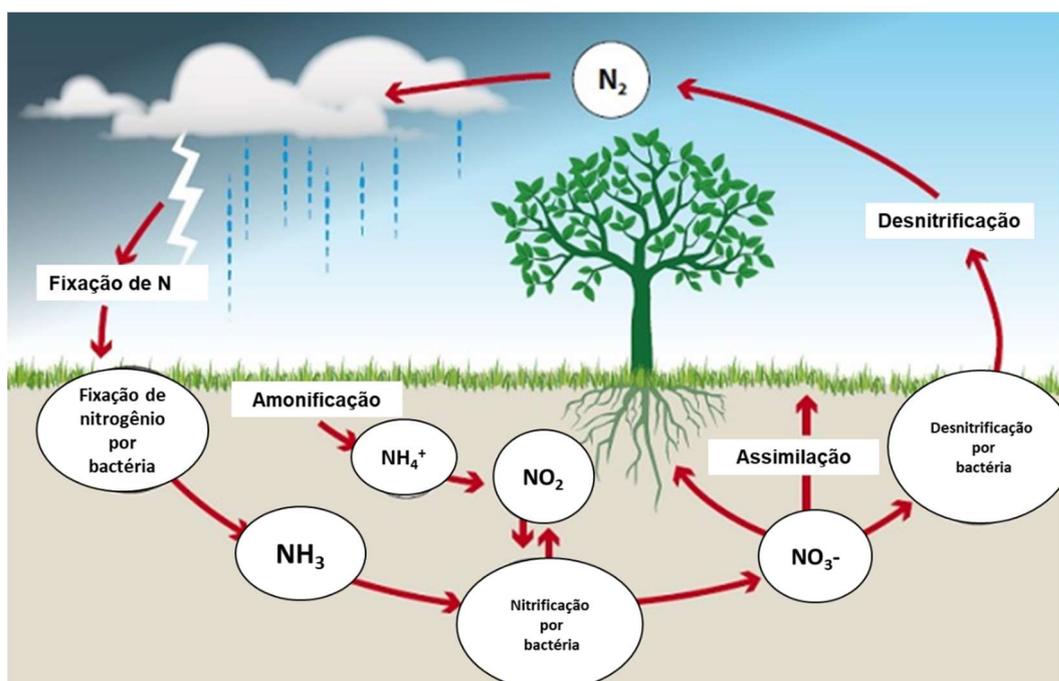
Existe um crescimento progressivo no consumo de fertilizantes no mundo. Segundo os dados do Banco Mundial, em 2016 foram consumidos em média aproximadamente, 140 quilograma de fertilizantes por hectare ( $\text{kg. ha}^{-1}$ ) no mundo. No Brasil o consumo foi de 180 ( $\text{kg. ha}^{-1}$ ). Segundo Chojnacka et al. (2020) o uso de fertilizantes está tão consolidado pelo setor agrícola, que as indústrias de fertilizantes buscam inovações tecnológicas em seus processos,

para maior eficiência das tecnologias existentes, melhorando seus rendimentos, diminuindo a matéria-prima e os custos, e aumentando o lucro.

Dentre os fertilizantes mais aplicados estão os nitrogenados, pois o nitrogênio é o componente principal para o crescimento e metabolismo das plantas, além de atuar na formação de proteínas e aminoácidos (Sinclair e Ruffy, 2012). Para a agricultura o aumento do rendimento da produção é diretamente relacionado a presença de nitrogênio disponível para a adsorção pelas plantas (Singliar e Ruffy, 2012). Segundo os dados da Organização das Nações Unidas para alimentação de agricultura (FAO), cerca de 109 milhões de toneladas de fertilizantes nitrogenados foram consumidos no ano de 2021, em todo o mundo.

A forma mais abundante de nitrogênio é o gás dinitrogênio ( $N_2$ ), compõe cerca de 78% da atmosfera, porém não é absorvido pela maioria dos organismos, inclusive pelas plantas. A disponibilidade do nitrogênio para as plantas e os microrganismos é feita por três processos: fixação, nitrificação e desnitrificação do  $N_2$ . Estes processos compõem o ciclo global do nitrogênio, apresentado na Figura 2 (Denk et al., 2017).

**Figura 2:** Ciclo do nitrogênio.



Fonte: Adaptado de Blog of nitrogen cycle, StudyACS

A primeira etapa de conversão do  $N_2$  é a fixação, neste processo o nitrogênio é convertido em amônia ( $NH_3$ ) ou íon amônio ( $NH_4^+$ ), que se torna acessível para a biossíntese. Este processo pode ocorrer por meios biológicos, com microrganismo que contêm a enzima nitrogenase, meios não-biológicos, como descargas elétricas (atmosférica do nitrogênio) e por atividades antrópicas (fixação industrial de nitrogênio) (Barakat et al., 2016).

Para as plantas as duas formas que permitem absorção do nitrogênio são os nitratos ( $NO_3^-$ ) e o amônio ( $NH_4^+$ ). Estes são obtidos a partir da mineralização, onde os compostos orgânicos de nitrogênio são convertidos em compostos inorgânicos, seguidos da nitrificação (Barakat et al., 2016). Na mineralização, o nitrogênio orgânico é convertido a nitrogênio inorgânico, resultando na produção de  $NH_3$  (amonificação), por bactérias heterotróficas usando carbono como fonte de energia. As variáveis do solo, tais como, temperatura, pH, salinidade e teor de água controlam o processo de mineralização (Barakat et al., 2016; Denk et al., 2017).

A amônia formada no solo, quando entra em contato com a água, inicia seu processo de ionização, formando o íon amônio ( $NH_4^+$ ) que pode ser convertido a nitrito e nitrato através do processo de nitrificação.

A nitrificação ocorre após a mineralização, em duas etapas. Inicialmente, com a oxidação biológica do íon amônio ( $NH_4^+$ ) a nitrito ( $NO_2^-$ ), com a ação das bactérias Nitrosomonas. Em seguida, o  $NO_2^-$  é oxidado a nitrato ( $NO_3^-$ ) pelas bactérias do gênero Nitrobacter (Denk et al., 2017).

O ânion nitrato ( $NO_3^-$ ) é uma das formas de absorção de nitrogênio de muitas espécies de plantas. Porém, não é facilmente retido na fase sólida no solo, devido sua baixa interação com os minerais, geralmente ficam dissolvidos em sua solução e podem ser lixiviados (Jadoski et al., 2010). A lixiviação de nitratos reduz sua disponibilidade para as plantas, e pode atingir os lençóis freáticos, gerando um problema ambiental, desequilíbrios ecológicos e atingir à saúde humana (Trenkel, 2010; Jadoski et al., 2010; Cui et al., 2020).

Em elevadas concentrações os nitratos provocam danos à saúde humana, como a metahemoglobinemia, doença também conhecida como síndrome do “bebê azul”, causada pela ligação do nitrato a molécula de hemoglobina, impedindo o transporte de oxigênio para as células do organismo.

Para os animais aquáticos os nitratos também causam danos a sua saúde e podem provocar envenenamento em bovinos (Jadoski et al., 2010; Tyagi et al., 2018; Cui et al., 2020).

Em função dos problemas associados a altas concentrações de nitratos em água, a Organização Mundial da Saúde (OMS) definiu que em água potável o teor de nitrato não pode exceder 50 mg. L<sup>-1</sup> (Cui et al., 2020). No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde de nº 2.914 determina que a concentração de nitrato na água para consumo humano não ultrapasse 10 mg. L<sup>-1</sup>.

A última etapa do ciclo do nitrogênio é a desnitrificação. Nesta etapa o nitrato é reduzido, por ação de bactérias, a óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) ou N<sub>2</sub>, ambos gases liberados para a atmosfera. O óxido nitroso é conhecido como um dos principais gases de efeito estufa, associados ao aquecimento global. A desnitrificação também é responsável pelo processo biológico em que o nitrogênio reativo retorna para atmosfera na forma de N<sub>2</sub> (Trenkel, 2010).

Ademais, o nitrogênio e suas formas são essenciais para o desenvolvimento da vida terrestre, sendo necessário novas tecnologias eficientes para permitir o uso do nitrogênio em formas estáveis, inserindo no solo de forma segura, para garantir a fertilidade do solo e a nutrição adequada das plantas, com redução dos danos ambientais e apresentando segurança para a saúde dos animais e dos seres humanos.

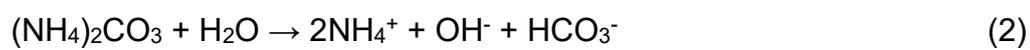
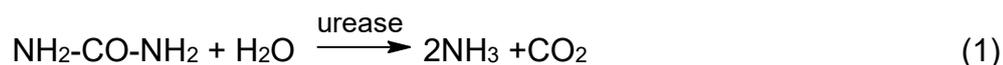
#### 1.4 Ureia

A ureia é uma molécula orgânica neutra (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), solúvel em água e possui cerca de 45-46% de nitrogênio em sua composição. É formada pela reação da amônia com CO<sub>2</sub> sob alta temperatura e pressão. Quando comparada a outros fertilizantes nitrogenados, a ureia possui o menor custo de produção e maior teor de nitrogênio, e assim é a mais aplicada na agricultura (Naz e Sullaimam, 2016; Mariano et al., 2019).

Segundo os dados da FAO, no ano de 2021 foram consumidos mais de 109 milhões de toneladas de fertilizantes nitrogenados no mundo, onde a ureia foi a mais utilizada. Apesar do seu alto consumo na agricultura, a ureia não é o fertilizante nitrogenado mais eficiente, pois sua aplicação gera grandes perdas

por lixiviação, volatilização e nitrificação. Isso provoca uma redução da eficiência do uso de nitrogênio pela planta comprometendo seu potencial produtivo e contribuindo para a poluição ambiental (Naz e Sullaimam, 2016; Mariano et al., 2019; Hermida e Agustian, 2019). Segundo Naz e Sullaimam (2016) cerca de 20-70% da ureia aplicada na agricultura é perdida por esses processos.

Devido sua alta solubilidade, quando é aplicada na superfície do solo, tem-se sua rápida dissolução na água da chuva ou irrigação e é movida para o interior do solo. Lá, a ureia é hidrolisada pela enzima urease formando íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Mariano et al., 2019). A formação do íon  $\text{OH}^-$  contribui para o aumento do pH em torno do grânulo da ureia, permitindo o deslocamento do equilíbrio para a formação da amônia, resultando nas perdas por volatilização da amônia (Mariano et al., 2019). A equação 1 mostra a reação da hidrólise da ureia pela enzima urease, com a formação da amônia.



Os fertilizantes nitrogenados, com destaque para a ureia, é a segunda maior fonte mundial de emissões de amônia para a atmosfera (Erisman et al., 2007; Mariano et al., 2019).

Além da volatilização da amônia, o uso da ureia no solo leva a perdas de nitrogênio por meio da lixiviação de nitrato. Quando o íon amônio, formado pela decomposição do carbonato de amônia, formado após a hidrólise da ureia (Equação 2), é convertido em nitrato, por meio da nitrificação, é facilmente perdido por lixiviação (Hermida e Agustian, 2019). O processo de lixiviação ocorre porque os íons nitratos não são facilmente retidos no solo, ficando preferível em solução e assim são lixiviados, reduzindo sua disponibilidade para as plantas, com riscos de contaminação das águas de superfície e subterrânea (Jadoski et al., 2010).

Segundo Naz e Sullaimam, (2016) o uso convencional de ureia na agricultura é limitado pelas perdas de nitrogênio, sendo necessário novas tecnologias que aumentem a eficiência do nitrogênio disponível no solo, garantido maior rendimento do cultivo. Azeem et al., (2014) afirmam que é de

suma importância o desenvolvimento de sistemas de fertilizantes nitrogenados que aumentem a produção e amenizem os problemas ambientais provocados pelo uso convencional. Dessa maneira, é notório a demanda por novas tecnologias de melhoria de eficiência no uso de fertilizantes nitrogenados, que garantam alta produção na colheita, com maior disponibilidade de nitrogênio para as plantas, evitando os diversos danos.

### 1.5 Fertilizantes de liberação lenta

Atualmente a fertilidade do solo e o rendimento da colheita dependem da inserção de fertilizantes, mas sua aplicação é limitada por conta das suas perdas. Dessa forma para atender as demandas da produção de alimentos e diminuir os desperdícios foram desenvolvidos fertilizantes de liberação controlada/lenta (Trenkel, 2010; Chen et al., 2018).

Os fertilizantes de liberação lenta são formulações desenvolvidas para liberar os nutrientes gradualmente, retardando sua dissolução e oferecendo a demanda de acordo com as necessidades das plantas. Eles oferecem uma maneira mais eficiente de uso desses nutrientes, minimizando as perdas por lixiviação e volatilização e, conseqüentemente, reduzindo a poluição ambiental; além de melhorar os rendimentos das culturas (Trenkel, 2010; Gonsalvez et al., 2015; Chen et al., 2018; Assimi et al., 2020).

A Associação de Funcionários Americanos de Controle de Alimentos de Plantas (AAPFCO), (do inglês "*Association of American Plant Food Control Official*") em 1997, definiu fertilizantes de liberação lenta ou controlada como um fertilizante que sua forma atrasa a disponibilidade do nutriente para as plantas, e que seu uso após a aplicação é estendido significativamente mais do que fertilizantes de referência com rápida disponibilidade de nutriente, como nitrato de amônio ou ureia. Para a AAPFCO não há diferença entre os termos fertilizante de liberação lenta e fertilizante de liberação controlada, porém Trenkel (2010) e Shaviv (2005) definiram diferenças entre ambos: fertilizantes de liberação lenta são aqueles que a liberação do nutriente ocorre com uma taxa mais lenta do que o normal, porém o padrão de liberação e a duração não são bem definidos. Para os fertilizantes de liberação controlada foram definidos como os que possuem

uma taxa padrão de liberação, e que esta é bem definida e controlável durante o processo de preparação dos fertilizantes.

A capacidade de retenção dos nutrientes nos fertilizantes de liberação lenta, é obtida por revestimento ou encapsulamento do fertilizante com material capaz de reter a dissolução imediata dos nutrientes, e que possam ser degradados no solo. Os materiais aplicados como revestimentos podem ser naturais ou sintéticos, que sejam capazes de controlar a entrada e saída da água, e conseqüentemente diminuir a taxa de dissolução dos nutrientes nos fertilizantes, sincronizando a liberação de acordo com as necessidades nutricionais das plantas (Trenkel, 2010; Azeem et al., 2014; Chen et al., 2018).

Segundo Azeem et al. (2014) um fertilizante de liberação lenta/controlada ideal é revestido com um material natural ou seminatural, ambientalmente amigável que consiga retardar a liberação do nutriente, onde apenas uma aplicação seja necessária para atender as necessidades nutricionais das plantas.

Diferentes metodologias de preparo podem ser aplicadas na formulação de fertilizantes de liberação lenta ou controlada. Também diferentes materiais podem ser utilizados como revestimento. Considerando esses fatores, os fertilizantes foram classificados por Shaviv (2005) e Trenkel (2010) em três classes principais; a) Compostos orgânicos nitrogenados de baixa solubilidade, b) Compostos inorgânicos de baixa solubilidade e, c) Fertilizantes em que a liberação é controlada por barreira física.

Segundo a classificação dos autores, compostos orgânicos nitrogenados de baixa solubilidade são compostos de decomposição biológica, e compostos produzidos sinteticamente, ou ainda produtos modificados quimicamente. Em geral são fertilizantes produzidos através da condensação da ureia com aldeído, como a ureia formaldeído e ureia acetaldeído (Shaviv, 2005; Trenkel, 2010).

Os fertilizantes formados por compostos inorgânicos de baixa solubilidade são os fertilizantes inorgânicos tais como metal-fosfato de amônio (fosfato de amônio e magnésio  $MgNH_4PO_4$ ) e rochas fosfatadas parcialmente acidificadas.

Os fertilizantes que controlam a liberação por barreira física são revestidos com polímeros ou matrizes hidrofóbicas, também podem ser formados com a

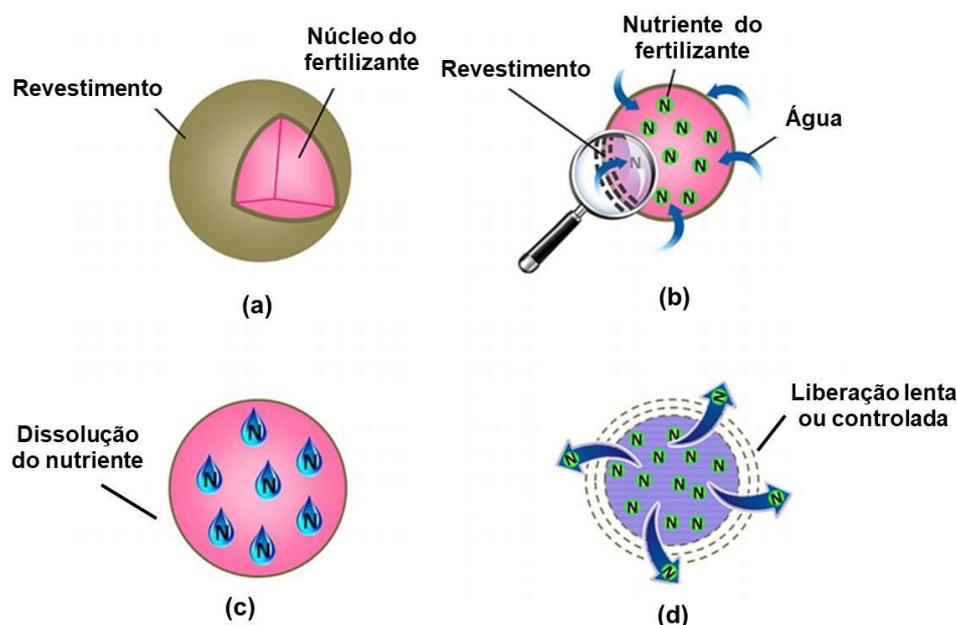
dispersão do nutriente no material hidrofóbico que impede sua rápida dissolução. Para os fertilizantes revestidos, existe a subdivisão em fertilizantes de revestimento polimérico orgânico, entre os materiais mais aplicados estão os termoplásticos e resina, e fertilizantes revestidos com materiais inorgânicos, como enxofre e outros minerais. Nesta classificação também estão inseridas matrizes hidrofóbicas como as poliolefinas, borrachas e hidrogéis. (Shaviv, 2005; Trenkel, 2010 e Azeem et al., 2014).

A principal classe dos fertilizantes de liberação lenta são os que controlam a liberação por barreira física utilizando revestimentos. Diferentes materiais têm sido aplicados como revestimentos, González et al. (2015) aplicaram acetato de celulose, etil celulose e alginato de sódio como revestimentos para um fertilizante de liberação lenta. Hemida e Agustian (2019) aplicaram bentonita como revestimento para grânulos de ureia. Sun et al. (2020) aplicaram polifenóis para revestir grânulos de ureia. Também são relatados o uso de enxofre, poliuretano e polietileno (Trenkel, 2010; Azeem et al., 2014; Hermida e Agustian, 2019).

A aplicação do revestimento nos fertilizantes é responsável pelos mecanismos de liberação dos nutrientes. Segundo Azeem et al. (2014) a elucidação do mecanismo de liberação é difícil por ser influenciado por diversos fatores, como natureza do revestimento, tipo dos fertilizantes e condições do solo e clima. O principal mecanismo proposto para fertilizantes de liberação lenta é chamado modelo por difusão (Irfan et al., 2018).

