UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOSSANIDADE E BIOTECNOLOGIA APLICADA

DISSERTAÇÃO

Encapsulamento de NPK em Alginato de sódio com Aditivos Húmicos e Biochar como Tecnologia Base para Fertilizantes de Liberação Lenta

Eduarda de Almeida Cardoso

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FITOSSANIDADE E BIOTECNOLOGIA APLICADA

Encapsulamento de NPK em Alginato de Sódio com Aditivos Húmicos e Biochar como Tecnologia Base para Fertilizantes de Liberação Lenta

EDUARDA DE ALMEIDA CARDOSO

Sob a orientação do Professor
Dr. Andrés Calderin Garcia
Sob a coorientação do Pós-doutorando
Dr. Tadeu Augusto van Tol de Castro

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada, Área de Concentração Biotecnologia Aplicada.

Seropédica - RJ
Setembro de 2025

Cardoso, Eduarda, 1996-
CC268e Encapsulamento de NPK em Alginato de sódio com Aditivos Húmicos e Biochar como Tecnologia Base para Fertilizantes de Liberação Lenta / Eduarda Cardoso. - Nova Iguaçu, 2025.
73 f.

Orientador: Andrés Calderin Garcia.
Coorientador: Tadeu Augusto van Tol de Castro.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada, 2025.

1. Ácido húmico. 2. Alginato de sódio. 3. Biochar. 4. Substância húmica íntegra. 5. Sustentabilidade agrícola. I. Calderin Garcia, Andrés , 1981-, orient. II. Augusto van Tol de Castro, Tadeu, -, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FITOSSANIDADE E BIOTECNOLOGIA APLICADA INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE

EDUARDA DE ALMEIDA CARDOSO

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências (Mestre em Ciências), no Curso de Pós-Graduação em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada, área de Concentração em Biotecnologia Aplicada.

DISSERTAÇÃO (TESE) APROVADA EM 26/09/2025

gov.br Documento assinado digitalmente
ANDRES CALDERIN GARCIA
Data: 02/10/2025 13:20:06-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Andrés Calderin Garcia – UFRRJ
(ORIENTADOR)

gov.br Documento assinado digitalmente
RICARDO LUIZ LOURO BERBARA
Data: 03/10/2025 13:05:28-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Ricardo Luiz Louro Berbara - UFRRJ

gov.br Documento assinado digitalmente
ORLANDO CARLOS HUERTAS TAVARES
Data: 03/10/2025 17:21:30-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

PhD. Orlando Carlos Huertas Tavares

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação ao meu pai, cuja presença e ensinamentos permanecem vivos em meu coração, mesmo após sua partida precoce. Seu exemplo de honestidade, esforço e determinação é à base do meu esforço e perseverança. Também agradeço à minha mãe, que sempre esteve ao meu lado com amor e apoio incondicional, e à minha irmã Viviane, que é para mim mãe, irmã e melhor amiga, sempre me aconselhando e dando forças para continuar.

Dedico ainda ao meu noivo, Jonathan, meu parceiro para todas as horas, meu apoio, base e porto seguro. Ele me dá forças quando acho que não tenho mais e me ajuda a enxergar meu verdadeiro potencial, sendo fundamental nessa trajetória.

Este trabalho é fruto do amor, força e apoio que recebi de vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Andrés Calderin Garcia, pela orientação, suporte e profissionalismo ao longo desta trajetória, pelos ensinamentos adquiridos até o presente momento e pelos aprendizados que ainda virão. Agradeço também ao meu co-orientador, Tadeu, pelo suporte e pelos ensinamentos valiosos durante todo o processo.

Sou grata aos meus amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Química Biológica do Solo, especialmente para Natália, Ayhessa, Felipe, Kimberly, Francielle, Daniele, Yan, João, Raphaela, Rafael, Ana Luíza, obrigada pelas conversas, momentos únicos, apoio e ajuda nas análises e trabalhos.

Não posso deixar de agradecer a todos os meus amigos que, mesmo distantes, sempre estiveram comigo nessa caminhada. Sem vocês, a vida seria menos alegre. Em especial, agradeço ao Douglas e Ana Cláudia, que estiveram presentes nos momentos de crise e de risadas. Sou muito grata por cada um desses momentos. Aos demais amigos que não foram citados aqui, saibam que vocês são essenciais nesta trajetória. Obrigada por acreditarem em mim.

Gostaria também de dedicar um agradecimento especial ao meu noivo Jonathan e à minha família, Viviane, Paulo Ricardo, Rodrigo, Juliana, Jacqueline e José Antônio, pelo suporte, apoio emocional, base e carinho, que foram fundamentais para que eu tivesse forças para continuar.

Por fim agradeço ao Programa de Pós-graduação em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada, ao Laboratório Multiusuário de Ultraestrutura da UFRRJ e à Universidade Federal Rural pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa e crescer profissionalmente. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

CARDOSO, Eduarda de Almeida**. Encapsulamento de NPK em Alginato de Sódio com Aditivos Húmicos e Biochar como Tecnologia Base para Fertilizantes de Liberação Lenta.** 2025. 84p.Dissertação (Mestrado em Fitossanidade e Biotecnologia Aplicada). Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2025.