No modelo de difusão, inicialmente as moléculas de água ultrapassam a barreira do revestimento e são condensadas no núcleo do fertilizante, seguido da dissolução dos nutrientes. Neste processo há um aumento da pressão osmótica, provocando o inchaço do grânulo do fertilizante, aumentando seu tamanho. Em seguida ocorrerá a liberação do nutriente, a qual pode acontecer por dois processos, em função da pressão osmótica no núcleo do fertilizante. No primeiro, quando a pressão osmótica é alta e ultrapassa a resistência do revestimento, o qual se rompe e todo o nutriente do núcleo é liberado. Este processo é conhecido como mecanismo de falha ou liberação catastrófica. No segundo, o revestimento suporta a pressão do núcleo, e o nutriente é liberado lentamente por difusão, no qual a forma motriz pode ser a concentração ou gradiente de pressão (Azzem et al., 2014; Irfan et al., 2018). A Figura 3 apresenta os estágios do mecanismo de liberação por difusão.

**Figura 3:** Mecanismo de difusão de fertilizante de liberação lenta.



Fonte: Adaptado de Irfan et al. (2018).

Assim, as características do material de revestimento aplicado no fertilizante são importantes para alcançar a liberação lenta ou controlada do nutriente (Irfan et al., 2018). A escolha do material aplicado como revestimento para fertilizantes também deve ser baseada na sua toxicidade e taxa de degradação no solo, pois danos ambientais podem ser provocados. Segundo Hermida e Agustian (2019), quando os materiais dos revestimentos dos fertilizantes de liberação lenta são difíceis de degradar no solo, a estrutura do solo pode ser danificada devido ao seu acúmulo. Sun et al. (2020) afirmam que o uso de fertilizantes de liberação lenta é limitado quando a degradabilidade do revestimento pode causar poluição ambiental e custos no processo de fabricação.

Diante disso, materiais biodegradáveis ganharam a atenção como revestimentos para os fertilizantes de liberação lenta, apresentam diversas vantagens, tais como, baixo custo, fácil disponibilidade e biodegradabilidade (Azeem et al., 2014; Chen et al., 2018; Sun et al., 2020). Além disso, quando os revestimentos biodegradáveis são degradados no solo eles podem fornecer matéria orgânica e melhorar a fertilidade do solo (Chen et al., 2018).

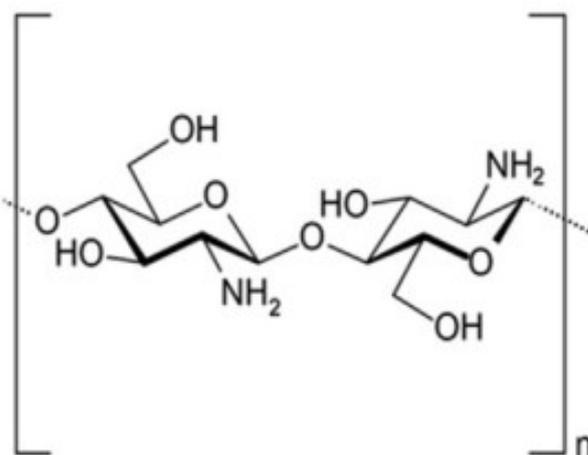
Dentre os materiais que veem sendo utilizados como revestimentos biodegradáveis destacam-se amido, quitosana, resíduos agrícolas, celulose, lignina e biocarvão (Chen et al., 2018). A quitosana é um biopolímero natural,

derivado da quitina, constituinte de crustáceos e dos exoesqueletos de animais aquáticos, além da sua biodegradabilidade, possui boas propriedades mecânicas e capacidade de formar filmes, fibras e géis, e por isso tem sido explorada como material de revestimento para fertilizantes de liberação lenta (Santos et al., 2015).

### 1.6 Quitosana

A quitosana é um copolímero, derivado da quitina, a partir da reação de N-desacetilização, formada por unidade de D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina por meio de ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). É insolúvel em água, mas solúvel em ácidos diluídos, como ácido acético, fórmico, cítrico e clorídrico. Sua solubilidade varia com seu grau de desacetilização e sua massa molecular. Assim, quanto maior o grau de desacetilização, maior a protonação dos grupos aminos em sua cadeia polimérica e mais fácil sua dissolução. E quanto maior sua massa molecular, maior o número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na rede polimérica criando redes entre elas e dificultando sua solubilidade (Wang et al., 2020).

**Figura 4:** Estrutura polimérica da quitosana.



Fonte: Pal et al. (2020).

A quitosana é uma base fraca com pKa variando de 6,3 - 7,2. Possui caráter catiônico, diferente da maioria dos polissacarídeos naturais, que apresentam

caráter neutro ou aniônico. E algumas propriedades da quitosana estão diretamente relacionadas a seu caráter eletrolítico (Gonsalves et al., 2011). Suas propriedades de biodegradabilidade e não toxicidade são as mais atrativas, e permitem diversas aplicações nas áreas de medicina, biotecnologia, agricultura e farmacêutica (Gonsalves et al., 2011; Chen et al., 2018; Wang et al., 2020; Pal et al., 2020).

Na agricultura, a quitosana é aplicada como condicionador do solo, por possuir ação promotora e reguladora do crescimento da planta para o desenvolvimento e o aumento da produtividade, também possui ação antimicrobiana para alguns microrganismos (Santos et al., 2015; Wang et al., 2020; Youzhi et al., 2020).

A funcionalidade química da quitosana, devido a presença de grupos aminos e hidroxilas em sua estrutura permite muitas possibilidades de modificações químicas, com ligações de moléculas orgânicas e inorgânicas para a liberação lenta dos nutrientes (Santos et al., 2015; Perez e Francois, 2015). Também, a inserção de moléculas na estrutura da quitosana permite o surgimento de novas propriedades e melhorias das existentes. Além disso, sua capacidade de formar micro e nanopartículas, e hidrogéis têm sido amplamente exploradas no setor agrícola com matrizes para a liberação controlada de nutrientes no solo. A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos da literatura que empregaram a quitosana ligada a materiais orgânicos e inorgânicos na formulação de fertilizantes de liberação lenta.

**Tabela 1:** Aplicação da quitosana como matriz de liberação lenta de nutrientes na agricultura.

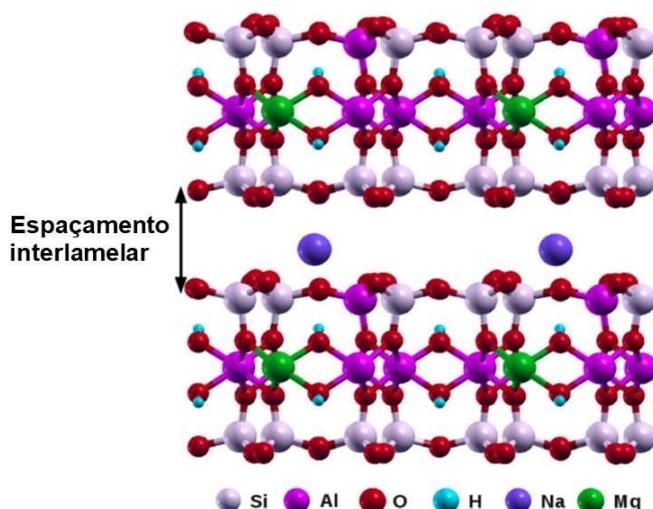
<b>Matriz</b>	<b>Nutriente ativo</b>	<b>Resultado</b>	<b>Referência</b>
Quitosana/substâncias húmicas	Ureia	Liberação lenta de ureia e interações com substâncias húmicas e em função do pH	Araújo et al. (2017)
Quitosana/Bentonita	KNO <sub>3</sub>	Liberação de potássio que continua durante 60 dias	Santos et al. (2015)
Quitosana/amido/tripolifosfato de sódio	KNO <sub>3</sub>	Liberação contínua em água por 14 dias	Perez e Francois (2016)
Quitosana/poli (ácido metacrílico)	NPK	A aplicação melhorou o rendimento da colheita, com melhores taxas de crescimento e redução em 37% do tempo de colheita do feijão	Abdel-Aziz et al. (2019)
Quitosana/ bentonita	KNO <sub>3</sub>	Liberação lenta de potássio no solo por 10 dias	Messa et al. (2020)

A ligação da quitosana com materiais inorgânicos tem sido uma estratégia de muitos pesquisadores para o desenvolvimento de novos fertilizantes de liberação lenta (Santos et al., 2015). As argilas de silicatos lamelares têm se destacado na interação com a quitosana por aumentar a capacidade de retenção de água, como também dos nutrientes, melhorando a capacidade de liberação lenta do material (Santos et al., 2015; Messa et al., 2020).

### 1.7 Montmorilonita

A montmorilonita é uma argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas, com fórmula química geral  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Sua estrutura é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina. Apresenta alta capacidade de troca catiônica, estabilidade química e física, alta área superficial, e é abundante na natureza. Este argilomineral não é encontrado isoladamente na natureza, ele é o principal componente da argila bentonita, e por isso também é conhecida por este nome (Silva e Ferreira, 2008; Bee et al., 2018).

**Figura 5:** Representação estrutural da montmorilonita.



Fonte: Fonseca et al. (2016).

A estrutura da montmorilonita possibilita a intercalação de moléculas neutras ou espécies quimicamente carregadas no espaço interlamelar existente entre suas folhas (Figura 5), permitindo sua aplicação em processos de remoção de poluentes orgânicos e metais pesados, na liberação lenta de medicamentos, como também na formação de nanocompósitos polímero/argila e na formação de matrizes de fertilizantes de liberação lenta (Fonseca et al., 2016). Além disso, a superfície das folhas de sílica da montmorilonita em contato com água, permite que as moléculas sejam adsorvidas provocando um inchamento interlamelar. Esta característica melhora a capacidade de retenção de água nas matrizes de

fertilizantes associados à montmorilonita (Silva e Ferreira, 2008; Messa et al., 2020).

Messa et al. (2020) produziram materiais de quitosana/montmorilonita para liberação lenta de nitrato de potássio, as nanopartículas foram obtidas pela técnica de secagem por atomização (do inglês *spray drying*). Segundo os autores, a inserção da montmorilonita diminuiu o grau de intumescimento das esferas dos fertilizantes, e permitiu uma liberação mais lenta do nitrato de potássio ao longo de 10 dias no solo.

Santos et al. (2015) produziram microesfera de fertilizantes de quitosana/montmorilonita para a liberação de nitrato de potássio, e afirmaram que a inserção da montmorilonita ofereceu melhor capacidade de adsorção das microesferas devido sua superfície porosa, e conseqüentemente, contribuiu para a liberação gradativa de potássio no solo.

Hermida e Agustian (2019) utilizaram bentonita com ureia para a formação de diferentes fertilizantes de liberação lenta, utilizando como ligantes, amido de milho e hidroxipropilmetilcelulose, e obtiveram uma liberação de ureia mais lenta que o fertilizante convencional de ureia. Eles afirmaram que o principal fator de desaceleração do tempo de liberação da ureia foram as estruturas da rede da montmorilonita que aumentaram o caminho para a penetração da água nos fertilizantes.

Diante disso, podemos afirmar que a inserção de montmorilonita em matrizes de fertilizantes é um método promissor para o processo de liberação lenta dos nutrientes, melhorando a eficiência e garantindo a adsorção dos nutrientes pelas plantas. E assim, este trabalho propõe a síntese de novos fertilizantes de liberação lenta utilizando os resíduos da carnicultura, ureia, quitosana e montmorilonita, buscando a liberação lenta de nitrogênio, diminuindo suas perdas em processos de lixiviação e volatilização, e obtendo maior eficiência na absorção de nitrogênio pelas plantas no solo.

## 1.8 Cultivo do milho

O milho (*Zea mays* L) é um dos cereais mais produzidos no mundo, com grande importância econômica e social. É amplamente utilizado na alimentação

humana, na produção de rações e como matéria-prima nas indústrias (Okumura 2011, Artuzo et al., 2018). O grão de milho tem em sua composição 60% em carboidratos, principalmente na forma de amido, 10% de proteína, 4% de lipídios e o restante de vitaminas e minerais (Okumura 2011, Mariano e Zaccheo, 2011). Segundo os dados da FAO (2021) os principais produtores de milho são os Estados Unidos (384 milhões de toneladas), China (272 milhões de toneladas) e Brasil (88,4 milhões de toneladas).

No Brasil, o milho é cultivado em todas as microrregiões do país, com a maior parte da produção concentrada nas Regiões Sul, Centro-Oeste e Sudeste. Os quatro maiores estados produtores são Paraná, Mato Grosso, Rio Grande do Sul e Minas Gerais. A maior parte da produção de milho é destinada à comercialização, colocando o país no segundo lugar da exportação do grão, perdendo apenas para os Estados Unidos (Sologuren 2015, Caldarelli e Bacchi, 2012). Desenvolvimento tecnológicos, expansão de áreas plantadas e o aumento da produtividade são os principais fatores que contribuem para a grande participação do Brasil no mercado internacional (Artuzo, et al. 2018).

O desenvolvimento e o aumento da produtividade do milho estão relacionados com fatores climáticos, pragas e doenças, e principalmente, a fertilidade do solo (Coelho et al. 2008, Veloso et al. 2016). Os nutrientes mais limitantes para a fertilidade do solo e a produção de milho são os macronutrientes, nitrogênio, fósforo e potássio, sendo o nitrogênio o mais importante. (Okumura et al. 2011, Rop et al. 2019). No Brasil, segundo Artuzo et al. 2018, a produtividade do milho é altamente dependente dos insumos agrícolas para garantia da fertilidade do solo.

O fertilizante nitrogenado mais empregado no cultivo do milho é a ureia, mas com seu mecanismo de rápida dissolução no solo bem conhecido, os produtores necessitam de reaplicações de ureia nas diferentes etapas de crescimento do milho para garantir alta produtividade, o que eleva o custo, além das perdas por lixiviação, volatilização, que pode provocar um desequilíbrio em todo o entorno da área produtora (Okumura et al. 2011; Artuzo et al. 2018;..Rop et al. 2018).

A demanda por nitrogênio na cultura do milho varia em cada etapa de crescimento. Nos primeiros estágios de crescimento a demanda por N é baixa,

com aumento da taxa de crescimento e desenvolvimento do milho, a necessidade aumenta, atingindo maior pico durante a floração até o início da formação dos grãos (Okumura et al. 2011; Rop et al. 2018). Segundo Hi Guan-hao et al. (2021), um manejo eficiente de fertilizantes baseado nas taxas de aplicação, de acordo com a demanda da cultura em cada etapa do seu desenvolvimento, é fator crucial para o aumento da produtividade. Estudos da literatura mostram que a aplicação de fertilizantes nitrogenados aumenta a produção de milho, como também melhora a qualidade do grão.

Araújo et al. (2004), demonstraram que a adubação nitrogenada em cultura de milho proporcionou um aumento de 28% na produção de grãos em relação a testemunha sem aplicação de adubação. Pinho et al. (2008) mostraram em seu trabalho, em sistema de plantio direto, a influência de quatro tratamentos com adubação nitrogenada, e concluíram que a adubação nitrogenada contribuiu para o aumento da produtividade de grãos de milho, como também para o aumento na densidade e na altura das plantas. Em seu estudo de sistema integrado de agricultura-pecuária, Gilli et al. (2023), concluíram que adubação nitrogenada no plantio integrado de milho e capim-guiné resultou em uma maior produtividade de matéria seca de forragem 2,9 vezes maior que os tratamentos não fertilizados com N, e ocorreu um aumento de 48% da produtividade de grãos de milho em relação a todos os outros tratamentos, não nitrogenados.

Com os avanços tecnológicos e a busca por uma agricultura sustentável, novos estudos têm focado no manejo adequado dos fertilizantes nitrogenados na cultura do milho, que garantam o aumento da produção e um uso adequado do nitrogênio no cultivo. Neste sentido, diversos estudos têm focado na formação de novos fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio como uma alternativa ao uso convencional de nitrogênio no cultivo de milho.

Lee et al. (2021), produziram comprimidos de biochar de palha de arroz e casca de arroz, e incorporaram fertilizante NPK para a liberação lenta no cultivo de milho. Eles notaram um aumento significativo no teor de clorofila foliar, na massa seca da raiz e na eficiência total de utilização de nutrientes pelas plantas do milho, em relação as amostras controle, sem fertilizante. Segundo os autores, a menor quantidade de fertilizante incorporado no comprimido de biochar aumentou a absorção de N pelas raízes das plantas de milho, enquanto o N

absorvido pelas raízes das plantas de milho doce sem o comprimido de biochar foi o mais baixo.

Zhao et al. (2022), avaliaram o uso de fertilizante à base de biochar para liberação lenta de nitrogênio no cultivo de milho e couve, eles concluíram que com a aplicação dos fertilizantes houve uma melhora na altura das plantas, no diâmetro do caule na altura da espiga do milho e no comprimento das folhas. Os autores afirmam que a aplicação do fertilizante de liberação lenta aumentou o teor de N inorgânico no solo, o que coincidiu com as exigências de nutrientes nas fases de crescimento da cultura de milho, isso permitiu um crescimento melhorado das plantas e melhor qualidade do grão.

Dessa forma, o uso de fertilizantes de liberação lenta é um caminho promissor para o cultivo de milho, pois eles podem melhorar a fertilidade do solo, ao tempo que reduzem os danos ambientais e os custos associados a múltiplas aplicações de fertilizantes, permitindo uma produção mais sustentável e de alta qualidade (Okumura et al. 2011; Rop, et al. 20218; Lee et al. 202).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar esferas híbridas de fertilizantes utilizando os resíduos sólidos e líquidos produzidos nos cativeiros de camarão, como fonte de nutrientes, a quitosana, montmorilonita e água rica em matéria orgânica natural, visando a liberação lenta dos nutrientes. E aplicar os fertilizantes sintetizados no cultivo de milho.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Coletar os resíduos líquidos e sólidos dos viveiros de camarão na cidade de Brejo Grande- SE e caracterizá-los por parâmetros físico-químicos;
- Desenvolver metodologia de preparo das esferas dos fertilizantes de liberação lenta utilizando os resíduos;
- Caracterizar os fertilizantes obtidos por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar e Microscopia Eletrônica de varredura;
- Construir uma curva de calibração para determinação de ureia por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis);
- Realizar ensaios de liberação em água e em solo dos fertilizantes produzidos e determinação dos parâmetros e mecanismo de liberação dos nutrientes;
- Realizar estudo de degradação dos fertilizantes em solo;
- Avaliar a aplicação agrícola dos fertilizantes no cultivo de milho.