A baixa eficiência do uso de fertilizantes minerais nos solos tropicais brasileiros tem motivado pesquisas voltadas ao desenvolvimento de tecnologias que reduzam perdas e aumentem a disponibilidade de nutrientes. Entre as alternativas, os fertilizantes de liberação lenta se destacam por possibilitarem um fornecimento gradual de nutrientes, em sincronia com a demanda das plantas, diminuindo impactos ambientais e custos de produção. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar fertilizantes de liberação lenta à base de NPK encapsulados em alginato de sódio, associado a diferentes aditivos orgânicos (substância húmica íntegra, ácido húmico e biochar). Foram testadas diferentes concentrações de alginato e de cloreto de cálcio, definindo-se como formulação ideal 1,68% de alginato e 1,2% de $CaCl_2$. As cápsulas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além de submetidas a ensaios de liberação em meio aquoso, com monitoramento do pH e da condutividade elétrica. Os resultados indicaram que os aditivos orgânicos promoveram maior estabilidade estrutural e modulação da liberação dos nutrientes, reduzindo o pico inicial de solubilização observado no tratamento controle. Entre os aditivos, o biochar apresentou maior efeito retardador da liberação, enquanto o ácido húmico e a substância húmica íntegra contribuíram para interações químicas que favoreceram a liberação gradual. Conclui-se que a associação de polímeros naturais com compostos orgânicos é uma estratégia promissora para a formulação de fertilizantes de liberação lenta adaptados às condições dos solos tropicais brasileiros.

Palavras-chave: Ácido húmico; Alginato de sódio; Biochar; Substância húmica íntegra; Sustentabilidade agrícola.

ABSTRACT

CARDOSO, Eduarda de Almeida. **Encapsulation of NPK in Sodium Alginate with Humic Additives and Biochar as a Base Technology for Slow-Release Fertilizers.** 2025. 84p. Dissertation (Master's in Plant Health and Applied Biotechnology). Institute of Biological and Health Sciences, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2025.

The low efficiency of mineral fertilizers in tropical soils has motivated the development of technologies aimed at reducing nutrient losses and improving nutrient availability. Among these alternatives, slow-release fertilizers stand out for providing nutrients gradually, in synchrony with plant demand, while reducing environmental impacts and production costs. This study aimed to develop and evaluate slow-release NPK fertilizers encapsulated in sodium alginate, combined with different organic additives (humic substance, humic acid, and biochar). Different concentrations of sodium alginate and calcium chloride were tested, and the ideal formulation was defined as 1,68% alginate and 1,2% $CaCl_2$. The obtained capsules were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and subjected to release tests in aqueous medium, with monitoring of pH and electrical conductivity. The results indicated that the addition of organic additives improved structural stability and modulated nutrient release, reducing the initial peak observed in the control treatment. Among the additives, biochar showed the greatest effect in slowing nutrient release, while humic acid and humic substance promoted chemical interactions that favored gradual nutrient availability. It can be concluded that the combination of natural polymers with organic compounds is a promising strategy for the formulation of slow-release fertilizers adapted to tropical soil conditions.

Keywords: Agricultural sustainability; Biochar; Humic acid; Sodium alginate;Whole humic substance.

Figuras

Figura 3: Etapas da extração de AH em sequência apresentados nas letras A, B, C, D, E, F, G, H e I. FONTE: Autora 14
Figura 1: Determinação dos diâmetros das esferas com auxílio da régua 15
Figura 2: Procedimento para a obtenção da concentração ideal de cloreto de cálcio 15
Figura 4: Os tratamentos e as imagens referentes ao processo de molho, bem como seu tamanho assim que retirados ainda molhados e depois de secos, descritos nas letras A,B,C,D,E,F,G,H,I,J e K. FONTE: Autora 18
Figura 5:As esferas e seus respectivos formatos e tamanhos mediante o tratamento com 15% de AH, SHI E Biochar e NPK fixado com os mesmos valores para cada tratamento. Podendo avaliar a diferença de tamanho e coloração na sequência A, B, C, D e E. FONTE: Autora 21
Figura 6: Imagens referentes à montagem do experimento de liberação dos fertilizantes em água destilada A) Tratamento 1: SHIá 15% + NPK em 50 mL de água destilada; B) T1 visto de outro ângulo c)Tratamento 2: Biochar à 15% + NPK; C) visto por outro ângulo; D) Tratamento 3: AH à 15% + NPK; E) visto por outro ângulo; F) Tratamento 4: apenas NPK; G) visto por outro ângulo e I) Todos os tratamentos acomodados em bandeja plástica para dar início aos 30 dias do experimento.FONTE: Autora 24
Figura 7: Imagens referentes aos 30 dias do experimento de liberação dos fertilizantes em água destilada A) Tratamento 1: SHI á 15% + NPK em 50 mL de água destilada; B) T1 visto de outro ângulo C)Tratamento 2: Biochar à 15% + NPK; D) visto por outro ângulo; E) Tratamento 3: AH à 15% + NPK; F) visto por outro ângulo; G) Tratamento 4: apenas NPK; H) visto por outro ângulo.FONTE: Autora 24
Figura 8: Teste da dose de alginato de sódio no diâmetro das esferas 26
Figura 18: Gráfico de % N na solução de cloreto de cálcio em função do tempo. 47