### 3. MATERIAIS E METÓDOS

#### 3.1 Coleta dos resíduos da carcinicultura

Os resíduos sólidos e líquidos da produção de camarão foram coletados nas fazendas produtoras de camarão da cidade de Brejo Grande, Sergipe. Os resíduos sólidos foram retirados do fundo dos viveiros, após a etapa da despesca, e o efluente também foi coletado nessa etapa. As amostras coletadas foram levadas para o laboratório sob refrigeração de  $\pm 4$  °C. Os resíduos foram caracterizados por análises físico-químicas no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS), localizado na Rua Campo do Brito, 371-Treze de Julho, Aracaju - SE. E para o resíduo sólido foi também realizada a análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.2 Síntese dos fertilizantes

##### 3.2.1 Preparo do fertilizante A (FERT A)

Na síntese do FERT A foram utilizados o resíduo sólido da carcinicultura, ureia, quitosana, montmorilonita e água rica em matéria orgânica natural (MON) (pH 3,89 e Carbono Orgânico Total 23,6 mg L<sup>-1</sup>), como solvente, coletada no parque Nacional da Serra de Itabaiana, localizado na BR 235, km 37 Areia Branca - SE. Utilizou-se 2,0 g de quitosana e 2,0 g de lama de viveiro, os quais foram dissolvidos em 50,0 mL de água rica em MON. O pH da mistura foi ajustado a 2, mantendo o sistema sob agitação por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 6,0 g de ureia e 2,0 g de montmorilonita, previamente macerados, até a completa homogeneização, mantendo o sistema sob agitação mecânica durante 2h. A mistura foi gotejada em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1,0 mol. L<sup>-1</sup> para a formação do núcleo do fertilizante, e em seguida as esferas obtidas foram secas à temperatura ambiente (25° C) e o material foi denominado FERT A.

### 3.2.2 Preparo do fertilizante B (FERT B)

Na síntese do FERT B foi feita seguindo a mesma metodologia do FERT A, (item 3.2.1), com adição de três camadas na esfera do núcleo, variando o teor de ureia, e mantendo a proporção de 1:3 (montmorilonita/ureia). As camadas foram obtidas imergindo o núcleo na mistura reacional, depois eram removidas e gotejadas em solução de KOH 1,0 mol. L<sup>-1</sup>. Após a obtenção de cada camada, as esferas foram secas e armazenadas em temperatura ambiente e o material foi denominado FERT B.

### 3.2.3 Preparo do fertilizante C (FERT C)

Na síntese do FERT C foram utilizados o resíduo sólido e líquido da carcinicultura, ureia e quitosana. Inicialmente, 2,0 g de quitosana, 4,0 g de lama de viveiro e 6,0 g de ureia foram dissolvidos em 50,0 mL do efluente do viveiro. Após a completa homogeneização, o pH da mistura foi ajustado a 2 com HCl (0,5 mol. L<sup>-1</sup>) e o sistema foi mantido sob agitação mecânica durante 2h. A mistura foi gotejada em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1,0 mol. L<sup>-1</sup> para a formação do núcleo do fertilizante, e em seguida as esferas obtidas foram secas a temperatura ambiente (25° C). As demais camadas foram formadas imergindo o núcleo na mistura reacional e posteriormente, as esferas revestidas eram gotejadas em solução de KOH de mesma concentração. Após a obtenção de cada camada, as esferas foram secas e armazenadas em temperatura ambiente e o material foi denominado FERT C.

## 3.3 Caracterização química

### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra: KBr; relação de 1:100) (Varian 640 IR), disponível no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários – CLQM/UFS. As amostras foram previamente secas e o espectro varrido de 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com aquisição de 32 varreduras por amostra.

### 3.3.2 Análise elementar

A análise elementar das amostras foram realizadas em um CHN628 da LECO pertencente ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um *range* de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas medindo-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estanho e as razões atômicas foram determinadas pelas equações:  $H/C = ((\%H/1)/(\%C/12))$ ;  $C/N = ((\%C/12)/(\%N/14))$ .

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias e a morfologia da superfície dos fertilizantes foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000, disponível no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários – CLQM/UFS. As amostras foram depositadas em fita carbono e as análises realizadas com equipamento operando sob baixo vácuo, voltagem de aceleração de 15 kV e corrente de filamento de 1850 mA.

### 3.4 Determinação da ureia

Para a quantificação da ureia em água foi construída uma curva de calibração com 7 níveis de concentrações ( $1,00 \times 10^{-3}$ ;  $2,00 \times 10^{-3}$ ;  $2,50 \times 10^{-3}$ ;  $3,00 \times 10^{-3}$ ;  $4,00 \times 10^{-3}$ ;  $5,00 \times 10^{-3}$ ;  $7,00 \times 10^{-3}$ ;  $8,00 \times 10^{-3}$ ;  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), a partir da diluição de uma solução de ureia  $1,00 \text{ mol. L}^{-1}$ . A concentração de ureia foi determinada por espectrofotômetro no UV-Vis e comprimento de onda de 427nm, utilizando uma reação colorimétrica entre a ureia e a solução 4%(m/v) de 4- (dimetilamino) benzaldeído e 4% (v/v) de ácido sulfúrico, em etanol (Knorst, 1997). Adicionou-se 0,5 mL da solução de 4-(dimetilamino) benzaldeído em 2,0 mL da solução de ureia, após 10 min, a absorbância da solução foi medida em

427nm. Os resultados obtidos foram utilizados para a construção da curva de calibração. As análises foram feitas em duplicatas.

### 3.5 Ensaio de liberação em água

Os ensaios de liberação de ureia em água foram executados no modo estático, conforme metodologia proposta Yang et al. (2018), com modificação na massa de fertilizante. Assim, 0,2 g dos fertilizantes foram colocados dentro de sacos de polietileno, individualmente, e adicionados em um erlenmeyer com 200 mL de água destilada, mantidos em estufa sob temperatura de 25 °C. Após intervalos pré-estabelecidos (1 a 30 dias), alíquotas de 2,0 mL foram analisadas por meio de espectrofotômetro UV-Vis, através da reação colorimétrica da ureia com solução a 4% (m/v) de 4- (dimetilamino) benzaldeído e 4% (v/v) de ácido sulfúrico em etanol (conforme seção 3.4) para a determinação da ureia.

O grau de liberação de ureia ( $\alpha$ ) foi calculado como a razão da concentração de ureia no tempo (t) e a concentração máxima de ureia na solução, conforme Equação 3:

$$\alpha = \frac{C_t}{C_{máx}}$$

(3)

Onde  $C_t$  é a concentração de ureia na solução aquosa no tempo (t) e  $C_{máx}$  é a máxima concentração de ureia na solução aquosa.

### 3.6 Coleta e Caracterização do solo

A mostras de solo, para os ensaios de liberação de nitrogênio no solo foram coletadas na fazenda Experimental Campus Rural da Universidade Federal de Sergipe. O solo foi argiloso coletado no Campus Rural, localizado no limite do km 98 para o 99 da BR 101, São Cristóvão-SE. Este foi submetido a secagem

por 3 dias em pátio aberto e posteriormente passado em peneira de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

As caracterizações químicas do solo foram realizadas no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS), localizado na Rua Campo do Brito, 371-Treze de Julho, Aracaju - SE. O solo utilizado no experimento foi classificado como um Argissolo Vermelho Amarelo de textura Franco-Arenoso / média do tipo 1, e suas características físico-químicas e indicações dos níveis de cada parâmetro (Baixo, médio e alto) estão mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Caracterização físico-química do solo.

Características	Resultado	Unidade	Baixo	Médio	Alto
<b>Matéria Orgânica</b>	1,4	dag/kg	<1,5	1,5-3,0	>3,0
<b>Magnésio</b>	0,41	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<0,5	0,5-1,0	>1,0
<b>Potássio</b>	0,13	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<0,25	0,25-0,4	>0,4
<b>Alumínio</b>	0,11	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<0,3	0,3-1,0	>1,0
<b>Cálcio</b>	1,56	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<1,5	1,5-4,0	>4,0
<b>Fósforo</b>	3,10	mg dm <sup>3</sup>	<4,0	4,1-8,0	>8,0
<b>pH em água</b>	5,11	-----	<5,0	5,0-5,9	>6,0
<b>CTC (T)</b>	3,97	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<2,5	2,5-6,0	>6,0
<b>PST*</b>	1,28	%	<6,0	6-15	>15,0
<b>Saturação por Bases</b>	54,2	%	<50,0	50,0-70,0	>70,0
<b>Hidrogênio + Alumínio (acidez potencial)</b>	1,82	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<2,5	2,5-5,0	>5,0
<b>Soma de Bases Trocáveis (SB)</b>	2,15	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<2,0	2,0-5,0	>5,0

CTC (T): Capacidade de Troca Catiônica potencial \*  
 PST: Porcentagem de Sódio Trocável\*\*.

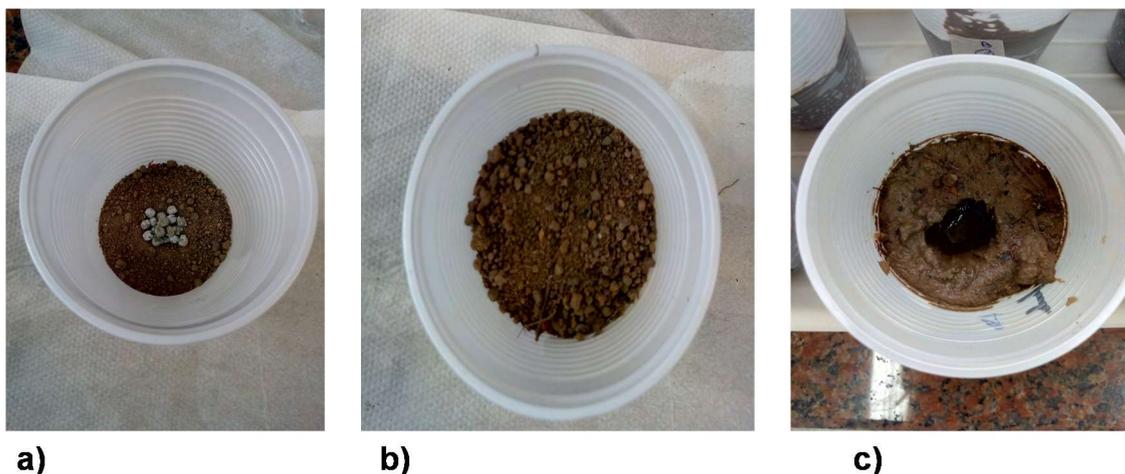
### 3.7 Ensaio de liberação no solo

Os ensaios de liberação em solo foram realizados utilizando uma amostra de solo argiloso coletado no Campus Rural da Universidade Federal de Sergipe, localizado no limite do km 98 para o 99 da BR 101, São Cristóvão - SE. Suas características físico-químicas estão apresentadas no item 3.7.

Os ensaios de liberação de nitrogênio em solo foram realizados segundo a proposta de Araújo et al. (2017), com modificações. Assim 0,1 g dos fertilizantes, individualmente, foram adicionados em um copo descartável, com 100 g de solo. O grânulo do fertilizante foi inserido no meio do copo, com 50 g de solo abaixo e 50 g acima (Figura 6, a, b e c). A umidade nas amostras foi mantida com a adição de 30 mL de água destilada diariamente. As amostras permaneceram incubadas

até intervalos pré-estabelecidos (1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias), e depois os fertilizantes eram removidos do solo.

**Figura 6:** Unidade experimental utilizada para realização dos experimentos de liberação lenta em solo: a) 50g de solo com o fertilizante acima; b) 100g solo com o fertilizante coberto; c) solo com a remoção do fertilizante após o tempo de incubação.



Fonte: Autoria própria.

Após o tempo de incubação, os fertilizantes foram removidos do solo, e uma alíquota de 5g de solo era retirada do centro do copo (Figura 6 c), a qual era realizada a extração de nitrogênio total, segundo a metodologia de Tedesco et al. (1995), descrita no item 3.6. A quantidade de nitrogênio recuperado na forma de amônio e nitrato, foi expressa em  $\text{mg kg}^{-1}$  e calculada de acordo com a equação 3. O cálculo de porcentagem foi realizado utilizando a liberação máxima do teor de N total após 30 dias de incubação.

### 3.8 Metodologia de determinação de nitrogênio total pelo método Kjeldahl

#### *Extração*

Para a determinação de nitrogênio total no solo, utilizou-se a metodologia de Tedesco et al. (1995). Adicionou-se 5g de solo e 50 mL de solução de cloreto de potássio (KCl)  $2,0 \text{ mol. L}^{-1}$  em frascos de coleta, em seguida foram mantidos em agitação constante, a 200 rpm, durante uma hora. Após esse tempo, os frascos foram dispostos numa bancada por quatro horas para decantação do material.

Posteriormente, alíquotas de 20 mL do extrato foram coletadas e colocadas em tubos de ensaio separados para a destilação.

*Preparo dos reagentes para determinação de nitrato e amônio utilizando o método Kjeldahl*

Solução de indicador ácido bórico: dissolveu-se 40 g de ácido bórico em 1400 mL de água quente. Após esfriar, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 2 L contendo 400 mL de etanol 95% e 40 mL de uma solução obtida pela dissolução de 0,660 g de verde de bromocresol e 0,330 g de vermelho de metila em 1000 mL de etanol 95%. Misturou-se as soluções no balão volumétrico e adicionou-se NaOH 0,05 mol. L<sup>-1</sup> até a observação de uma leve mudança de cor roxo para verde claro ao adicionar 1 mL de água destilada a 1 mL do indicador. Completou-se em seguida o volume a 2 L com água destilada e homogeneizou-se a solução final.

*Processo de destilação*

Iniciou-se a análise em uma amostra teste (controle). Colocou-se 20 mL de solução de KCl em um tubo destilador com capacidade para 100 mL. Para a análise de amônio acrescentou-se 0,2 g de óxido de magnésio, encaixou-se o tubo de ensaio no aparelho de destilação Kjeldahl e iniciou-se a destilação, de acordo com a especificação e orientação do manual do fabricante. Em um Erlenmeyer de 50 mL adicionou-se 5 mL do indicador de ácido bórico e colocou-se este frasco para coletar o destilado. A destilação foi mantida até que o volume coletado de 40 mL (volume este que garante que todo o nitrogênio da amostra tenha sido arrastado). Depois de coletado o destilado para determinação do amônio, colocou-se no mesmo tubo de ensaio 0,2 g de liga de Devarda (uma liga de alumínio, cobre e zinco) e repetiu-se o procedimento para análise de nitrato.

Após a destilação, as amostras do destilado foram tituladas para determinação de nitrato e amônio. A titulação foi realizada utilizando-se uma solução padronizada de ácido sulfúrico (0,00242 mol. L<sup>-1</sup>). A titulação foi realizada até o pH 4,70, quando ocorre o ponto de viragem do indicador vermelho de metila/verde de bromocresol. Posteriormente calculou-se a quantidade de nitrogênio recuperado na forma de amônio ou nitrato, expressa em mg. kg<sup>-1</sup> de acordo com a equação 4:

$$N \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{H^+ \text{ am}} - V_{H^+ \text{ br}}) \times F_{\text{conv}} \times V_{\text{total}} \times 1000}{V_{\text{aliquota}} \times m_{\text{solo}}} \quad (4)$$

Onde;

$V_{H^+ \text{ am}}$  é o volume gasto de ácido na titulação da amostra em mL;

$V_{H^+ \text{ br}}$  é o volume gasto de ácido na titulação do branco em mL;

$F_{\text{conv}}$  é o fator de padronização do ácido (0,0658 mg N mL<sup>-1</sup>);

$V_{\text{total}}$  é o volume de KCl utilizado na extração em mL;

$V_{\text{aliquota}}$  é o volume da alíquota utilizada na titulação em mL;

$m_{\text{solo}}$  é a massa de solo utilizado para a extração em g.

### 3.9 Determinação de parâmetros e mecanismo de liberação dos nutrientes

Para compreender os mecanismos de liberação dos fertilizantes foram aplicados modelos matemáticos, que descrevem as interações envolvidas na cinética de liberação dos nutrientes em água, os quais foram avaliados pelos métodos estatísticos dos mínimos quadrados lineares e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) aplicados a dois diferentes modelos de liberação, utilizando o *software Origin 8*:

Modelo de Higuchi:

$$\alpha = k_H t^{0,5} \quad (5)$$

Onde  $\alpha$  é o grau de liberação de ureia,  $k_H$  é a constante cinética, e  $t$  é o tempo de liberação. Este modelo baseia-se na liberação do nutriente por difusão.

Modelo de Kromeyer-Peppas:

$$\alpha = k_1 t^n \quad (6)$$

Onde  $\alpha$  é o grau de liberação de ureia,  $k_1$  é a constante cinética,  $t$  é o tempo de liberação e  $n$  é o coeficiente de difusão que pode estar relacionado ao mecanismo de liberação de ureia.

### 3.10 Ensaio de degradação dos fertilizantes em solo

Os ensaios de degradação dos fertilizantes no solo foram realizados conforme metodologia proposta por Wen et al. (2017), avaliando a degradação a partir da perda de massa em função do tempo. Para isso, utilizou-se 0,1g do fertilizante que foi colocado em uma rede de polietileno, e então enterrado com 100g de solo, 5 cm abaixo da superfície do solo, em um copo plástico. A umidade de cada amostra foi mantida em 30%, com adição de água destilada. Em intervalos pré-estabelecidos (5, 10, 15, 20, 25 e 30 dias) os fertilizantes eram removidos. Após lavado com água destilada e seco a 35°C, o fertilizante foi pesado. A taxa de degradação foi calculada de acordo com equação 7:

$$\frac{m_1 - m_f}{m_1 \times 100} \quad (7)$$

Onde;

$m_1$  é a massa inicial do fertilizante;

$m_f$  a massa final no tempo  $n$ .

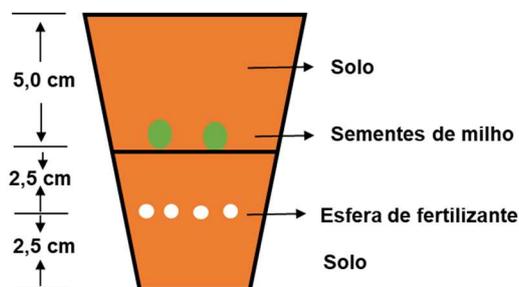
### 3.11 Aplicação dos fertilizantes no cultivo de milho

Para avaliar a aplicação agrícola dos fertilizantes, foram realizados ensaios em copos plásticos para a germinação e crescimento do milho, seguindo a metodologia proposta por Ye et al. (2020). O milho utilizado para o ensaio foi o

Milho Super Doce - Tipo Havaí (espécie botânica *Zea Mays L.*) o qual foi adquirido em uma loja de produtos agrícolas.

Assim, 100 g de solo foi inserido no fundo de um copo plástico com 10 cm de altura, em seguida foram adicionadas 4 esferas do fertilizante, os quais foram recobertos com 300 g de solo e onde foram plantadas duas sementes de milho de tamanho similar, em uma distância de 5,0 cm abaixo da superfície do copo. A Figura 7 apresenta o esquema do sistema do ensaio de plantio do milho em copos.

**Figura 7:** Esquema do sistema de germinação e crescimento do milho em copo plástico.



Fonte: Autoria própria

O estudo utilizou-se de 5 grupos amostrais: Controle (sem adição de fertilizantes), ureia, FERT A, FERT B e FERT C. Nos grupos amostrais: ureia, FERT A, FERT B e FERT C foram simulados uma dose de nitrogênio por hectares ( $200 \text{ kg. ha}^{-1}$ ), comumente aplicado no cultivo do milho no Brasil. A massa utilizada em cada grupo está apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3:** Massa dos fertilizantes e da ureia utilizada em cada copo com o plantio do milho.

Amostra	Dose de N ( $\text{kg. ha}^{-1}$ )	Massa do nutriente em 400g de solo (g)
Controle	-	-
Ureia	200	0,0700
FERT A	200	0,1656
FERT B	200	0,2599
FERT C	200	0,2242

Para o grupo controle, utilizou-se apenas o solo e as sementes do milho. Em todas as amostras os cultivos foram deixados em crescimento durante 30 dias, em laboratório. As amostras foram regadas diariamente com 20 mL de água da torneira na superfície superior do copo. O estudo foi realizado em triplicata. O experimento foi realizado no período de 06 outubro até 10 de novembro de 2021.

Após 30 dias de crescimento, as plantas foram retiradas dos copos e os índices de crescimento do milho, foram avaliados através do comprimento da raiz, altura da planta e a massa fresca.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Coleta e análise química dos resíduos da carcinicultura

Os resíduos foram coletados na cidade de Brejo Grande - SE, os tanques de coleta eram abertos, com sistema de troca de água com um afluente do Rio São Francisco, Figura 8. Segundo os produtores, quando a maré está alta o sistema de troca de água dos tanques são abertos, permitindo que água do tanque circule, renovando com a água do afluente. Este processo é feito para garantir que o teor de oxigênio na água seja suficiente para a demanda dos camarões, como também para os processos de degradação da matéria orgânica que é acumulada nos tanques.

**Figura 8:** a) Tanque de produção de camarão em Brejo Grande - SE; b) Sistema de saída e entrada de água no tanque.



a)



b)

Fonte: Autoria própria.

Diferente de sistemas de produção intensiva de camarão, os produtores de Brejo Grande-SE não dispõem de aeradores para a inserção de oxigênio nos tanques, e assim a circulação da água é importante para garantir a produção. Para o ambiente, o sistema de circulação de água utilizado pelos produtores de Brejo Grande - SE pode ser danoso, pois insere a água nos tanques, sem nenhum processo de tratamento, ou avaliação físico-química da qualidade da mesma no sistema aquático e podendo provocar eutrofização dos rios, alteração da composição natural da água (Ribeiro et al., 2014).

As coletas da água e do resíduo sólido (lama) do tanque de produção de camarão foram feitas após a etapa da despesca, nos meses de maio e setembro

de 2019. Nesta etapa, os camarões já atingiram o tempo de crescimento e são pescados dos tanques, e os mesmos são totalmente esvaziados, com a água retornando ao aflente. A Tabela 4 apresenta os resultados das características físico-químicas da água coletada, determinados pelo ITPS.

**Tabela 4:** Característica físico-química da água do tanque de produção de camarão em Brejo Grande - SE.

Características	Resultado		Unidade
	1º Coleta	2º Coleta	
Oxigênio consumido/ Matéria orgânica	5,55	7,07	mg O <sub>2</sub> /L
Fósforo total	0,050	0,0525	mg P/L
Cálcio	67,9	70,45	mg Ca /L
Magnésio	54,9	276,1	mg Mg/L
Sódio	1020	381,6	mg Na/L
Potássio	21,6	9,980	mg K/L
pH	7,5	8,05	----
Carbono Orgânico total	14,06	85,26	mg/L

O teor de carbono total variou entre as coletas, onde a água da 2ª coleta apresentou o maior teor. Isto pode estar associado ao tamanho do tanque, a densidade da produção e o clima de cada mês. Este valor pode atuar como insumos para a inserção de matéria orgânica no fertilizante produzido utilizando água como solvente. Os valores de oxigênio dissolvido da água foram relativamente baixos para as duas coletas, isso é um indicativo que a grande quantidade de matéria orgânica gerada pelo tanque não foi consumida e foi descartada para o ambiente (Barraza-Guardado et al., 2013).

Jerônimo e Baldino (2012) mostraram que o descarte de efluente da etapa de despesca de tanque de camarão aumentaram em 750% a matéria orgânica biodegradável nas amostras de águas dos corpos receptores, e este aumento foi atribuído as carapaças dos camarões, resíduos de ração e outros constituintes que são agregados no efluente.

Para os resíduos sólidos, foram analisados o teor de matéria orgânica, nitrogênio total e a presença de sais que poderiam influenciar no preparo das

esferas dos fertilizantes. Na Tabela 5 é possível observar os resultados das características físico-químicas para os resíduos sólidos, realizados pelo ITPS.

**Tabela 5:** Características físico-química do resíduo sólido do viveiro de camarão.

Características	Resultado		Unidade	Baixo	Médio	Alto
	1ª coleta	2ª Coleta				
<b>Matéria Orgânica</b>	26,5	45,7	g/dm <sup>3</sup>	<15	15-30	>30
<b>Magnésio</b>	5,04	4,10	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<0,4	0,4-1,0	>1,0
<b>Potássio</b>	214	282	mg/dm <sup>3</sup>	<30	30-60	>60
<b>Alumínio</b>	<0,08	<0,08	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<0,5	0,5-1,0	>1,0
<b>Cálcio</b>	9,66	12,2	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<1,6	1,6-3,0	>3,0
<b>Fósforo</b>	6,80	23,4	mg dm <sup>3</sup>	<7,0	7,1-15	>15,0
<b>pH em água</b>	7,30	7,00	-----	<5,0	5,0-6,0	>6,0
<b>CTC</b>	19,3	22,4	cmol <sub>c</sub> dm <sup>3</sup>	<2,0	2,0-4,0	>4,0
<b>PST*</b>	21,1	24,1	%	<6,0	6-15	>15,0
<b>Sódio</b>	937	1240	mg/ dm <sup>3</sup>	-----	-----	-----

\* Porcentagem de Sódio Trocável (PST)

Os valores dos parâmetros avaliados dos resíduos sólidos foram classificados como alto, médio e baixo, segundo avaliação de fertilidade, feita pelo ITPS. Como esperado, os resíduos apresentaram alto teor de matéria orgânica, devido ao acúmulo de resíduos de rações e restos de animais no fundo dos tanques. Para o resíduo da 2ª coleta o teor de matéria orgânica é maior, o que pode estar associado ao tamanho do tanque e sua densidade de produção, que ocasiona o maior depósito de rações para a alimentação dos animais.

Os teores de potássio também foram altos para os resíduos, mostrando que os resíduos possuem capacidade de atuar como insumos para melhorar fertilidade do solo, visto que o potássio é o um dos elementos mais requisitados pelas plantas para seu crescimento (Reetz, 2017). Os resíduos sólidos apresentaram baixo teor de nitrogênio total, 2,21 e 0,043 g. kg<sup>-1</sup> para a 1ª coleta e 2ª coleta, respectivamente. Este resultado pode estar relacionado ao perfil dos tanques, que são abertos, expostos ao sol, além do sistema de troca de água.

Isso permite que o nitrogênio seja perdido por evaporação e não ocorra o acúmulo.

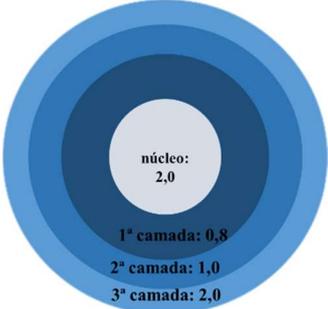
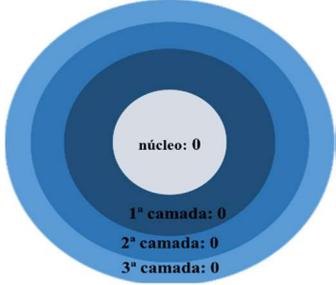
Segundo Suwoyo et al. (2019) os resíduos sólidos da produção de camarão são ricos em nutriente e matéria orgânica, podendo atuar na fertilização do solo. Ramos e Silva et al. (2010) avaliaram as propriedades físico-químicas das lagoas produtoras de camarão no Rio Grande do Norte, e concluíram que as lagoas estudadas eram eutróficas para fósforo e nitrogênio.

Diante dos resultados apresentados na caracterização dos resíduos, é notório a viabilidade da aplicação destes na produção de fertilizantes para a aplicação agrícola, pois é uma solução viável para a redução dos volumes de resíduos produzidos pela atividade, como também a redução da degradação ambiental provocada pelo seu descarte. E assim, os resíduos da 2ª coleta foram utilizados na produção dos fertilizantes, visto seus melhores teores de matéria orgânica e potássio, o que podem atuar como nutrientes para a melhoria da fertilidade do solo.

#### 4.2 Preparo dos fertilizantes

Os fertilizantes foram produzidos seguindo o método de gotejamento em uma solução de KOH 1 mol. L<sup>-1</sup>, para a formação das esferas. Sabendo que os resíduos não apresentaram teores de nitrogênio suficientes para a formação de um fertilizante nitrogenado, a ureia foi utilizada como fonte de nitrogênio em todos os fertilizantes. Foram produzidos três fertilizantes (FERT A, FERT B e FERT C), com diferentes composições, como apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Composição dos fertilizantes produzidos.

Fertilizante	Composição	Número de camadas	Representação da massa de montmorilonita em cada camada dos fertilizantes (g)
FERT A	Quitosana, ureia, montmorilonita, resíduo sólido e água rica em matéria orgânica natural	Apenas o núcleo	
FERT B	Quitosana, ureia, montmorilonita, resíduo sólido e água rica em matéria orgânica natural	Três e o núcleo	
FERT C	Quitosana, ureia, resíduo sólido e água do viveiro de camarão	Três e o núcleo	

A massa de 4,0 g de quitosana foi utilizada por possibilitar a formação de esferas, após gotejamento e secagem, com mínima deformação. E, a utilização de 4,0 de resíduos sólidos se deu para uma maior inserção de potássio e carbono nas esferas. Como solvente foi utilizado a água do viveiro, para o FERT C, e para os FERT A e FERT B utilizou-se água rica em matéria orgânica natural (pH: 3,89 e Carbono Orgânico Total: 23,6 mg. L<sup>-1</sup>).

A inserção de montmorilonita nos fertilizantes FERT A e FERT B, foi feita para diminuir o grau de intumescimento nos fertilizantes e garantir que estes apresentem um perfil de liberação lenta de nitrogênio no solo. Nestes fertilizantes inicialmente foi macerado montmorilonita e ureia para aumentar as interações e fixação da ureia na rede da montmorilonita, em seguida o sólido obtido foi

adicionado na solução de quitosana com água rica em matéria orgânica natural. A proporção de 1:3 m/m para montmorilonita/ureia foi utilizada baseada no trabalho de Messa et al. (2019) e mantida igual para todas as camadas do FERT B.

Para as camadas dos fertilizantes FERT B e FERT C, houve variações na quantidade de ureia em camada. Na primeira camada, foi adicionado 40% de valor de ureia em relação ao valor do núcleo, na segunda 50% de ureia e a terceira o mesmo valor do núcleo (6,0g de ureia). Esta relação foi feita buscando acompanhar as demandas nutricionais das plantas nos seus diferentes estágios de crescimento e sem a necessidade de reaplicação dos fertilizantes no solo. Segundo Sinclair e Rufty (2012), as plantas têm necessidade de nitrogênio nas fases de crescimento, e a formação de fertilizantes de liberação lenta devem ser feitas para garantir a disponibilidade de nitrogênio ao longo do crescimento da planta onde a demanda aumenta.

### 4.3 Caracterizações dos fertilizantes

#### 4.3.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada para avaliar a influência dos precursores na composição elementar (C, H e N) dos fertilizantes e em suas razões molares. Na Tabela 7 é apresentada a composição elementar dos constituintes orgânicos, fertilizantes finais e em cada camada, além de suas razões molares H/C e C/N.

**Tabela 7:** Composição elementar e razões molares das esferas de ureia, quitosana, FERT A, FERT B e FERT C.

<b>Amostra</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>	<b>%N</b>	<b>H/C</b>	<b>C/N</b>
<b>Ureia</b>	20,20	6,06	45,70	3,60	0,51
<b>Quitosana</b>	22,27	6,35	7,47	3,42	3,48
<b>FERT A</b>	14,44	6,305	19,32	5,24	0,87
<b>FERT B (núcleo)</b>	11,61	5,69	11,28	5,88	1,20
<b>FERT B (1ªcamada)</b>	11,80	6,539	11,42	6,64	1,20
<b>FERT B (2ªcamada)</b>	12,16	6,66	12,18	6,57	1,16
<b>FERT B (3ª camada)</b>	14,63	6,01	12,31	4,92	1,38
<b>FERT C (núcleo)</b>	13,88	6,77	15,02	5,85	1,07
<b>FERT C (1ª camada)</b>	13,44	6,87	13,49	5,94	1,16
<b>FERT C (2ª camada)</b>	12,90	6,91	11,48	6,42	1,31
<b>FERT C (3ª camada)</b>	18,43	6,21	14,27	4,04	1,50

Sabe-se que o carbono é um elemento essencial para a manutenção das propriedades do solo, ele contribui para o aumento da produtividade das culturas

e ainda minimiza os efeitos das mudanças climáticas (Li et al., 2020). O clima, o relevo, drenagem e aplicação de insumos no solo, influenciam para a capacidade de fixação e estocagem de carbono no solo (Cardoso et al., 2010).

Em solos sob vegetação natural, a matéria orgânica do solo, que controla o equilíbrio do ciclo do carbono e do nitrogênio, se mantém estável. Porém quando esses solos sofrem atividade antrópicas, o equilíbrio é quebrado e, comumente, a inserção de carbono são menores do que as saídas, o que provoca a redução da quantidade de matéria orgânica no solo e compromete a qualidade do solo referente a fertilidade do mesmo (Cardoso et al., 2010). Dessa forma, o uso de fertilizante deve ser adequado para a manutenção do solo, sem provocar uma escassez de carbono. Diante disso, pode-se afirmar que o teor de carbono nos fertilizantes é um fator importante para avaliar sua aplicabilidade no solo.

Os fertilizantes apresentaram teores de carbono superiores a 11%, isso está relacionado à presença de fontes ricas em carbono em sua composição, como a quitosana e o resíduo sólido. Para o FERT A e FERT B, com teor de carbono 14,44% e 14,63%, respectivamente, além da quitosana e do resíduo sólido, foi utilizado como solvente a água com alto teor de matéria orgânica natural, que contém 23,6 mg. L<sup>-1</sup> de carbono orgânico total, e assim o teor de carbono nestes fertilizantes está associado também ao solvente empregado. Ainda na Tabela 7, observou-se que com o aumento das camadas em cada fertilizante (B e C) há um aumento no teor de carbono, este resultado era esperado, pois a cada camada mais precursores são inseridos nos fertilizantes.

O FERT C apresentou o maior teor de carbono (18,43%), isso ocorreu, possivelmente, por conta da maior quantidade de resíduo sólido aplicado, que possui um alto teor de matéria orgânica. Segundo Avnimelech e Rivto (2003), os resíduos sólidos depositados no fundo dos tanques da produção de camarão são ricos em matéria orgânica. Associados ao alto teor de nitrogênio e de potássio, a matéria orgânica potencializa a utilização desses resíduos como fonte de nutriente para a formação de fertilizantes (Suwoyo et al., 2019).

O teor de hidrogênio relaciona o grau de saturação dos compostos. Quando o composto possui um alto teor de hidrogênio, em relação aos seus precursores, pode-se concluir que há maior número de carbonos alifáticos em relação aos carbonos aromáticos. Observa-se na Tabela 7, que a cada camada há um

aumento do teor de hidrogênio, um indicativo de maior quantidade de ligações simples nos fertilizantes. Em concordância, a razão molar H/C aumentou em cada camada, indicando que a aromaticidade nas amostras diminuiu (Romão et al., 2007).

O nitrogênio é um elemento chave para a produtividade, sendo um dos elementos mais absorvidos em grandes quantidades pelas plantas (Novais et al., 2007), assim a formação de fertilizantes deve-se levar em conta o teor de nitrogênio em sua composição.

O FERT A apresentou um teor de nitrogênio de 19,32%, o FERT B 12,18% e o FERT C 14,27%. Comparando com os fertilizantes comerciais nitrogenados, como a ureia (45 - 46% de N), esses valores são inferiores. Porém, na ureia há grande perda de N por volatilização, podendo chegar até 50% da ureia aplicada, sendo em alguns casos, necessário a reaplicação de fertilizantes para garantir a produtividade (Hermida e Agustian, 2019).

A razão C/N é uma das principais características que avalia o equilíbrio no processo de decomposição da matéria orgânica entre o carbono que é utilizado como fonte de energia e o nitrogênio que será liberado para o solo e utilizado pelas plantas (Watson et al., 2002). Dessa maneira, a relação C/N é o fator que controla o equilíbrio entre a forma orgânica e mineral no solo (Dick et al., 2009). Quanto mais baixa a razão C/N, mais rápido será a disponibilidade de nitrogênio para a planta.

Os fertilizantes apresentaram C/N baixas (ver Tabela 7), entretanto, superiores da ureia, que é o fertilizante nitrogenado mais aplicado na agricultura, assim conclui-se que os fertilizantes têm aplicabilidade para melhoria da fertilidade do solo. Além disso, os valores baixos da razão C/N nos fertilizantes podem garantir a sua rápida decomposição no solo, sem riscos de acúmulo de resíduos.

Segundo Che et al. (2018) a agricultura extensiva depende da adição de fertilizantes no solo, só que a melhoria do solo e da produtividade de diferentes cultivos podem ser alcançados aumentando a eficiência dos fertilizantes e da irrigação. Devido a isso, é necessário a formação de novos fertilizantes que garantam a boa produtividade das culturas, como consequência da melhoria da fertilidade, sem provocar riscos para a degradação do ambiente.

Com isso, a proposta do fertilizante de liberação lenta é uma maneira eficaz de melhoria da eficiência do uso de fertilizantes, por minimizar as perdas por lixiviação e volatilização, reduzindo os riscos ambientais provocados por esses processos. E emprego de resíduos sólidos, como da carcinicultura, na formação de novos fertilizantes é recomendada, pois além do reaproveitamento dos nutrientes, a expectativa é de melhora da produção agrícola, como também da diminuição dos volumes de descarte e da degradação ambiental ocasionada por eles (Suwoyo et al., 2019). É uma forma de dotar a carcinicultura de um selo de sustentabilidade, ela aproveitaria seus resíduos ao tempo que poderia aumentar o cultivo de várias colheitas nos entornos, nas cidades ribeirinhas que possuem IDHM (Índice de Desenvolvimento Humano Municipal) (ajuste do IDH para avaliar os municípios brasileiros com as mesmas dimensões) muito baixos. O IDHM de Brejo Grande (0,540), Pacatuba (0,555), Ilha das Flores (0,562), Neópolis (0,589), Amparo de São Francisco (0,611), Propriá (0,661) (IBGE,2010) e Porto Real do Colégio (0,551), Piaçabuçu (0,572), Penedo (0,630), cidades do Baixo Rio São Francisco em Sergipe e Alagoas, respectivamente (IBGE, 2010).

Baseados nas composições elementares dos fertilizantes e suas razões molares C/N e H/C, pode-se concluir que estes apresentam potencial eficiência na fertilidade do solo, podendo aumentar a disponibilidade de nitrogênio e contribuir para a decomposição da matéria orgânica.