Tabelas

Tabela 1: Concentrações de alginato utilizadas para a mesma concentração de cloreto de cálcio 14
Tabela 2: Concentração de alginato foi fixada em 1,68% e variou apenas a de cloreto de cálcio 16
Tabela 3: Concentrações de NPK + Alginato de sódio + SHI, onde SHI-0 = apenas NPK; SHI-5 = 5% de SHI; SHI-10 = 10% de SHI; SHI-15 = 15% de SHI; SHI-10 = 10% de SHI; SHI-25 = 25% de SHI 16
Tabela 4:Tratamentos e os tempos de molho de cada, sendo o T6 a mesma formulação do controle, porém com retirada imediata 19
Tabela 5:Concentrações de NPK + Alginato de sódio + SHI, onde C=controle; T1=tratamento 1; T2=tratamento 2; T3=tratamento 3; T4=tratamento 4 e T5=tratamento 5 19
Tabela 6: Horários das coletas e a quantidade retirada da solução de cloreto de cálcio onde as esferas permaneceram de molho 20
Tabela 7: Quantidades de cada elemento adicionado para a nova formulação em 100 mL 20
Tabela 8: Quantidades de cada elemento adicionado em g para 100 mL de solução em água destilada 21
Tabela 9:Teores de NPK presentes em cada tratamento 34

Tabela 10: Teores de NPK das esferas dos tratamentos analisados 41
Tabela 11: Percentuais médios de N, P e K nos tratamentos 49
Tabela 12: Teores médios de NPK nas esferas após análises 54
Tabela 13: Média do pH e da Condutividade Elétrica (CE) dos tratamentos e do controle após 30 dias do experimento. 63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 2
2.1 Objetivo geral 2
Objetivos específicos 2
3. REVISÃO DE LITERATURA 3
3.1 Fertilidade do Solo e a Necessidade de Fertilizantes em Solos Tropicais Brasileiros 3
3.2 Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada 3
3.3 Fertilizantes Formulados com Alginato de Sódio como Matriz Encapsulante 5
3.4 Testes de Liberação e Avaliação das Formulações 6
3.5 Biochar, Ácido Húmico e Substância Húmica Íntegra: Relevância e Aplicações em Fertilizantes de Liberação Lenta 7
3.5.1 Biochar 8
3.5.2 Ácido Húmico 8
3.5.3 Substância Húmica Íntegra (SHI) 9
3.6 Importância da Caracterização por FTIR em Fertilizantes de Liberação Lenta 10
3.7 Benefícios e Perspectivas para o Uso de Fertilizantes de Liberação Lenta no Brasil 11
4. MATERIAL E MÉTODOS 13
4.1 Obtenção dos materiais constituintes dos fertilizantes encapsulados 13
4.1.1 Extrações da Substância Húmica na Íntegra (SHI) e Acido Húmico (AH) 13
4.2 Determinações das concentrações de alginato de sódio 14
4.3 Determinações das concentrações de cloreto de cálcio 15
4.4 Análises estatísticas das melhores doses entre alginato de sódio e cloreto de cálcio 16
4.5 Teste da concentração de SHI 16
4.6 Avaliação da concentração de cloreto de cálcio com relação ao tempo de submersão 19
4.7 Análises da perda de nutrientes para a solução de cloreto de cálcio 19
4.8 Teste de formulação e liberação de nutrientes para solução 20
4.9 Formulações finais com AH, Biochar e SHI 21
4.11 Caracterização espectrométrica das esferas 22
4.12 Teste de liberação lenta dos fertilizantes em água 22
4.13 Análise do pH e CE 25
4.14 Análise estatística 25

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 26
5.1 Teste e caracterização do encapsulamento com doses variadas de alginato 26
5.1.1 Determinação da dose de alginato de sódio e cloreto de cálcio para o encapsulamento em função do diâmetro das esferas 26
5.1.2 Avaliação das características morfológicas das esferas em cada dose de alginato de sódio por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 26
5.2 Teste e caracterização do encapsulamento com doses variadas de cloreto de cálcio 30
5.2.1 Determinação da dose de cloreto de cálcio para o encapsulamento em função do diâmetro das esferas 30
5.2.2 Avaliação das características morfológicas das esferas em cada dose de cloreto de cálcio por microscopia eletrônica de varredura (MEV) 31
5.3 Primeiro experimento de formulação dos fertilizantes encapsulados: Determinação da dose de SHI 34
5.3.1 Determinação dos teores de NPK nas esferas 34
5.3.3 Avaliação das características morfológicas das esferas com concentrações diferentes de SHI por EDS 38
5.4 Avaliação da influência do tempo de submersão das esferas em cloreto de cálcio em conjunto com a concentração de SHI 40
5.4.1 Teores de NPK nas esferas nos diferentes tempos de submersão 40
5.4.2 Análises do tempo de submersão nas características morfológicas das esferas 42
5.4.3 Avaliação das concentrações elementares das esferas por EDS 45
5.5 Testes da liberação dos nutrientes para a solução de cloreto de cálcio 47
5.6 Terceira formulação e testes da liberação em solução de cloreto de cálcio e molho com sulfato de cálcio. 48
5.6.1 Dados de NPK avaliados 48
5.5.1 Dados MEV 50
5.7 Formulações finais dos fertilizantes encapsulados com SHI, biochar e AH 53
5.7.1 Avaliação dos teores de NPK nas esferas 53
5.7.2 Determinação das características morfológicas das esferas por MEV 55
5.7.3 Determinação da composição elementar por EDS 56
5.8 Experimento de liberação lenta dos fertilizantes em água 60
5.8.1 Análise do pH e da condutividade elétrica 62
5.8.2 Análise da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos fertilizantes 63
6. CONCLUSÕES 66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

1. INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira enfrenta o desafio de manter elevada produtividade em solos tropicais que, em sua maioria, apresentam baixa fertilidade natural, acidez elevada e baixa capacidade de troca de cátions. Para superar essas limitações, há forte dependência do uso de fertilizantes minerais, especialmente os formulados à base de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), conhecidos como NPK. No entanto, a eficiência do uso desses nutrientes nos solos tropicais é considerada baixa, uma vez que parte significativa é perdida por processos como lixiviação, volatilização e fixação química, o que aumenta os custos de produção e potencializa impactos ambientais negativos, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (SILVA, 2024).

Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias que aumentem a eficiência do uso de fertilizantes torna-se essencial. Entre as alternativas disponíveis, os fertilizantes de liberação lenta ou controlada vêm recebendo destaque, pois permitem disponibilizar os nutrientes de maneira gradual e mais sincronizada com as demandas fisiológicas das plantas. Essa característica possibilita reduzir perdas, melhorar a absorção de nutrientes e diminuir a frequência de adubações, resultando em maior sustentabilidade econômica e ambiental dos sistemas agrícolas (Trenkel, 2010; Vejan et al., 2021).

O encapsulamento de fertilizantes em matrizes poliméricas de origem natural surge como uma estratégia promissora nesse cenário. Entre os polímeros utilizados, o alginato de sódio, obtido a partir de algas marinhas pardas, destaca-se pela capacidade de formar géis estáveis quando reticulado com íons cálcio (Ca^{2+}). Essa propriedade permite a obtenção de cápsulas biodegradáveis que podem atuar como barreiras físicas e químicas, modulando a liberação dos nutrientes. Além disso, o alginato é um material atóxico, renovável e de baixo custo, características que favorecem sua aplicação em sistemas agrícolas (Liu et al., 2023).

Associado ao alginato, o uso de aditivos orgânicos como substâncias húmicas, ácidos húmicos e biochar pode potencializar os efeitos das cápsulas, ampliando sua capacidade de retenção e liberação gradual dos nutrientes. As substâncias húmicas e os ácidos húmicos possuem alta reatividade química e podem formar complexos com nutrientes essenciais, enquanto o biochar, devido à sua elevada porosidade e área superficial, favorece a adsorção e a retenção de íons. A integração desses componentes tem sido explorada em pesquisas recentes, mostrando potencial para aperfeiçoar o desempenho agronômico de fertilizantes de liberação lenta em diferentes condições edafoclimáticas (Lawrencia et al., 2021).

Diante do exposto, este trabalho partiu da hipótese de que o encapsulamento de NPK em alginato de sódio, associado a diferentes aditivos orgânicos, seria capaz de reduzir a velocidade de liberação dos nutrientes, proporcionando maior estabilidade das formulações e eficiência de uso em solos tropicais. Assim, o objetivo geral foi desenvolver e avaliar fertilizantes de liberação lenta à base de NPK encapsulados em alginato de sódio, testando a influência da adição de substância húmica íntegra, ácido húmico e biochar sobre a dinâmica de liberação dos nutrientes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e avaliar formulações de fertilizantes de liberação lenta à base de NPK encapsulados em alginato de sódio, associados a diferentes aditivos orgânicos (substância húmica íntegra, ácido húmico e biochar), visando aumentar a eficiência de uso dos nutrientes em condições de solos tropicais.

Objetivos específicos

1. Definir as concentrações ideais de alginato de sódio e cloreto de cálcio para a formação das cápsulas.
2. Formular e caracterizar fertilizantes encapsulados de NPK com e sem aditivos orgânicos.
3. Avaliar a morfologia e a composição estrutural das cápsulas por meio de técnicas de caracterização físico-química.
4. Realizar ensaios de liberação em meio aquoso, monitorando a dinâmica de nitrogênio, fósforo e potássio, bem como parâmetros físico-químicos da solução (pH e condutividade elétrica).
5. Comparar estatisticamente os tratamentos para verificar o efeito da adição dos diferentes aditivos orgânicos na liberação dos nutrientes.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fertilidade do Solo e a Necessidade de Fertilizantes em Solos Tropicais Brasileiros

Os Latossolos, que cobrem cerca de 31% da superfície terrestre brasileira, são solos profundamente intemperizados, caracterizados por alta acidez, baixa fertilidade natural e capacidade de troca catiônica reduzida. Essa combinação restringe severamente a disponibilidade de macronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), tornando os solos inadequados para agricultura sem correções químicas e fertilização eficaz (SANTOS et al., 2018).

Estudos em solos amazônicos sob manejo prolongado demonstram que sem adubação e calagem adequadas, a produtividade de milho pode cair para apenas 0,2 t ha^{-1} ao ano, após oito anos de cultivo contínuo. Em contrapartida, com aplicação balanceada de fertilizantes e correção de acidez, foi possível manter produtividade de aproximadamente 4,1 t ha^{-1} ano^{-1} nesse mesmo período, o que reforça a urgência da reposição mineral em solos tropicais (Cravo &Smyth, 1995).