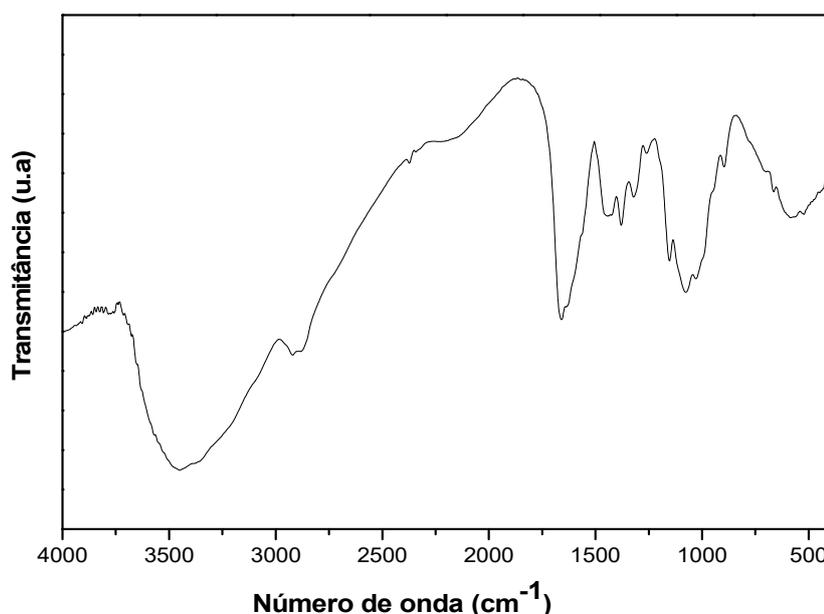
#### 4.3.2 FTIR

A Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Infravermelho foi aplicada para auxiliar na caracterização química dos fertilizantes com a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície e avaliar as possíveis interações entre seus precursores. A Figura 9 apresenta o espectro de infravermelho da quitosana.

No espectro da quitosana, Figura 9, pode-se observar uma banda larga na região de  $3480\text{ cm}^{-1}$  atribuída a sobreposição de alongamentos dos grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$  (Perez et al., 2016; Messa et al 2019). A banda observada em  $1657\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de amida primária presente na estrutura polimérica da quitosana, em suas ligações  $\beta$ -glicosídicas (Perez e Francois, 2016; Messa et al., 2019). Enquanto, a banda na região de  $1159\text{ cm}^{-1}$  refere-se

aos estiramentos simétrico e assimétrico da O-C-O, característico da estrutura sacarídeo da quitosana (Santos et al., 2015; Perez e Francois, 2016; Sharif et al., 2018), a banda em  $897\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os desdobramentos da ligação C-H associados as suas ligações  $\beta$ -glicosídicas.

**Figura 9:** Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana.

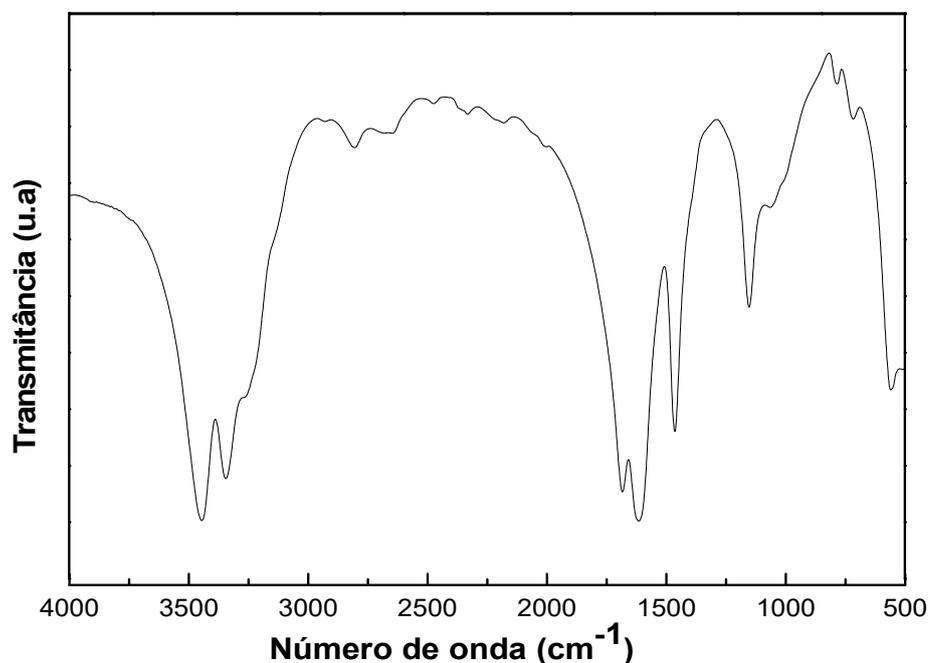


Segundo Sharif et al. (2018), a estrutura da quitosana, com diferentes grupos funcionais, como os grupos aminos laterais, podem ser facilmente modificados e assim formar diferentes derivados, aumentando a sua aplicabilidade. Além disso, a aplicação da quitosana tem sido extremamente atrativa na formação de novos fertilizantes de liberação lenta, devido à biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, combinadas com suas propriedades mecânicas e capacidade de formação de filmes, fibras e microesferas. (Perez et al., 2018; Chen et al., 2018). Dessa maneira, esses dados evidenciam o potencial da quitosana na formação das esferas de fertilizantes.

No espectro da ureia, apresentado na Figura 10, as bandas em  $3442$  e  $3443\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H, característica de amida primária, em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação axial da ligação C=O (Hermida e Agustian, 2019). Em  $1612\text{ cm}^{-1}$  a banda está associada a deformação angular das ligações NH e NH<sub>2</sub>. Também pode-se observar a banda em  $1466\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação C-N, em  $1157\text{ cm}^{-1}$

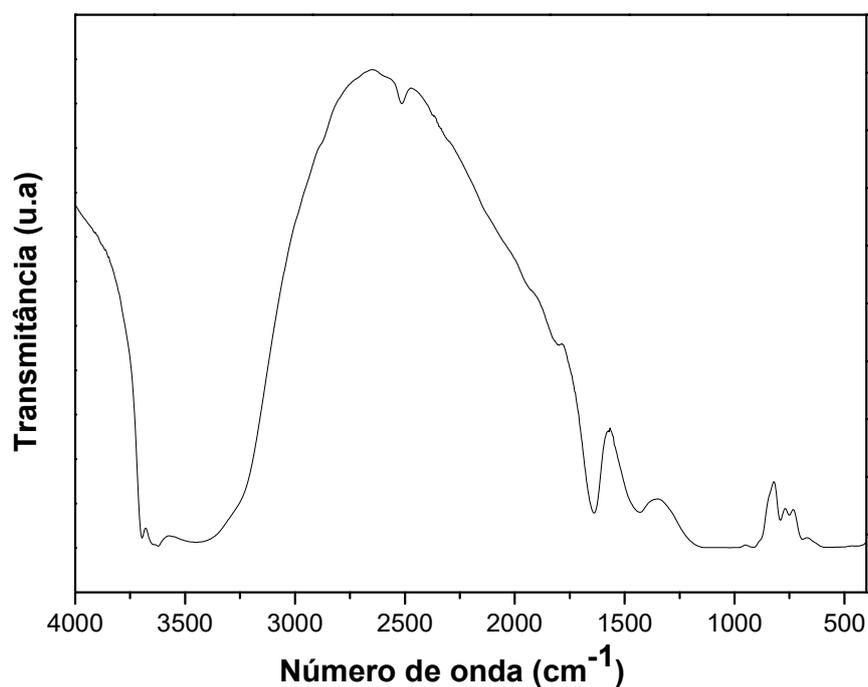
banda referente ao estiramento simétrico da ligação N-H. Resultados similares formam obtidos por Araújo et al. (2017), Hermida e Agustian (2019).

**Figura 10:** Espectro de absorção na região do infravermelho da ureia.



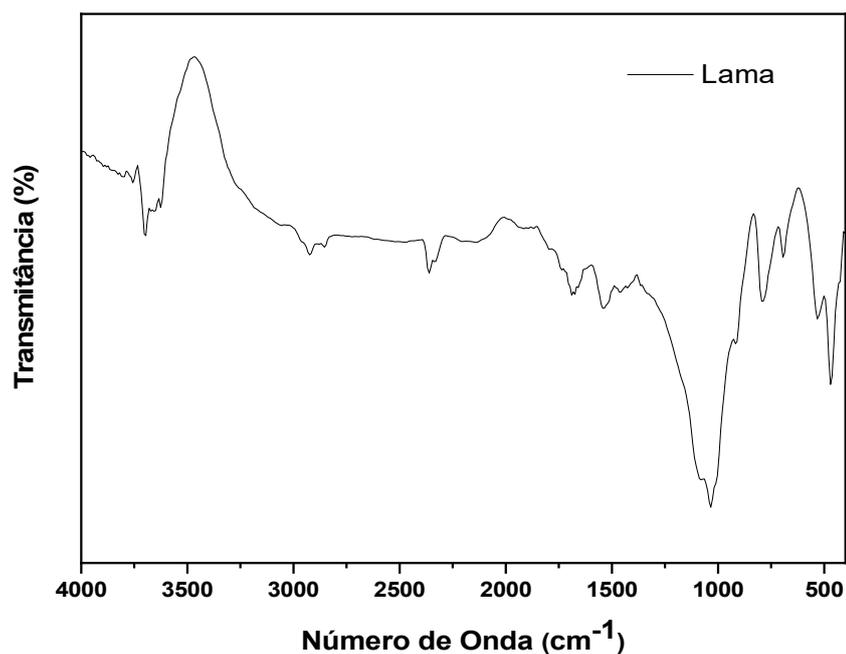
No espectro da montmorilonita, Figura 11, observam-se as bandas em 3684 e 3633  $\text{cm}^{-1}$  referentes as deformações de alongamento de grupos hidroxilas, entre eles o ligado a  $\text{Al}^{3+}$  característica de argilas (Hermida e Agustian, 2019). Em 1635  $\text{cm}^{-1}$  está associada a deformação angular da ligação H-O-H, e a banda em 775  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento da ligação Si-O, característica de argila. A inserção da montmorilonita na formação do fertilizante, permite a interação com a quitosana, melhorando suas propriedades físico-químicas. As interações envolvendo a quitosana e a montmorilonita melhoram significativamente as propriedades mecânicas e a resistência à água, comparados à quitosana pura (Assimi et al., 2020).

**Figura 11:** Espectro de absorção na região do infravermelho da montmorilonita.



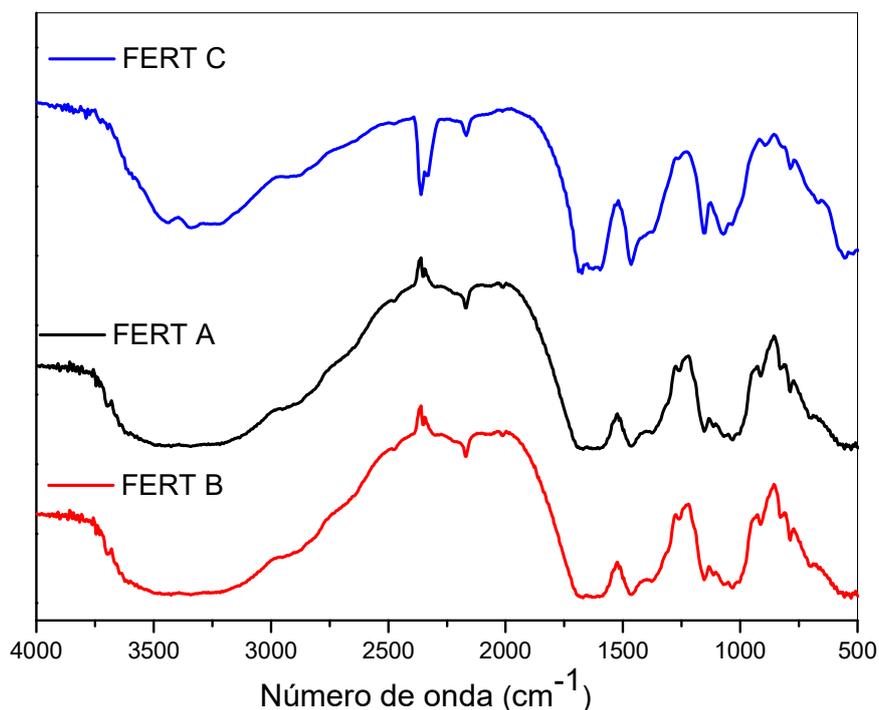
No espectro da lama (resíduo sólido 2ª coleta), Figura 12, observa-se a banda na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  associada à ligação C=O de grupos carboxilatos, em  $1030\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento da ligação C-O. Também se observa uma banda em  $2918\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligação C-H. Estes resultados estão em concordância com a análise físico-química, (Tabela 3), onde pode-se confirmar o alto teor de matéria orgânica na composição da lama.

**Figura 12:** Espectro de infravermelho do resíduo sólido (2ª coleta) da carcinicultura.



Nos espectros dos fertilizantes, mostrados na Figura 13, observam-se as principais bandas identificadas nos seus precursores, com alguns deslocamentos, indicando a interação entre eles. Estudos na literatura obtiveram resultados similares na formação de fertilizantes à base de quitosana, como o estudo de Hermida e Augustian (2019), em que na formação da esfera de fertilizante com quitosana e bentonita, deslocamentos das bandas do espectro foram verificados, evidenciando suas interações.

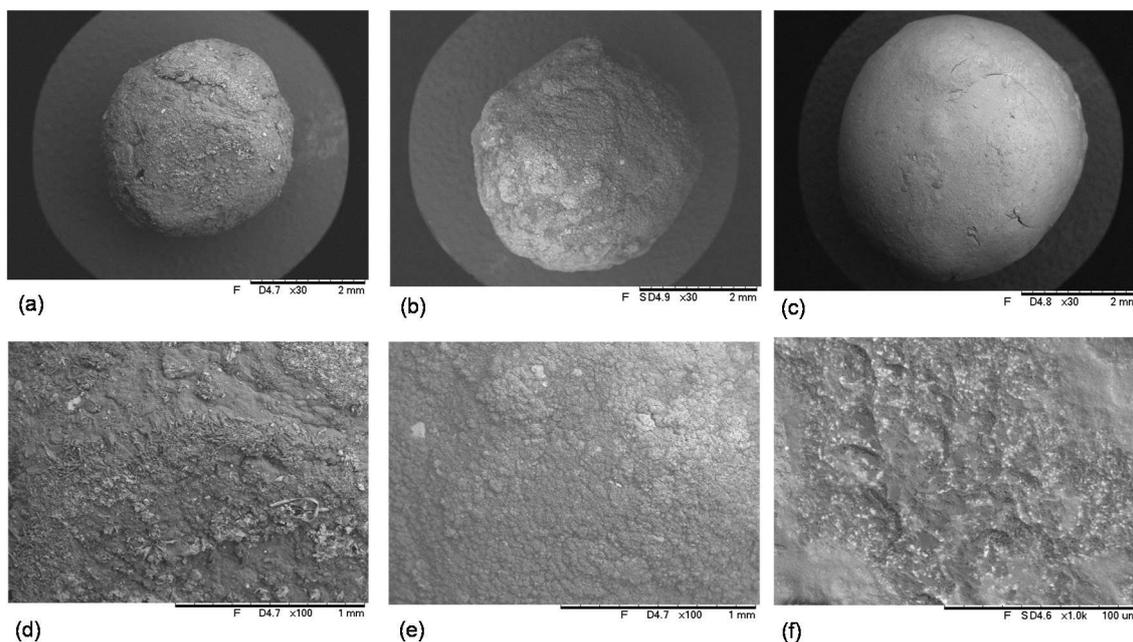
**Figura 13:** Espectro de infravermelho dos fertilizantes: FERT A, FERT B e FERT C.



#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de varredura

As morfologias das superfícies dos fertilizantes (FERT A, FERT B e FERT C) foram obtidas por microscópio eletrônico de varredura e estão apresentadas na Figura 14. Com as imagens de magnificação de 30 vezes foi possível observar que a proporção na mistura de reacional de quitosana, resíduo sólido, montmorilonita e ureia, utilizando o método de gotejamento em KOH, permitiram a obtenção de amostras esféricas com poucos defeitos em seu formato (Figura 14). Também é observado que as esferas não possuem estruturas com formas perfeitamente esféricas, e isto pode estar associado ao procedimento experimental de gotejamento, onde pode provocar bolhas nas esferas e após o processo de secagem causar deformações nas estruturas. Perez et al. (2016), relataram deformações nas esferas de fertilizantes à base de quitosana e amido, utilizando tripolifosfato de sódio como reticulador.

**Figura 14:** Microscopia Eletrônica de varredura dos fertilizantes: (a) FERT A magnificação 30x, (b) FERT B magnificação 30x, (c) FERT C magnificação 30x, (d) FERT A magnificação 100x, (e) FERT B magnificação 100x e (f) FERT C magnificação 100x.



É possível observar pontos esbranquiçados nas esferas dos fertilizantes, os quais podem ser atribuídos às frações de ureia ligadas superficialmente responsáveis pela rápida dissolução e liberação da ureia para o meio aquoso, como também pode estar associado a KOH que permanece nos fertilizantes após o processo de secagem da esfera. Os pontos esbranquiçados são melhor observados nas esferas com magnificação de 100 vezes ((Figura 14 d,e,f)..

Pode-se também notar na Figura 14 d,e,f, nas imagens de magnificação de 100 vezes, que as esferas possuem uma superfície uniforme, compactada e rugosa. Esta superfície atua como uma barreira que reduz a difusão intragranular quando o fertilizante entra em contato com a água, permitindo que o processo de dissolução do nutriente na esfera seja mais lento (González et al., 2015). Para o FERT B e FERT C, que possuem 3 camadas de revestimento a superfície é mais uniforme e a esfera mais regular, conseqüentemente, espera-se capacidade de retenção do nutriente superior ao FERT A.

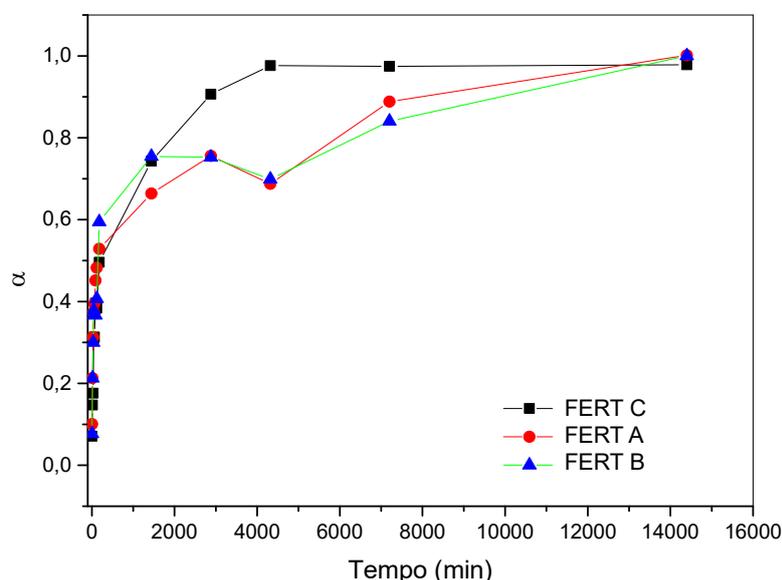
Para avaliar o efeito das camadas nos FERT A, FERT B e FERT C, foi calculado o diâmetro do grânulo de fertilizantes utilizando 3 imagens com magnificação de 30 vezes e N=150, no software imageJ. O FERT A tem diâmetro do grânulo de  $3,268 \pm 0,219$  mm, o FERT B possui  $4,222 \pm 0,350$  mm e o FERT C

4,034±0,483 mm. O diâmetro do grânulo de fertilizante está diretamente ligado a sua velocidade de dissolução do nutriente, podendo intensificar ou reduzir este processo. Com isso, pode inferir que o FERT B apresentará uma capacidade de liberação lenta superior ao FERT A e FERT C, sendo um indicativo que seu tamanho maior com a inserção de novas camadas no grânulo favorece o perfil de liberação de lenta, visto que a barreira de retenção para o mecanismo de difusão é aumentada (González et al., 2015).

#### 4.4 Estudo de liberação em água

Os experimentos de liberação em água foram realizados buscando analisar a eficiência dos fertilizantes de quitosana/montmorilonita no controle da liberação de nitrogênio, na forma de ureia. A Figura 15 apresenta os dados do grau de liberação da ureia, do FERT A, do FERT B e do FERT C em função do tempo em minutos.

**Figura 15:** Perfis de liberação lenta da ureia nos fertilizantes FERT A, FERT B e do FERT C em água destilada.



Na Figura 15 observa-se que nos primeiros 5 minutos o grau de liberação da ureia foi relativamente baixo para todos os fertilizantes, inferior a 0,1, (<10%) indicando que a liberação quase não ocorreu nos primeiros minutos em contato com a água. Após, 30 minutos, observa-se que o grau de liberação aumenta, tornando-se crescente ao longo do tempo. Considerando a alta solubilidade da

ureia em água, observa-se que ocorreu uma grande redução na taxa da dissolução da ureia em água. Em 1440 min (1 dia) todos os fertilizantes liberaram mais de 60% da ureia, e só a partir de 5 dias a liberação tornou-se constante para todos eles.

Segundo Irfan et al. (2018), o processo de liberação de nutrientes nos fertilizantes quando entra em contato com a água inicia com o transporte das moléculas de água para dentro do revestimento, seguido da dissolução do nutriente dentro da esfera, o que provoca um inchado da mesma, com o aumento da pressão osmótica, e por fim a liberação do nutriente. Esta liberação pode ocorrer de diferentes mecanismos, tais como, difusão, por mecanismo de falha ou liberação catastrófica, e degradação do revestimento (Azeem et al., 2014). Estes processos são definidos pela estrutura dos fertilizantes e os componentes do revestimento.

Para FERT C, observa-se que a liberação do nutriente ocorreu de forma gradativa em função do tempo, demonstrando seu potencial de fertilizante de liberação lenta. O equilíbrio de liberação ocorreu em 2 dias, com 90% do nutriente liberado. O comportamento de liberação gradativa do nutriente no FERT C, pode estar associado as interações do resíduo sólido do camarão com as redes poliméricas da quitosana.

Como apresentado na caracterização da lama (resíduo sólido), sua composição tem alto teor de matéria orgânica o que permite uma interação com a quitosana, onde a matéria orgânica pode ser imobilizada na rede polimérica da quitosana provocando um aumento de rigidez no polímero, e assim, dificultar a penetração da água no interior do fertilizante, diminuindo a dissolução imediata da ureia na sua estrutura. Comportamento similar é relatado por Araújo et al. (2017) com a presença de matéria orgânica natural, como as substâncias húmicas nas esferas de fertilizantes à base de quitosana.

Quando comparado com os FERT B e FERT A, a liberação do FERT C ocorreu de forma mais rápida, este comportamento pode estar associado a ausência da montmorilonita em sua composição. Este comportamento é relatado no trabalho de Hermida e Agustian (2019), com diferentes fertilizantes de liberação lenta, onde os fertilizantes que não tinham montmorilonita na estrutura apresentaram uma liberação mais rápida, já os que possuíam montmorilonita no

revestimento, aumentaram o tempo de liberação da ureia em água. Segundo os autores, foram as estruturas da rede da montmorilonita que permitiram o aumento no caminho para a penetração da água, controlando a dissolução da ureia (Hermida e Agustian, 2019).

A liberação em água do FERT B e FERT A, possuem o mesmo padrão, sendo uma curva linear nas primeiras horas, atingindo a liberação máxima em 5 dias, com grau de liberação de ureia de cerca de 0,8, o que corresponde a 88% e 84% para os FERT B e FERT A, respectivamente. Para o FERT A, que possui apenas o núcleo, sem camadas adicionais em sua esfera, a liberação ocorreu de forma gradativa, demonstrando seu potencial de liberação lenta. Quando comparado ao FERT B, observa-se que a adição de novas camadas em sua estrutura não foi determinante para a disponibilidade do nutriente em água destilada, ou seja, o nutriente foi solubilizado da mesma forma que o FERT A.

Comparando a composição dos fertilizantes, sabe-se que para os FERT A e FERT B foi inserido a montmorilonita para aumentar sua capacidade de retenção do nutriente, e retardar o tempo de liberação. Segundo Messa et al. (2020), a montmorilonita, quando inserida no fertilizante à base de quitosana, pode ocupar o volume do espaço livre na rede polimérica da quitosana, diminuindo assim o volume disponível para a entrada da água e a diminuição do grau de intumescimento. Além disso, a montmorilonita melhora a retenção da ureia em sua estrutura (Messa et al., 2020). Este comportamento foi observado para os fertilizantes.

Para avaliar o perfil da cinética de liberação dos nutrientes, foram aplicados os modelos cinéticos de Kormeyer-Peppas e Higuchi que descrevem o processo de liberação lenta de nutriente. O modelo de Higuchi descreve o processo cinético com mecanismo de liberação a partir da dissolução por difusão Fickiana. Já o modelo de Kormeyer-Peppas também é baseado na Lei de Fick, mas é aplicado para descrever a liberação quando ocorre a combinação de dois processos, um por liberação Fickiana e outro considerando o intumescimento/relaxamento, conhecido por processo de difusão não-Fickiana (Youshi et al., 2020; Lopes et al., 2005).

Os resultados referentes aos ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos de liberação de Higuchi e Kormeyer-Peppas são apresentados na

Tabela 8, onde os parâmetros foram obtidos na faixa de aplicabilidade de 60% de nutriente liberado (Serra et al., 2006).

Com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ), pode ser observado que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Higuchi, indicando que o mecanismo de liberação do nutriente ocorre predominantemente por difusão, existindo uma proporcionalidade entre a quantidade do soluto liberado e a raiz quadrada do tempo. Resultados similares foram apresentados por Messa et al. (2020), com a liberação lenta de nitrato de potássio a partir de micropartículas de quitosana/ montmorilonita.

**Tabela 8:** Parâmetros estimados obtidos com os dados de liberação controlada de ureia utilizando os modelos cinéticos de Higuchi e Kormeyer-Peppas.

Fertilizante	Modelo de Higuchi		Modelo de Kormeyer-Peppas		
	$R^2$	$k_h$	$R^2$	n	$k_1$
FERT A	0,915	0,0782	0,812	0,323	0,0871
FERT C	0,943	0,00386	0,896	0,422	0,0481
FERT B	0,941	0,0337	0,818	0,375	0,0699

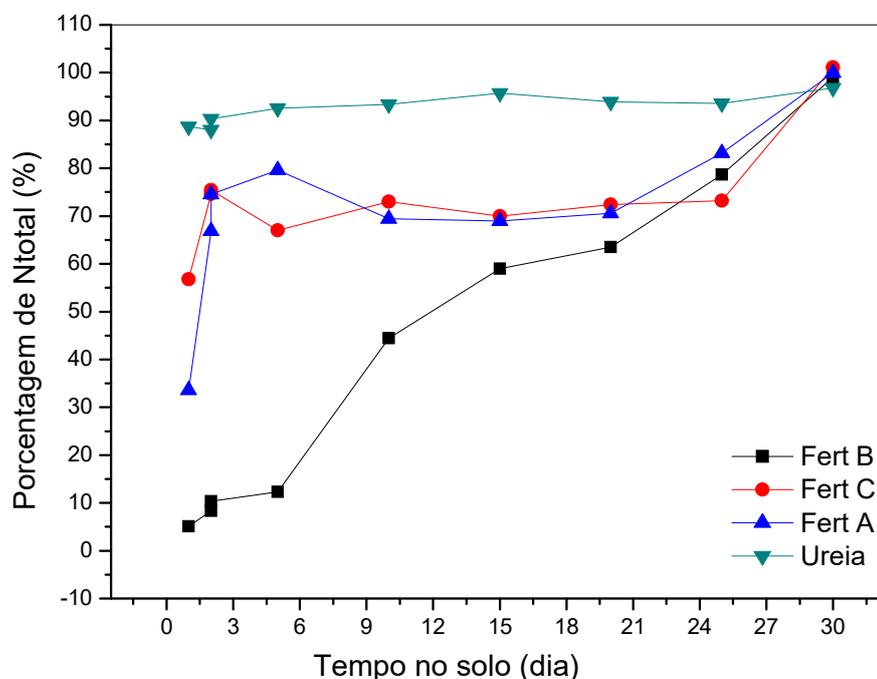
A aplicação do resíduo de camarão nos fertilizantes foi eficiente para a liberação lenta da ureia em água. Além disso, a composição da lama com alto teor de matéria orgânica permitiu a interação com a quitosana, regulando a dissolução da ureia. Ademais, os fertilizantes demonstraram seu potencial de liberação lenta, com o reaproveitamento do resíduo de camarão, sem valor agregado.

#### 4.5 Estudo de liberação no solo

O solo é uma mistura composta de íons, microrganismos, argila, areia, silte e matéria orgânica, que podem influenciar no processo de liberação de nutrientes, e por isso há uma diferença quando comparado com o perfil de liberação de fertilizantes em água. Assim, foi avaliado a liberação de nitrogênio nos fertilizantes produzidos no solo. A Figura 16 apresenta a porcentagem de

liberação de nitrogênio total dos fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C em 30 dias de incubação, em comparação com a liberação do nitrogênio da ureia convencional.

**Figura 16:** Porcentagem de liberação de nitrogênio total no solo pelos fertilizantes FERT A, FERT B, FERT C e ureia em 30 dias de incubação.



A liberação de nitrogênio em todos os fertilizantes foi semelhante aos perfis de liberação da ureia em água, o qual a liberação ocorreu de forma gradativa em função do tempo. A liberação de nitrogênio no solo por fertilizantes de liberação lenta deve ser ao longo do tempo das etapas de crescimento da cultura, pois segundo Reetz (2017) nos estágios de crescimento, a planta necessita de nitrogênio.

A liberação de nitrogênio no solo pela ureia (Figura 16), mostra que nos primeiros dias de incubação, cerca de 90% de nitrogênio total é liberado, sendo totalmente disponibilizado. Quando a ureia entra em contato com o solo, ela é rapidamente hidrolisada formando íons amônios, na presença da urease, e grande parte do nitrogênio é perdido por volatilização da amônia. E os íons amônios formados também podem ser convertidos em nitrato, em várias etapas, e facilmente lixiviados para camadas mais internas no solo, em caso de muita

água de irrigação ou chuvas, e atingir os lençóis freáticos, causando poluição ambiental (Hermida e Agustian, 2019).

Para os fertilizantes de liberação lenta, Figura 16, observa-se que os primeiros três dias de incubação no solo, a liberação de nitrogênio foi menor que 32%, 10% e 60% para o FERT A, FERT B e FERT C, respectivamente. Este resultado mostra um padrão de liberação diferente da ureia, onde no mesmo tempo de incubação, disponibilizou cerca de 90% de nitrogênio. E ainda, com 25 dias de incubação para todos os fertilizantes, a liberação de nitrogênio foi inferior a 78%, corroborando para a afirmação de liberação lenta de nutriente pelos fertilizantes produzidos.

A formação dos fertilizantes com sua composição de camadas de quitosana/montmorilonita/lama permitiram a formação de uma barreira que impede a entrada de água no grânulo do fertilizante, devido as interações da montmorilonita com a rede polimérica da quitosana que permitiram a formação de ligações cruzadas, as quais aumentam a resistência da quitosana no processo de inchaço por entrada da água, que é diminuída, e assim a solubilidade da ureia é retardada como também o é a liberação do nitrogênio no solo (Santos et al., 2015).

Segundo Santos et al. (2015) a interação da quitosana com a montmorilonita aumenta a cristalinidade do material formado, e isto provoca uma diminuição do intumescimento do material e a difusão da água no grânulo do fertilizante é dificultada.

Ainda na Figura 16, observa-se que para o FERT C, que não contém montmorilonita na composição, a liberação do nitrogênio ocorreu mais rapidamente, demonstrando que a inserção da montmorilonita no grânulo do fertilizante aumenta sua capacidade de retenção do nitrogênio.

Segundo Trenkel (2010), um fertilizante pode ser definido como fertilizante de liberação lenta, sob condições controladas de temperatura a 25°C se atender a três critérios:

- Liberação menor que 15% em 24h;
- Liberação de até 75% em 28 dias;
- Liberação de pelo menos 75% no tempo de liberação total do estudo.

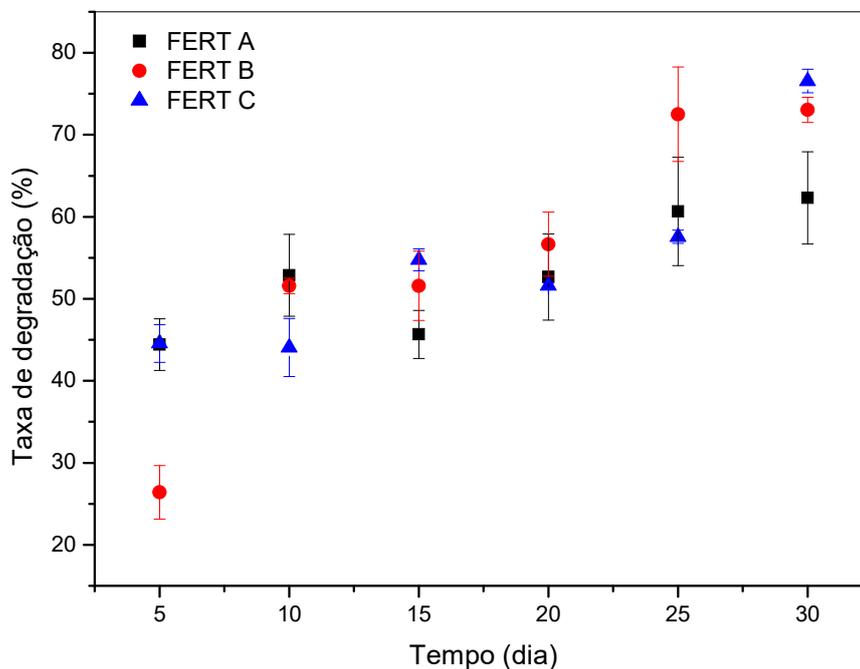
Baseado na afirmação de Trenkel (2010), os fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C, atenderam pelo menos a dois dos critérios, sendo que para o FERT B todos os critérios foram atendidos, e este pode ser definido como Fertilizante de liberação lenta. Apesar do FERT A e FERT C não serem classificados com fertilizantes de liberação lenta, segundo Trenkel (2010), eles apresentaram melhores resultados que a ureia convencional, demonstrando que sua aplicação no solo pode garantir o maior aproveitamento do nutriente pelas plantas e ainda diminuir os problemas ambientais provocados pelo uso excessivo de fertilizantes, já citados neste trabalho.

Desta forma, pode-se concluir que os fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C apresentam potencial para aumentar a eficiência da adubação nitrogenada e reduzir as frequências de aplicações e as perdas de nitrogênio no solo, diminuindo os impactos ambientais e garantindo a disponibilidade dos nutrientes requeridos pelas plantas. Além disso, o FERT B, destaca-se entre os fertilizantes, por ser considerado como fertilizantes de liberação lenta, segundo Trenkel (2010), demonstrando que é possível a formação de fertilizantes de liberação lenta com o reaproveitamento dos resíduos da carcinicultura, dando uma finalidade ecoamigável, resolvendo o problema do descarte, e gerando um material de interesse da agricultura.

#### 4.6 Estudo de degradação no solo

O estudo de degradação no solo foi realizado para investigar a cinética da degradação dos fertilizantes produzidos no ambiente. A Figura 17 apresenta a taxa de degradação dos fertilizantes em função do tempo.

**Figura 17:** Taxa de degradação dos fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C no solo (argissolo franco-arenoso médio do tipo 1).



Pode-se observar uma taxa de degradação superior a 60%, em massa, para todos os fertilizantes após 30 dias de incubação no solo, (Figura 17), mostrando a alta capacidade de degradação dos fertilizantes. A cinética de degradação das esferas de fertilizantes pode ser dividida em três etapas, a primeira etapa até os 15 dias, com uma taxa de degradação mais rápida, atingindo 50% de degradação, isso pode estar associado as moléculas de quitosana presentes nas esferas que não foram reticuladas, e na umidade do solo pode ser solubilizada (Youzhi et al., 2020). A segunda etapa, até 20 dias, não houve perda de massa significativa de compostos das esferas dos fertilizantes, e assim a degradação permaneceu constante. A terceira etapa, até 30 dias, a taxa de degradação aumentou novamente, superior a 60% para todos os fertilizantes.

A composição dos fertilizantes sintetizados à base de quitosana/bentonita e resíduo rico em matéria orgânica, compostos naturais, que no solo são facilmente degradados pela ação de microrganismos. Quando os materiais de revestimentos de fertilizantes são degradáveis, os compostos oriundos da degradação podem ser acondicionados no solo e até beneficiar o desenvolvimento da planta (Ye et al., 2020). Além disso, a utilização da água rica em matéria orgânica natural e o efluente do tanque de camarão como solvente

na formação das esferas dos fertilizantes, são diferenciais deste trabalho, quando comparados com os fertilizantes de revestimento à base de polímeros, que comumente empregam solventes e ácidos orgânicos que podem limitar sua aplicabilidade no solo, como também aumentam os custos (Zhang et al., 2014).

A taxa de degradação dos fertilizantes está associada à quebra da macromolécula de quitosana presente nos fertilizantes. Segundo Assimi et al. (2020), no solo a molécula da quitosana, com glicosídeos e ligações amida, pode ser clivada pela ação das enzimas, ocorrendo fragmentações na sua estrutura e consequente perda de massa. Com isso a degradação ocorre de forma mais acelerada. Segundo Sharif et al. (2018), a quitosana é degradada enzimaticamente sem afetar a biota benéfica da rizosfera transmitida pelo solo em baixas concentrações, induzindo a troca simbiótica entre a planta e os micróbios, como também pode atuar como condicionador do solo, melhorando a disponibilidade de água.

Quando fertilizantes de liberação lenta são revestidos com polímeros sintéticos, que possuem uma taxa de degradação lenta ou até não se degradam no solo, pode gerar o acúmulo de resíduos no solo. Estima-se que o uso de materiais não degradáveis gere 50 kg/ha/ano de resíduo no solo (Trenkel, 2010).

Comparando os resultados de degradação no solo dos fertilizantes, com alguns dados reportados na literatura e apresentados na Tabela 9, é notável que a composição dos fertilizantes produzidos a partir do resíduo sólido e quitosana/montmorilonita a potencializaram sua taxa de degradação no solo, demonstrando sua capacidade de uso na fertilização do solo, sem provocar danos ao ambiente, com acúmulo de resíduo sólido. Diante destes resultados é razoável afirmar que os fertilizantes produzidos são ecoamigáveis ao solo.