Dados de solos do Cerrado cultivados por uma década em plantio direto revelam que os teores de fósforo disponíveis variam entre 1 e 6 mg kg^{-1} e de potássio trocável entre 0,28 e 1,10 cmolc kg^{-1}, com matéria orgânica persistindo em níveis críticos de 16 a 28 g kg^{-1} (Fontana et al., 2006). Esses valores são inferiores aos níveis requeridos por culturas intensivas, evidenciando a necessidade de fertilização contínua e manejo sistemático da fertilidade.

Em avaliação de Cambissolos e Nitossolos, Corrêa et al. (2022) verificaram que fertilizantes minerais e organominerais, especialmente na forma fluida, aumentaram significativamente os teores residuais de N, P e K e prolongaram os efeitos agronômicos, sugerindo que tecnologias avançadas otimizam a disponibilidade de nutrientes em perfis mais profundos, favorecendo sistemas perenes e de rotação de culturas.

Relatórios técnicos do IPNI Brasil e do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) indicam que cerca de 88% das amostras apresentam fertilidade de fósforo entre “muito baixa” e “média” e 81% para potássio; além disso, aproximadamente 30% dos solos analisados têm pH extremamente ácido, com resposta significativamente positiva à aplicação de calcário antes da adubação mineral (RAIJ, 2011).Resende et al. (2012), da Embrapa Milho e Sorgo, destacam que o manejo da adubação NPK em solos tropicais exige consideração da resposta econômica e agronômica das culturas, demandando correção de acidez por calagem ou gessagem em camadas profundas para viabilizar alta eficiência do uso dos fertilizantes.

Diante desse cenário, o manejo integrado da fertilidade, com análise de solo, correção de acidez, adubação balanceada e manejo orgânico é imprescindível para garantir produtividade sustentável, reduzir perdas por lixiviação e preservar a qualidade ambiental. A correção do pH favorece a CTC, reduz a toxicidade do alumínio e melhora a estrutura do solo, elevando a eficiência da fertilização (RAIJ, 2011).Em síntese, os solos tropicais brasileiros apresentam limitações naturais severas que exigem fertilização estratégica e manejo integrado. Para garantir sistemas agrícolas modernos, produtivos e economicamente viáveis, é essencial adotar práticas baseadas em evidência, como adubação equilibrada em solo corrigido e uso de fertilizantes inteligentes adaptados às características locais.

3.2 Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada

Segundo Trenkel (2010), fertilizantes de liberação lenta (FLL) e fertilizantes de liberação controlada (FLC) consistem em produtos formulados com revestimentos ou processos químicos que permitem disponibilizar nutrientes às plantas de forma gradual, acompanhando as necessidades fisiológicas das culturas ao longo do tempo. Essa liberação sincronizada é

especialmente importante em ambientes tropicais, como os solos brasileiros, onde altas taxas de precipitação favorecem perdas por lixiviação e volatilização, resultando em baixa eficiência do uso dos fertilizantes convencionais. Conforme destacou Chen et al. (2018), os FLL são capazes de melhorar a eficiência do uso de nutrientes (EUN) em até 50%, reduzindo significativamente o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

De acordo com Shaviv (2005), a diferença técnica entre fertilizantes de liberação lenta e controlada está no mecanismo de disponibilização dos nutrientes: nos FLL, a liberação ocorre por processos naturais como degradação química ou microbiológica, enquanto nos FLC a liberação é determinada principalmente pela difusão controlada através de membranas poliméricas semipermeáveis, que podem ser programadas para liberação em prazos que variam de semanas a meses. Essa tecnologia permite maior previsibilidade e adaptação às necessidades das plantas em diferentes estágios fenológicos, representando um avanço significativo em comparação aos fertilizantes solúveis de aplicação imediata.

Estudos de campo realizados por Alves et al. (2023) demonstraram que o uso de fertilizantes de liberação lenta em cultivos de milho proporcionou aumento de até 20% na produtividade em relação a tratamentos com ureia convencional, além de redução no número de aplicações, o que implicou economia de tempo e custos operacionais. Em solos tropicais ácidos, como latossolos, a eficiência do fósforo aplicado em fertilizantes FLL também fo i superior, graças à menor fixação do elemento nas frações mineralógicas do solo. Isso confirma as observações de Novais et al. (2007), que relatam que em solos de baixa capacidade de troca catiônica, a liberação gradual do fósforo é crucial para sua absorção eficiente pelas plantas.

Além dos benefícios agronômicos, fertilizantes de liberação controlada apresentam menor potencial de poluição ambiental. Segundo estudo de Timilsena et al. (2015), os FLC reduziram em até 80% as perdas de nitrogênio por lixiviação em solos sob alta pluviosidade. Isso ocorre porque os revestimentos atuam como barreira física, impedindo a dissolução imediata dos nutrientes, o que é particularmente útil em regiões com chuvas intensas, onde fertilizantes convencionais são facilmente arrastados para o lençol freático.

No Brasil, o interesse pelo uso de fertilizantes de liberação lenta e controlada tem crescido, em parte devido aos impactos econômicos e ambientais do manejo tradicional, e também pelas iniciativas governamentais para incentivo ao uso de tecnologias mais sustentáveis. De acordo com o Plano Nacional de Fertilizantes (BRASIL, 2022), a adoção de tecnologias de eficiência aumentada, como os FLL/FLC, é uma das principais estratégias para reduzir a dependência externa e melhorar a produtividade agrícola de forma sustentável. Esse plano prevê o estímulo à pesquisa e desenvolvimento de fertilizantes inteligentes como alternativa viável para aumentar a EUN, principalmente em solos com baixa fertilidade natural.

Os principais materiais utilizados para a formulação dos fertilizantes de liberação controlada incluem polímeros biodegradáveis, resinas naturais, enxertos de polissacarídeos como alginato de sódio, lignina modificada, amidos e óleos vegetais. Segundo Lawrencia et al. (2021), o uso desses materiais é fundamental para garantir que os revestimentos não gerem resíduos tóxicos no solo ou acúmulo de microplásticos, além de permitir personalização dos perfis de liberação de nutrientes de acordo com as exigências específicas das culturas.

Em termos fisiológicos, fertilizantes de liberação gradual contribuem para maior uniformidade de crescimento, melhor formação radicular e redução de sintomas de deficiência ou toxicidade de nutrientes causados por liberação imediata em grandes quantidades. Conforme Wang et al. (2024), isso se traduz em maior estabilidade do índice de área foliar, melhor aproveitamento da radiação solar e maior resistência a estresses abióticos, como períodos de seca moderada, em função do maior desenvolvimento do sistema radicular.

Do ponto de vista econômico, embora o custo inicial dos fertilizantes de liberação controlada seja superior aos fertilizantes convencionais, estudos demonstram que essa diferença é compensada por uma redução nas aplicações e, consequentemente, na necessidade de

replantio devido à mortalidade de mudas por deficiências nutricionais, além de melhorias na produtividade e menores custos operacionais (RUBEL; WEI, 2025). Essa análise se torna ainda mais favorável em culturas de ciclo longo, dado que maiores volumes podem ser produzidos com viabilidade econômica a partir de escalas industriais adequadas (JALPA et al., 2025).

No contexto ambiental, o uso de fertilizantes de liberação lenta é apontado por Trenkel (2010) como estratégia essencial para minimizar impactos como eutrofização e emissões de gases de efeito estufa. Em culturas de alta demanda por nitrogênio, como milho e cana-de-açúcar, os FLL e FLC podem ser decisivos para reduzir as emissões de N_2O, um dos principais gases responsáveis pelo aquecimento global e destruição da camada de ozônio.

Em síntese, fertilizantes de liberação lenta e controlada representam um grande avanço para a agricultura moderna, pois conciliam alta eficiência agronômica com redução do impacto ambiental. Seu uso favorece a sustentabilidade de sistemas agrícolas tropicais, contribuindo para maior produtividade, economia de recursos e mitigação de danos ambientais. Essas características justificam o crescente interesse por sua adoção em programas de manejo sustentável em diversas regiões do Brasil e do mundo.

3.3 Fertilizantes Formulados com Alginato de Sódio como Matriz Encapsulante

A utilização do alginato de sódio reticulado com cloreto de cálcio é uma das estratégias mais robustas para obtenção de fertilizantes de liberação lenta, conforme descrito por Liu et al. (2023). Esse método, amplamente testado, produz esferas compactas e homogêneas que regulam a entrada de água e retardam a dissolução dos macronutrientes, contribuindo para menor lixiviação e volatilização e maior eficiência agronômica. No estudo deste autor, os grânulos produzidos com alginato demonstraram capacidade de absorção de água superior a 400 g/g e liberação gradual de nitrogênio por até 30 dias, corroborando que doses reduzidas de uréia podem manter a eficácia agronômica com menor impacto ambiental. Esse tipo de fórmula é essencial em sistemas agrícolas tropicais sujeitos a alta pluviosidade e lixiviação.

Bomfim (2024) comparou alginato de sódio, etilcelulose e acetato de celulose como matrizes encapsulantes de uréia, concluindo que o alginato produziu cápsulas mais estáveis e com liberação mais lenta, mantendo uniformidade na produção. A adição de argila esmectita ao alginato reduziu ainda mais a taxa de liberação de N, evidenciando sinergia entre polímeros naturais e aditivos inorgânicos na modulação da difusão.

Em trabalho conduzido por Sunardi et al. (2021), hidrogéis de alginato-celulose-kaolin reticularizados com 2% de $CaCl_2$ exibiram eficiência de encapsulação de uréia entre 37,3% e 45,1%, com liberação controlada em meio aquoso. Esse desempenho mostra resultados comparáveis aos fertilizantes de liberação lenta convencionais, ainda que sob formulações alternativas.

Estudos recentes demonstram que microcápsulas baseadas em alginato de sódio são eficazes para encapsular nutrientes, promovendo liberação gradual e controlada, o que é especialmente útil para culturas de ciclo curto. Por exemplo, a pesquisa de Li et al. (2021) evidenciou que microcápsulas de alginato contendo fertilizantes nitrogenados apresentaram excelente retenção de nutrientes e liberação sustentada, favorecendo o desenvolvimento inicial de hortaliças como alface. Além disso, o uso combinado de alginato com carragena κ mostrou melhorias significativas na capacidade de retenção hídrica e na resistência mecânica das partículas, contribuindo para a liberação prolongada de nutrientes e mitigação da compactação do solo (Gao et al., 2023). Essas características reforçam a aplicabilidade prática do microencapsulamento em sistemas agrícolas modernos, especialmente para hortaliças.