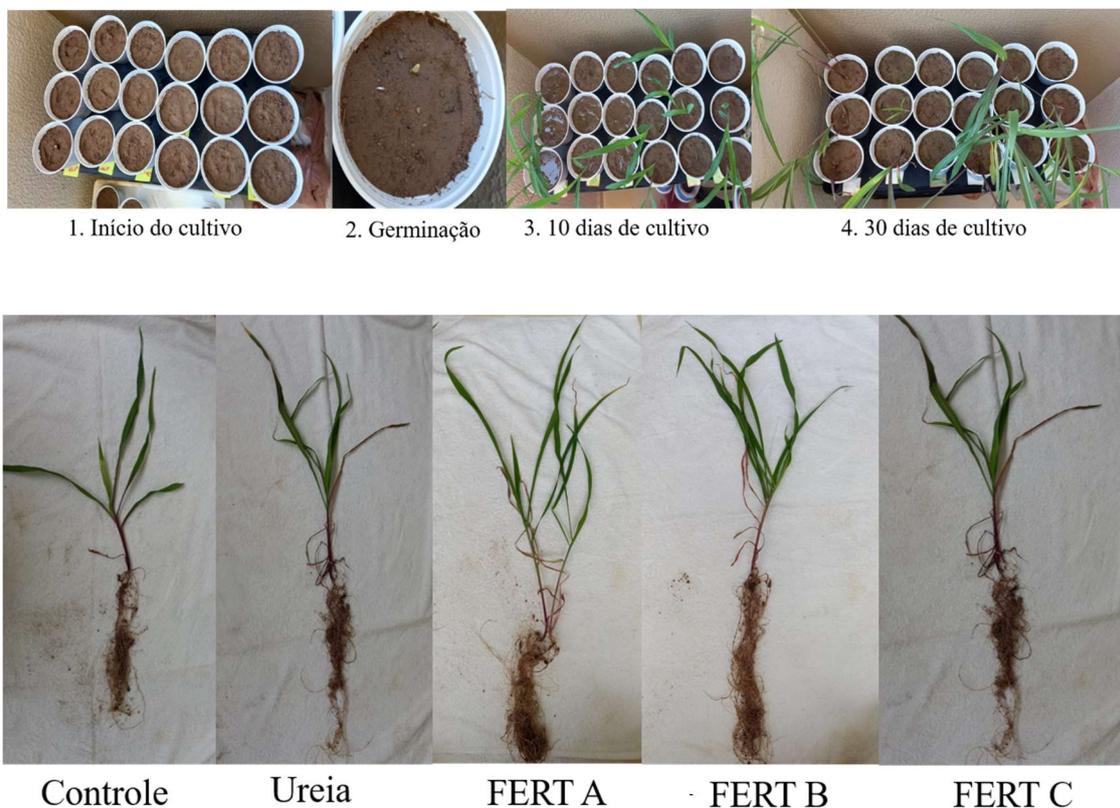
**Tabela 9:** Comparação da taxa de degradação de diferentes fertilizantes de liberação lenta no solo.

Composição do fertilizante	Taxa de degradação em 30 dias (%)	Referências
Resíduo de amoreira/ poli(acrilamida-co-ácido acrílico)	<15%	Zang et al. (2014)
Biocarvão/ ácido acrílico/ácido 2-acrilamida-2-metilpropanossulfônico/ bentonita	<30%	Wen et al. (2017)
Quitosana/Bentonita/Ureia	<30%	Hamid et al. (2013)
Ureia revestida com polióis/argila atalpigita	<15%	Feng et al. (2019)
Biocarvão/bentonita/PVP/ Alginato de sódio	<50%	Na et al. (2020)
FERT C	>74%	Este trabalho
FERT A	>60%	Este trabalho
FERT B	>70%	Este trabalho

#### 4.7 Aplicação dos fertilizantes no cultivo de milho

Para avaliar a aplicação agrícola dos fertilizantes, foram realizados o cultivo de milho em copos. A Figura 18 apresenta as principais etapas do cultivo do milho durante 30 dias. No cultivo, as sementes iniciaram a germinação após 3 dias de plantadas. Segundo a especificação da espécie do milho (*Zea mays* L.), milho super doce - Tipo Havaí, a germinação das sementes ocorre no período de 4-7 dias. Em algumas amostras a germinação não ocorreu, mesmo após 10 dias no solo, isto pode estar associado à própria semente do milho, visto que o processo de cultivo foi igual para todas as amostras. As não germinadas foram excluídas das análises e da média amostral.

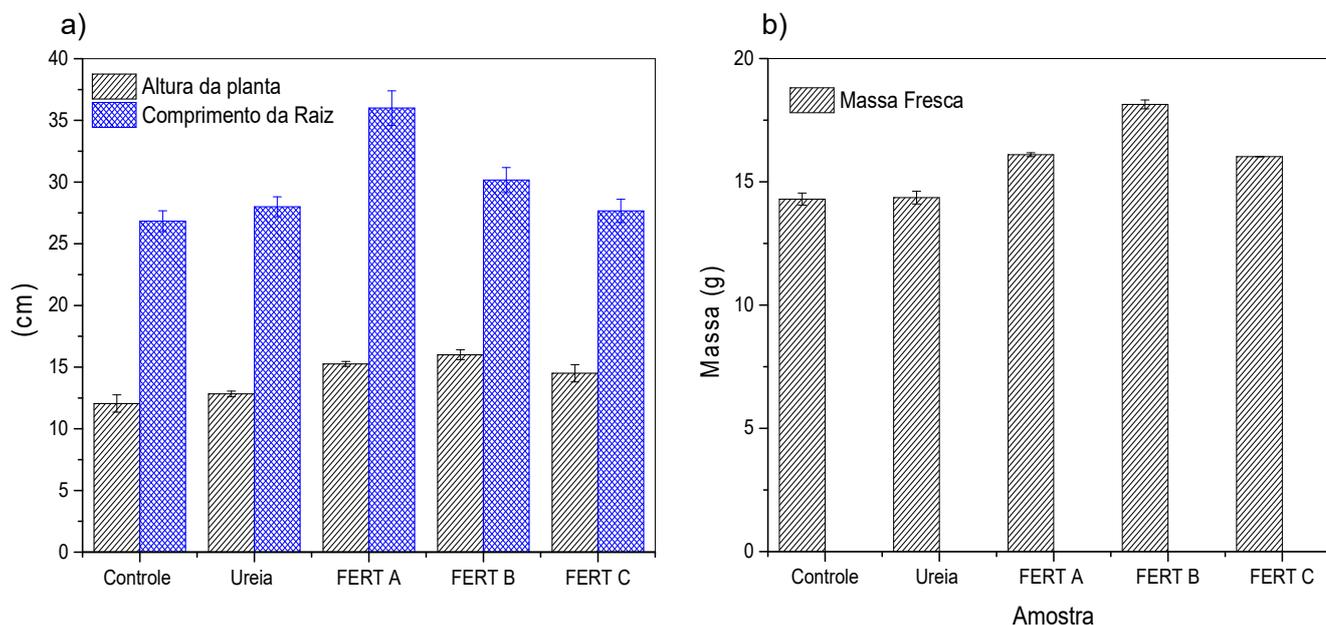
**Figura 18:** (A) Principais etapas do cultivo do milho no solo durante 30; (B) imagens das plantas removidas do copo, após 30 dias de cultivo.



Autoria: Própria.

Com 10 dias no solo, as plantas de milho possuíam 3-6 folhas entre todos os grupos amostrais (Controle, ureia, FERT A, FERT B e FERT C) e já tinham atingido cerca de 1/3 do seu tamanho total. Em 30 dias, com a finalização do tempo de cultivo, as plantas foram removidas dos copos, retirado o excesso de solo, e as medidas de altura da planta, comprimento da raiz e massa fresca foram realizadas e estão apresentadas na Figura 19.

**Figura 19:** (A) Altura do milho, comprimento da raiz e b) massa fresca após 30 dias de cultivo no solo.



Na Figura 19(a), observa-se que os grupos de plantio de milho, FERT A, FERT B e FERT C apresentaram crescimento superiores ao controle e a ureia. A altura do milho dos cinco grupos foram 12,5 cm, 12,8 cm, 15,3 cm, 16,0 cm e 14,5 cm para o controle, ureia, FERT A, FERT B e FERT C, respectivamente. O comprimento da raiz das plantas entre os grupos foram 26,8 cm, 28,0 cm, 36,0 cm, 30,2 cm e 27,1 cm para o controle, ureia, FERT A, FERT B e FERT C, respectivamente. Já na Figura 19(b) determinou-se a massa fresca nos grupos de plantio do milho, FERT A, FERT B e FERT C de 16,1 g, 18,1 g, 16,0 g, respectivamente, com valores superiores aos grupos controle e a ureia, 14,3 g e 14,4, respectivamente.

A ureia apresentou um efeito similar no crescimento do milho, em comparação com o grupo controle, onde não houve diferença significativa de tamanho. Este comportamento tem correlação com a taxa de liberação de nitrogênio. Com a inserção diária de água nos copos, o grão de ureia é rapidamente dissolvido liberando nitrogênio, e a disponibilidade do nitrogênio ultrapassa a capacidade de absorção das plantas nos primeiros estágios de crescimento, provocando, possivelmente, perdas do nutriente (Irfan et al., 2018).

Segundo González et al. 2015, a aplicação da ureia no solo possui baixa efetividade quando se trata do aproveitamento total do nutriente pela planta, pois as perdas de nitrogênio é de cerca de 30-40% dependendo das condições de plantio. As reações de transformação da ureia em  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  ocorre de forma rápida, deixando esses nutrientes totalmente disponíveis, mas como as plantas necessitam apenas de uma pequena quantidade de nutriente durante o crescimento inicial, o excesso de nutriente disponibilizado pela ureia fica vulnerável a perdas por reações de volatilização e lixiviação (Azeem et al., 2014).

Ainda na Figura 19, observa-se na aplicação do FERT A, FERT B e FERT C no solo, foi verificado um crescimento superior do milho em comparação com o controle, como também no que tange ao comprimento da raiz e massa fresca as medidas foram superiores ao controle e a ureia. Esses resultados podem estar associados a disponibilidade do nutriente de forma gradativa com a demanda da planta. É sabido que o fornecimento de N para o milho deve ocorrer em todas as etapas de crescimento. Nos estágios iniciais, o sistema reticular do milho ainda é muito pequeno e conseqüentemente, a absorção de N do solo é limitada, sua necessidade nutricional de N é menor. Mas a taxa de absorção de N aumenta com o crescimento da planta e atinge seu máximo com o enchimento dos grãos (Okumura et al., 2011; Rop et al., 2019).

Nos fertilizantes de liberação lenta a taxa de liberação de N está mais próxima da necessidade de N para a planta, podendo ocorrer uma sincronia entre a taxa de liberação e a necessidade da planta (Rop et al., 2019; Guang-Hao et al., 2021). Na Figura 19 (a), observa-se que os grupos FERT A, FERT B e FERT C, apresentam comprimentos de raízes maiores em relação a ureia e controle, isto está associado ao fornecimento contínuo de N para a planta, o qual provoca um alongamento das raízes das plantas de milho (Gao et al., 2021). E raízes longas e finas apresentam uma superfície maior e formam sistemas radiculares mais profundos que permitem explorar o solo mais efetivamente, garantindo a extração de nutrientes e umidade do solo, conseqüentemente levando a um maior desenvolvimento da planta (Fageria and Moreira, 2011). Além disso, existe uma interdependência entre o crescimento da parte aérea da planta e das raízes, pois as raízes absorvem os nutrientes e água, garantindo o desenvolvimento da planta, e a parte aérea produz os metabólicos orgânicos (Fageria and Moreira, 2011; Guang-Hao et al., 2021).

Estudos observado na literatura relatam comportamento similar ao aplicarem fertilizantes de liberação lenta no cultivo de milho. Gao et al. (2021) em seu estudo de campo, o qual comparou a eficiência de fertilizantes de liberação controlada com ureia convencional na produção de milho, observaram que os de liberação controlada aumentaram a taxa de N nas plantas em 60,7-87,7% em comparação com a ureia convencional. E afirmaram que a absorção de N pelas plantas contribuiu diretamente para o maior rendimento da cultura. Rop et al. (2019), com aplicação de um nano-fertilizante de liberação lenta NPK aplicado no cultivo de milho notaram que o crescimento e desenvolvimento do milho foram mais significativos nas amostras dos fertilizantes em comparação com o controle sem fertilizante, como também o uso dos fertilizantes de liberação lenta aumentou a produção de milho.

Outro fator importante que é levado em conta no uso de fertilizantes nitrogenados no cultivo do milho é a eficiência no uso da água. Com a utilização de fertilizantes de liberação lenta, o nitrogênio aplicado foi absorvido pela planta e dobrou produção do milho com a mesma quantidade de água em alguns solos (Lopes, 1998). Isto contribuiu diretamente para o uso sustentável da água na agricultura.

Na Figura 19(b) observa-se que os grupos FERT A, FERT B e FERT C apresentaram um maior conteúdo de massa fresca em relação a ureia e controle. Estes resultados estão em concordância com os dados de altura da planta e comprimento da raiz, Figura 19 (a). O aumento da massa fresca é um indicativo sobre o crescimento e desenvolvimento da planta (Peixoto et al., 2011; Guilli et al., 2023). Segundo Peixoto et al. (2011) o crescimento de uma planta é refletido diretamente no seu tamanho e no seu peso. O nitrogênio é o principal nutriente determinante do desenvolvimento da plantação de milho, aumentando a área foliar e conseqüentemente, a massa fresca e seca, e isto pode resultar em maior produtividade de grãos (Araújo et al., 2004; Okumura et al., 2011; Guilli et al., 2023).

Segundo Guilli et al. (2023), existe uma condição ideal de disponibilidade de nitrogênio para maior acúmulo de massa seca do milho em virtude do desenvolvimento da planta. Dessa forma, pode-se inferir que os grupos FERT A, FERT B e FERT C favoreceram um maior desenvolvimento do milho, por consequência do seu mecanismo gradativo de disponibilidade de nitrogênio.

E comparando os resultados do crescimento do milho (comprimento da planta, comprimento da raiz e massa fresca) pode-se definir a eficiência no uso do total do nitrogênio pelos fertilizantes sintetizados segue a ordem crescente: FERT C > FERT A > FERT B. E assim, o FERT B foi o que mais atendeu as demandas do milho, para a disponibilidade do nitrogênio. Esse resultado já era esperado, visto que os dados do estudo de liberação no solo (item 4.5), a disponibilidade do nitrogênio ocorreu de forma lenta no FERT B, e o mesmo foi classificado como fertilizante de liberação lenta, seguindo todos os parâmetros sugeridos por Trenkel (2010).

Baseado nos dados apresentados pode-se concluir que a aplicação dos fertilizantes de liberação lenta (FERT A, FERT B e FERT C) contribuíram para o crescimento do milho de forma mais efetiva em relação ao uso convencional da ureia, controlando a liberação do nitrogênio para atender a necessidade da planta nas suas etapas de crescimento.

## 5. CONCLUSÃO

A formação de fertilizantes de liberação lenta revelou-se uma solução viável para reutilização dos resíduos da carcinicultura, removendo-os e prevenindo-os de causar danos ambientais com seu descarte. As análises físico-química dos resíduos mostraram a presença de alto teor de matéria orgânica e potássio. A obtenção de esferas evidenciou as interações entre a quitosana, a montmorilonita e o resíduo sólido.

O emprego da técnica de infravermelho permitiu observar os principais grupos que compõem os materiais precursores utilizados na síntese dos Fertilizantes de Liberação Lenta, com possibilidades de interações entre os componentes e sugerindo as formações dos materiais propostos. A análise elementar permitiu determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos fertilizantes e suas razões molares H/C e C/N. As imagens do MEV comprovaram a formação de esferas regulares de superfície uniforme o que contribuíram para a liberação lenta dos nutrientes.

Os experimentos de liberação de ureia em água foram realizados com as amostras FERT A, FERT B e FERT C. A liberação de nitrogênio nos fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C em solo também ocorreu de forma gradativa, com liberação crescente conforme o tempo. O FERT B apresentou o melhor perfil de liberação e atendeu todos os requisitos para ser classificado como fertilizante de liberação lenta.

O estudo de degradação confirmou a biodegradabilidade dos fertilizantes, mostrando que sua aplicação no solo não geraria acúmulo de resíduos. E a aplicação dos fertilizantes de liberação lenta (FERT A, FERT B e FERT C) contribuíram na altura da planta, comprimento da raiz e massa fresca, indicando um crescimento mais efetivo do milho em relação ao uso convencional da ureia.

Diante disso, os fertilizantes FERT A, FERT B e FERT C podem ser vistos como potenciais fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio no solo, uma vez que grandes perdas do macronutriente N seriam reduzidas, contribuindo para a minimização de problemas econômicos e ambientais. Além disso, sua aplicação

no cultivo de milho pode contribuir para o desenvolvimento sustentável da produção do grão do país, com reduções na frequência de aplicação, perdas de nitrogênio no solo e impactos ambientais, garantindo ao mesmo tempo a disponibilidade de nutrientes as plantas. E esses resultados demonstraram que é possível produzir fertilizantes de liberação lenta a partir de resíduos da carcinicultura, proporcionando uma solução ecologicamente correta para o problema de descarte desses resíduos, ao tempo em que geraria um novo material com potencial para uso na agricultura.

## 6. REFERÊNCIAS

Abdel-Aziz, H. M. M.; Hasaneen, M. N. A.; Omer A. M. Impact of engineered nanomaterials either alone or loaded with NPK on growth and productivity of French bean plants: Seed priming vs foliar application. **South African Journal of Botany**. v. 125, p. 102-108, 2019.

Andelkovic, I. B.; Kabiri, S.; Kirby, J. K.; Mclaughlin, M. J.; Losic, D. Graphene oxide-Fe(III) composite containing phosphate e A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. **Journal of Cleaner Production**. v. 187, p. 97-104, 2018.

Araújo, B. R.; Romão, L. P. C.; Doumer, M. E.; Mangrich, A. S. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**. v. 190, p. 122-131, 2017.

Araújo, L. A. N.; Ferreira, M. E.; Cruz, M.C.P. Adubação nitrogenada na cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, n.8, p.771-777, 2004.

Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO). Indiana, USA: **Association of American Plant Food Control Officials** – Official Publication, n. 50, 1997.

Assimi, T. E.; Lakbita, O.; Meziane, A.; Khoulood, M.; Dahchour, A.; Beniazza, R.; Boulif, R.; Raihane, M.; Lahcini, M. Sustainable coating material based on chitosan-clay composite and paraffin wax for slow-release DAP fertilizer. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 161, p. 492-502, 2020.

Avnimelech, Y.; Ritvo, G. Shrimp and fish pond soils: processes and management. **Aquaculture**. v. 220, p. 549-567, 2003.

Azeem, B.; KuShaari, K.; Man Z. B.; Basit, A.; Thanh T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**. v. 181, p. 11-21, 2014.

Barakat, M.; Cheviron, B.; Jaramillo, R. A. Influence of the irrigation technique and strategies on the nitrogen cycle and budget: A review. **Agricultural Water Management**. v. 178, p. 225-238, 2016.