Hidrogéis biopoliméricos à base de lignina e alginato têm sido destacados por sua biodegradabilidade e capacidade de liberar nutrientes como nitrogênio e fósforo de forma

sustentada, alinhando-se às exigências ambientais de sistemas agrícolas mais sustentáveis (ZHANG et al., 2021). Além disso, revisões recentes indicam que fertilizantes encapsulados em matrizes de alginato podem reduzir significativamente a lixiviação de nitrogênio e fósforo, chegando a diminuições de até 60-70% para nitrogênio e 80-90% para fósforo em comparação com fertilizantes solúveis tradicionais, prolongando a disponibilidade dos nutrientes no solo e melhorando sua eficiência agronômica (PEREIRA; SILVA, 2022). Dessa forma, o alginato configura-se como uma tecnologia natural e eficaz para a encapsulação e liberação controlada de fertilizantes NPK.

Os métodos mais utilizados para produção de fertilizantes encapsulados, como coacervação, extrusão, emulsão e spray drying, têm foco na extrusão em banho de $CaCl_2$, técnica que garante uniformidade na porosidade e tamanho das esferas (Arrieta et al., 2025). A caracterização por FTIR, XRD e MEV/SEM mostra que variações na concentração de alginato, força iônica (Ca^{2+}) e tempo de secagem influenciam diretamente a estrutura amorfa e a interação com íons metálicos, condicionando o perfil de liberação dos macronutrientes (Sunardi et al., 2021).Em síntese, o alginato de sódio se destaca como matriz encapsulante eficiente para fertilizantes de liberação lenta, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, facilidade de processamento e eficácia na retenção e liberação controlada de nutrientes, com validação técnica em diferentes estudos acadêmicos.

3.4 Testes de Liberação e Avaliação das Formulações

Os métodos para avaliar a liberação de nitrogênio em fertilizantes de liberação controlada (CRF – Controlled-Release Fertilizers) podem ser realizados tanto em laboratório quanto em campo, sendo fundamental que os perfis de liberação estejam sincronizados com o ciclo das culturas. Ozores-Hampton e Carson (2012) destacam a importância dessa abordagem, afirmando que técnicas aceleradas em laboratório devem ser complementadas por testes em condições reais para validar os mecanismos de liberação.

O método conhecido como “pouch” consiste em incubar grânulos revestidos dentro de bolsas de malha enterradas no solo; periodicamente, as bolsas são coletadas e o nitrogênio remanescente é quantificado, permitindo traçar curvas de liberação comparáveis às condições reais do campo. Esse procedimento oferece dados validados sobre a residualidade dos nutrientes, refletindo o efeito da microbiota e da umidade do solo. Já o método “pot in pot” envolve o uso de vasos contendo fertilizante encapsulado enterrados em sistemas de cultivo, nos quais as águas percoladas são coletadas em tempos definidos e analisadas para determinar a concentração de nutrientes dissolvidos, aproximando-se da disponibilidade real para as plantas. Essa abordagem considera os mecanismos naturais de mineralização e lixiviação no solo, proporcionando uma avaliação abrangente da liberação e disponibilidade dos nutrientes (WILSON et al., 2009).

Em ambiente laboratorial, os testes de incubação controlada por temperatura (TCIMs) promovem a aceleração dos processos de liberação, mantendo amostras sob condições específicas de temperatura e umidade. Ozores-Hampton e Carson (2012) apontam que esses testes são recomendados na fase inicial de desenvolvimento de formulações para predizer seu comportamento sob condições reais com maior rapidez. Fatores como espessura do revestimento, uniformidade, tamanho do grânulo, pH, força iônica e temperatura impactam significativamente a taxa de liberação de nutrientes encapsulados. Li et al. (2014), demonstram que revestimentos mais espessos prolongam o tempo de liberação, enquanto temperaturas elevadas aceleram difusividade e liberação estrutural.

Estudos indicam que a espessura do revestimento aplicado em fertilizantes de liberação controlada é um fator crucial para determinar a taxa de liberação dos nutrientes. Singh et al.

(2018) demonstraram que revestimentos com maior espessura retardam significativamente a liberação de nitrogênio, proporcionando uma liberação prolongada que pode ser ajustada conforme o ciclo da cultura. Similarmente, Li et al. (2020) evidenciaram que o controle da composição e da espessura dos polímeros empregados em revestimentos influencia diretamente o desempenho do fertilizante, resultando em melhor sincronização da liberação de nutrientes com as necessidades fisiológicas do arroz, favorecendo o crescimento e a produtividade.