Barraza-Guardado, R. H.; Arreola-Lizárraga, J. A.; López-Torres, M. A.; Casillas-Hernández, R.; Miranda-Baeza, A.; Magallón-Barrajas, F.; Ibarra-Gámez, C. Effluents of shrimp farms and its influence on the coastal ecosystems of Bahaía de Kino, Mexico. **The Scientific World Journal**. n. 306370, 2013.

Bee, S. L.; Abdullah M. A. A.; Bee, S.; Sin, L. T.; Rahmat, A. R. Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review. **Progress in Polymer Science**. v. 85, p. 57-82, 2018.

Bezerra, B. B.; Gondim, F. A.; Júnior, F. H. N.; Barbosa, R. M. Kaio Martins, M. K. Resíduo sólido de carcinicultura diminui os efeitos deletérios do estresse hídrico em plantas de girassol. **Revista Brasileira de Agroecologia**. v. 12, n. 3, 2017.

Blog of nitrogen cycle, StudyACS. Disponível em: <https://www.studyacs.com/blog-nitrogen-cycle-37.aspx>. Acesso em: 12 nov. 2020.

Bournazel, J.; Kumara, M. P.; Pulukuttige, J. L.; Karin, V.; Véronique, M.; Mark, H. The impacts of shrimp farming on land-use and carbon storage around Puttalam lagoon, Sri Lanka. **Ocean & Coastal Management**. v. 113, p. 18-28, 2015.

Brasil. Lei Nº 11.346, de 14 de setembro de 2006. Dispões sobre a criação do Sistema Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional – SISAN com vistas em assegurar o direito humano à alimentação adequada e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 14 de setembro de 2006. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/ato2004-2006/2006/lei/l11346.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2004-2006/2006/lei/l11346.htm). Acesso em: 13 dez. 2020.

Brasil. Lei Nº 24.548, de julho de 1934. Dispões sobre o regulamento do serviço da defesa sanitária animal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 de julho 1934. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/1930-1949/d24548.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1930-1949/d24548.htm). Acesso em: 26 nov. 2020.

Cardoso, E. L.; Silva, M. L. N.; Silva, C. A.; Curi, N.; Freitas, D. A. F. Estoques de carbono e nitrogênio em solo sob florestas nativas e pastagens no bioma Pantanal. **Pesquisa agropecuária brasileira**. v. 45, n. 9, p. 1028-1035, 2010.

Chen, J.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Li, X.; Ning, P.; Liu, M. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of The Environment**. v. 613-614, p.829-839, 2018.

Chojnacka, K.; Moustakas, K.; Krowiak, A. W.; Review Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. **Bioresource Technology**. v. 295, p. 122223, 2020.

Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução de Nº 312/02. Dispõe sobre o licenciamento ambiental dos empreendimentos de carcinicultura na zona costeira. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 18 de outubro de 2002. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=334>. Acessado em: 26 nov. 2020.

Cui, M.; Zeng, L.; Qin, W.; Feng, J. Measures for reducing nitrate leaching in orchards:A review. **Environmental Pollution**. v. 263, p. 114553, 2020.

Denk, T. R. A.; Mohn, J.; Decock, C.; Lewicka-Szczebak, D.; Harris, E.; Butterbach-Bahl, K.; Kiese, R.; Wolf, B. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches. **Soil Biology & Biochemistry**. v. 105, p. 121-137, 2017.

Dick, D. P.; Novotny, E. H.; Dieckow, J.; Bayer, C. Química da Matéria Orgânica do Solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Org.). Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações. 1ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. II, 2009.

Erisman, J. W.; Bleeker, A.; Galloway, J.; Sutton, M. S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. **Environmental Pollution**. v. 150, p. 140-149. 2007.

Fageria, N. K.; Moreira, A. The role of mineral nutrition on root growth of crop plants. **Advances in Agronomy**, v. 110, p. 251-330, 2011.

Feng, G. D, Ma, Y.; Zhang, M.; Jia, P.Y.; Hu, L. H.; Liu, C. G.; Zhou, Y. H.. Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation. **Progress in Organic Coatings**. v. 133, p. 267-275, 2019.

Fonseca, C. G.; Carvalho, G. S. G.; Wypych, F.; Dinis, R. Leitão A. A. Na<sup>+</sup> as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**. v. 126, p. 132-140, 2016.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Data of Brazil, 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN/visualize> . Acessado em: 17 jan. 2024.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Fisheries and Aquaculture Software. FishStatJ e Software for Fishery Statistical Time Series. FAO, 2015.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. Fisheries and Aquaculture Software. FishStatJ e Software for Fishery Statistical Time Series. FAO, 2008.

Gao, Y.; Song, X.; Liu, K.; Li, T.; Zheng, W.; Wang Y.; Liu, Z.; Zhang, M.; Chen, Q.; Li, Z.; Li, R.; Zheng, L.; Liu, W.; Miao, T. Mixture of controlled-release and conventional urea fertilizer application changed soil aggregate stability, humic acid molecular composition, and maize nitrogen uptake. **Science of the Total Environment**, v. 789, p. 147778, 2021.

Gonsalves, A. A.; Araújo, C. R. M.; Soares, N. A.; Goulart, M. O. F.; Abreu, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química nova**. v. 34, n. 7, p. 1215-1223. 2011.

González, M. E.; Cea, M.; Medina, J.; González, A.; Deiz, M. C.; Monreal, C.; Navia, R. Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. **Science of the Total Environment**. v. 505, p. 446-453, 2015.

González-Cencerrado, A.; Ranz, J. P.; Jiménez, M. T. L. F.; Gajardo, B. R. Assessing the environmental benefit of a new fertilizer based on activated biochar applied to cereal crops. **Science of the Total Environment**. v. 711, p. 134668, 2020.

Guang-hao, L.; Gui-gen, C.; Wei-ping, L.; Da-lei, L. Differences of yield and nitrogen use efficiency under different applications of slow release fertilizer in spring maize. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 20, n. 2, p. 554–564, 2021.

Gilli, B. R.; Grassmann, C. S., Mariano, E., Rosolem, C. A. Nitrogen Fertilization Boosts Maize Grain Yield, Forage Quality, and Estimated Meat Production in Maize–Forage Intercropping. **Agriculture**, v.13, p. 2200, 2023.

Graslund, S.; Bengtsson, B. E. Chemicals and biological products used in south-east Asian shrimp farming, and their potential impact on the environment a review. **The Science of the Total Environment**. v. 280, p. 93-131, 2001.

Hamid, N. N. A.; Mohamad, N.; Hing, L.Y.; Dimin, M. F.; Azam, M. A.; Hassan, M. H. C.; Ahmad, M. K. S. M. Shaaban, A. The effect of chitosan content to physical and degradation properties of biodegradable urea fertilizer. **Journal of Scientific and Innovative Research**. v. 2, n. 5, p. 893-902, 2013.

Hermida, L.; Agustian, J. Slow release urea fertilizer synthesized through recrystallization of urea incorporating natural bentonite using various binders. **Environmental Technology & Innovation**. v. 13, p. 113-121, 2019.

High Level Panel of Experts (HLPE). Sustainable fisheries and aquaculture for food security and nutrition: A report by the High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition. Roma: **The Committee on World Food Security**, 2014.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Produção da Pecuária Municipal. 2019. Disponível em: [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm\\_2019\\_v47\\_br\\_informativo.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2019_v47_br_informativo.pdf). Acessado: 24 nov de 2020.

Irfan, S. A.; Razali, R.; KuShaari, K.; Mansor, N.; Azeem, B. Versypt, A. N. F. A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**. v. 281, p. 45-54, 2018.

Jadoski, S. O.; Saito, L. R.; Prado, C.; Lopes, E. C.; Sales, L. L. S. R. Características da lixiviação de nitrato em áreas de agricultura intensiva. **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia**. v. 3, p. 1, 2010.

Jerônimo, C. E.; Balbino, C. P. caracterização físico-química de efluentes da carcinicultura e seus impactos ao meio ambiente. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v.8, n. 8, p. 1639-1650,2012.

Joesting, H. M.; Balylock, R.; Biber, P.; Ray, A. The use of marine aquaculture solid waste for nursery production of the salt marsh plants *Spartina Alterniflora* and *Juncus roemerianus*. **Aquaculture Reports**. v. 3, p.108-114, 2016

Kungvankij P., Chua, T. E. Shrimp culture: Pond Design, operation and management. **Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)**.1986.

Lacerda, L. D.; Ward, R. D. Godoy, M. D. P.; Meireles, A. J. A.; Borges, R. Ferreira, A. C. 20-Years Cumulative Impact From Shrimp Farming on

Mangroves of Northeast Brazil. **Frontiers in Forests and Global Change**. v.4, p. 633096, 2021.

Levantamento da infraestrutura produtiva e dos aspectos tecnológicos, econômicos, sociais e ambientais da carcinicultura marinha no Brasil em 2011. Rio Grande do Norte- BR: **Associação Brasileira de Criadores de camarão (ABCC)**, 2013.

Lee, Y. T.; Ahmed, O. H.; Wahid, S. A.; Aziz, Z. F. A. B. Biochar tablets with and without embedded fertilizer on the soil chemical characteristics and nutrient use efficiency of *Zea mays*. **Sustainability**. v. 13, n. 9, 2021.

Li, T.; Zhang, Y.; Bei, S.; Li, X.; Reinsch, S.; Zhang, H.; Zhang, J. Contrasting impacts of manure and inorganic fertilizer applications for nine years on soil organic carbon and its labile fractions in bulk soil and soil aggregates. **Catena**. v. 194, p. 104739, 2020.

Lopes, C. M.; Lobo, J. M. S.; Costa, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 41, n. 2, 2005.

Mantese, G. C.; Bianchi, M. J.; Amaral, D. C. A simbiose industrial no desenvolvimento de produtos: uma abordagem através do DFIS. **Procedia Manufacturing**. v. 21, p. 862-869, 2018.

Mariano, E.; Filho, C. R. S. A.; Santos, B. R.; Bendassolli, J. A.; Trivelin, P. C. O. Ammonia losses following surface application of enhanced-efficiency nitrogen fertilizers and urea. **Atmospheric Environment**. v. 203, p. 242-251, 2019.

Messa, L. L.; Souza, C. F.; Faez, R. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. **Polymer Testing**. v. 81, p. 106196. 2020.

Ministério da Saúde. Portaria Nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 02 dez. 2020.

Miranda, F. R.; Lima, R. N.; Crisóstomo, Santana, M. G. S. Reuse of inland low-salinity shrimp farm effluent for melon irrigation. **Aquacultural Engineering**. v. 39, p. 1-5, 2008.

Naz, N. Y.; Sullaimam, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal of Controlled Release**. v. 225, p. 109-120. 2016.

Ng, L. Y.; Ng, C. Y.; Mahmoudi, E.; Ong, C. B.; Mohammad, A. W. A review of the management of inflow water, wastewater and water reuse by membrane technology for a sustainable production in shrimp farming. **Journal of Water Process Engineering**. v. 23, p. 27-44. 2018.

Novais, R.F.; Smyth, T.J.; Nunes, F.N. Fertilidade do solo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. p. 471-537, 2007.

Global issues: Population. **Organization of the United Nations (ONU)**  
Disponível em: <https://www.un.org/en/global-issues/population#:~:text=Our%20growing%20population,and%202%20billion%20since%201998>. Acesso em 25 jan. 2024.

Okumura, R. S.; Mariano, D. C.; Zaccheo, P. V. C. Use of nitrogen fertilizer in corn: a review. **Brazilian Journal of Applied Technology for Agricultural Science**. v. 4, n. 2, p. 226–244, 2011.

Ormond, P. G. J.; Mello, G. A. T.; Ferreira, P. R. P.; Lima, C. A. O. A carcinicultura brasileira. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, (BNDES). Biblioteca digital**. 2004. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>. Acesso em: 14 nov. 2020.

Pal, P.; Pal, A.; Nakashima, K.; Yadav, B. K. Applications of chitosan in environmental remediation: A review. **Chemosphere**. v. 266, p. 128934, 2020.

Peixoto, C. P.; Cruz, T. V.; Peixoto, M. F. S. P. Análise quantitativa do crescimento de plantas: Conceitos e prática. **Enciclopédia Biosfera**. v.7, n. 13, p. 51-76, 2011.

Perez, J. J.; Francois, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate Polymers**. v. 148, p. 134-142, 2016.

Queiroz, L.; Rossi, S.; Meireles, J.; Coelho, C. Shrimp aquaculture in the federal states of Ceará, 1970-2012: Trends after mangrove forest privatization in Brazil. **Ocean & Coastal Management**. v. 73, p. 54-62, 2013.

Ramos e Silva, C. A.; Dávalos, P. B.; Sternberg, L. S. L.; Souza, F. E. S.; Spyrides, M. H. C.; Lucio, P. S. The influence of shrimp farms organic waste management on chemical water quality. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 90, p. 55-60, 2010.

Rashidzadeh, A.; Olad, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**. v. 114, p. 269-278, 2014.

Reetz, H. F. Fertilizantes de uso eficiente, tradução: Alfredo Sheid Lopes. São Paulo-BR: **Associação Nacional para difusão de adubos (ANDA)**, 2017.

Ribeiro, L. RIBEIRO, L. F.; EÇA, G. F.; BARROS, F.; HATJE, V. Impacts of shrimp farming cultivation cycles on macrobenthic assemblages and chemistry of sediments. **Environmental Pollution**. v.211, p.307-315, 2016.

Rocha, I. P. Carcinicultura Brasileira: Processos Tecnológicos, Impactos Sócio-Econômicos, Sustentabilidade Ambiental, Entraves e Oportunidades. **Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC)**. 2015. Disponível em: <https://abccam.com.br/wpcontent/uploads/2011/03/carcinicultura%20brasileira%20-%20revista%20abcc%20-%20janeiro%202011.pdf>> Acesso em: 14 nov. 2020.

Rocha, I. P. O Papel e a Importância da Carcinicultura Marinha para a Sócio Economia, o Meio Ambiente e, a Qualidade das Águas Adjacentes às suas Explorações. **Revista da Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC)**. n.1, 2020.

Romão, L. P. C.; Lead, J. R.; Rocha, J. C.; Oliveira, L. C.; Rosa, A. H.; Mendonça, A. G. R.; Ribeiro, A. S. Structure and properties of brazilian peats: Analysis by spectroscopy and Microscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 18, p. 714-720, 2007.

Rop, K.; Karuku, G. N.; Mbui, D.; Njomo, N.; Michira, I. Evaluating the effects of formulated nano-NPK slow release fertilizer composite on the performance and yield of maize, kale and capsicum. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 64, p. 9–19, 2019.

Santos, B. R.; Bacalhau, F. B.; Pereira, T. S.; Souza, C. F.; Faez, R. Chitosan-Montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizerdelivery system. **Carbohydrate Polymers**. v. 127, p. 340-346, 2015.

Serra, L.; Doménech, J.; Peppas, N. A. Drug transport mechanisms and release kinetics from molecularly designed poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels. **Biomaterials**. v.27, p. 5440-5451, 2006.

Sharif, R.; Mujtaba, M.; Rhaman, M. U.; Shalmani, A.; Ahmad, H.; Anwar, T.; Tianchan, D.; Wang, X. The Multifunctional Role of Chitosan in Horticultural Crops; A Review. **Molecules**. v. 23, n. 4, p. 872, 2018.

Shaviv, A. Controlled Release Fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt. International Fertilizer Industry.

Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3.2, p. 26-35, 2008.

Sinclair, T. R.; Rufty, T. W. Nitrogen and water resources commonly limit crop yield increases, not necessarily plant genetics. **Global Food Security**. v. 1, p. 94-98. 2012.

Sinclair, T. R.; Rufty, T. W. Nitrogen and water resources commonly limit crop yield increases, not necessarily plant genetics. **Global Food Security**. v. 1, p. 94-98. 2012.

Socpus. Banco de dados. Disponível em: <https://www-scopus.ez9.periodicos.capes.gov.br/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=c2a229ba4a3031fd1555cefa799ed565&sot=a&sdt=a&sl=29&s=TlTLE-ABS-KEY%28shrimp+farming%29&origin=resultslist&count=10&analyzeResults=Analyze+results> > Acesso em: 22 jan. 2024.

Sun, M.; Gou, H.; Zheng, J.; Wang, Y.; Liu, W.; Li, Q.; Wang, R. Hydrophobic octadecylamine-polyphenol film coated slow released urea via one-step spraying co-deposition. **Polymer Testing**. v. 91, p. 106831, 2020.

Suwoyo, H. S.; Tuwo, A.; Haryati, H.; Anshary, H. Potential, Characteristics and Utilization of Shrimp Pond Solid Waste as Organic Fertilizer. **International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology**. v. 4, n. 2, 2019.

Tahim, E. F.; Damaceno, M. N.; Araújo, I. F. Trajetória Tecnológica e Sustentabilidade Ambiental na Cadeia de Produção da Carcinicultura no Brasil. **Revista de Economia e sociologia Rural**. v. 57, 2019.

Tancredo, K. R.; Nobrega, R. O; Dias, T.; Lapa, K. R. Impactos ambientais da Carcinicultura Brasileira. São Paulo- BR: **3ª International Workshop Advances in Cleaner Production**, 2011.

Tedesco, M. J. et al. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2ª ed. Porto Alegre: Departamento de solos. Faculdade de agronomia. **Universidade do Rio Grande do Sul**, 1995.

The World Bank: Fertilizer consumption (kilograms per hectare of arable land); arable land (% of land area), 2016. Disponível em: (<https://data.worldbank.org/indicador/AG.CON.FERT.ZS?end=2016&locations=BR&start=2002&view=chart>) Acessado em: 15 nov. 2020.

Trenkel, M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Paris: **International Fertilizer Industry Association**, 2010. 167.

Tyagi, S.; Rawtani, D.; Khatri, N.; Tharmavaram, M. Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. **Journal of Water Process Engineering**. v. 21, p. 84-95, 2018.

Wang, W.; Xue, C.; Mao, X. Chitosan: Structural modification, biological activity and application. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 164, p. 4532-4546, 2020.

Watson, C. A. et al. Managing soil fertility in organic farming systems. **Soil Use and Management**. v. 18, p. 239-247, 2002.

Wen, P.; Wu, Z.; Han, Y.; Cravotto, G. Wang, J.; Ye, B. Microwave-Assisted Synthesis of a Novel Biochar-Based Slow-Release Nitrogen Fertilizer with Enhanced Water-Retention Capacity. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**. v. 5, p. 7374-7382, 2017.

Yamamoto, C. F.; Pereira, E. I.; Mattoso, L. H. C.; Matsunaka, T.; Ribeiro, C. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**. v. 287, p. 390-397, 2016.

Ye, H.; Li, H.; Wang, C.; Yang, J.; Huang, G.; Meng, X.; Zhou, Q. Degradable polyester/urea inclusion complex applied as a facile and environment-friendly strategy for slow-release fertilizer: Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**. v. 381, p. 122704, 2020.

Youzhi, W.; Jincheng, W.; Shigiang, S.; Pinhau, R.; Runkai, W.; Shihui, L.; Ligi, X.; Feng, Z. Preparation and application properties of sustainable gelatin/chitosan soil conditioner microspheres. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 159, p. 685-695, 2020.

Zhang, Y. An Eco-Friendly Slow-Release Urea Fertilizer Based on Waste Mulberry Branches for Potential Agriculture and Horticulture Applications. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**. v. 2, p. 1871-1878, 2014.