A volatilização de amônia (NH_3) proveniente da aplicação de fertilizantes nitrogenados representa uma das principais vias de perda de nitrogênio, comprometendo a eficiência fertilizante e causando impactos ambientais. Estudos indicam que fertilizantes revestidos com polímeros ou enxofre podem reduzir essas perdas em até 70-80% quando comparados à ureia convencional, contribuindo para maior eficiência do uso do nitrogênio (ZHANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Por outro lado, a condutividade elétrica (CE) dos lixiviados é frequentemente utilizada como indicador indireto da liberação de nutrientes em experimentos com fertilizantes de liberação controlada. Contudo, embora a CE ofereça uma medição rápida e prática, ela pode apresentar limitações, como a superestimação ou subestimação dos níveis reais de nutrientes, principalmente nas fases iniciais da liberação, exigindo interpretação cuidadosa dos resultados para avaliação precisa da disponibilidade nutricional (GUELFI et al., 2018).

A avaliação da liberação de fertilizantes de liberação lenta e controlada (FLL/FLC) envolve métodos que combinam análises laboratoriais aceleradas e ensaios em condições reais. Métodos acelerados, como testes em água quente, são usados para comparar rapidamente diferentes formulações, permitindo a análise inicial do perfil de liberação de nutrientes (Jing et al., 2019). Para validar a eficácia sob condições de campo, experimentos in situ que simulam a aplicação real dos fertilizantes são necessários, contemplando a influência da microbiota do solo, variações climáticas e características do solo, o que pode ser realizado através de métodos como os testes em vasos enterrados ou ensaios de lixiviação (Ke et al., 2017). A combinação dessas metodologias é essencial para garantir o desempenho agronômico e ambiental das formulações, especialmente em sistemas agrícolas tropicais onde as condições de solo e clima são mais desafiadoras.

Na prática, os testes acelerados são ideais para comparar formulações preliminares, enquanto os métodos como pouch e pot-in-pot são fundamentais para validar a liberação em condições reais, incorporando fatores como microbiota, clima e solo. A conjunção dessas metodologias fornece uma visão abrangente da eficiência nutricional e ambiental das formulações de fertilizantes de liberação lenta, sendo essencial para o desenvolvimento de produtos confiáveis para sistemas agrícolas tropicais.

3.5 Biochar, Ácido Húmico e Substância Húmica Íntegra: Relevância e Aplicações em Fertilizantes de Liberação Lenta

A incorporação de biochar, ácido húmico (AH) e substância húmica íntegra (SHI) em fertilizantes de liberação lenta é uma abordagem promissora para maximizar a eficiência no uso de nutrientes e promover a sustentabilidade dos sistemas agrícolas, especialmente em solos tropicais. Esses componentes atuam de forma complementar, melhorando propriedades físico-químicas do solo, reduzindo perdas de nutrientes por lixiviação e aumentando a biodisponibilidade dos elementos essenciais às plantas (Wang et al., 2022).

Em regiões de clima tropical, onde predominam solos com baixa fertilidade natural, acidez acentuada e limitada capacidade de retenção de nutrientes, como os Latossolos e Cambissolos, a adoção dessas substâncias torna-se ainda mais relevante. Amoakwah et a. (2023) demonstraram que a combinação entre SHI e biochar aumentou significativamente a

retenção de água e a estabilidade estrutural do solo, resultando em melhorias substanciais na produtividade agrícola em ambientes degradados.

Esses materiais também contribuem para o sequestro de carbono no solo e mitigação das mudanças climáticas, além de promoverem a recuperação de áreas degradadas e a valorização de resíduos orgânicos e agroindustriais. Segundo Wang et al. (2020), o AH e a SHI são derivados de processos naturais de decomposição da matéria orgânica e oferecem diversidade funcional na complexação de cátions e melhoria da biogeoquímica do solo.

A sinergia entre esses compostos em fertilizantes encapsulados é amplamente documentada na literatura. Estudos de Rahim et al. (2023) apontaram que fertilizantes com biochar e SHI resultaram em maior produção de biomassa e maior eficiência de uso do NPK, sobretudo em hortaliças e culturas de ciclo curto. Tais formulações também mostraram melhor performance sob condições de déficit hídrico.

Além disso, o uso combinado dessas substâncias promoveu maior diversidade e atividade microbiana no solo, beneficiando a mineralização e ciclagem de nutrientes, o que é fundamental para manter a resiliência e a produtividade do solo ao longo do tempo, especialmente em sistemas de agricultura regenerativa. Por fim, os fertilizantes formulados com essas matrizes naturais alinham-se aos princípios da economia circular, pois valorizam resíduos vegetais, utilizam subprodutos orgânicos e reduzem a dependência de insumos químicos sintéticos, fortalecendo assim a sustentabilidade agro ambiental e a segurança alimentar em regiões tropicais vulneráveis (Chen et al., 2022).

3.5.1 Biochar

O biochar, produto da pirólise de biomassa em ambientes com baixa disponibilidade de oxigênio, é rico em carbono estável e possui características como alta porosidade, superfície específica elevada e presença de grupos funcionais que facilitam a retenção de nutrientes (Li et al., 2023). Essas propriedades o tornam um excelente componente para formulações de fertilizantes de liberação lenta.

O uso de biochar em solos tropicais melhora a capacidade de troca catiônica (CTC), aumentando a eficiência da fertilização com NPK, e quando enriquecido com nutrientes durante sua produção, atua como uma matriz controladora de liberação, permitindo que os nutrientes sejam disponibilizados por períodos mais longos e conforme a demanda da planta. Pesquisas de Jiang et al. (2023) demonstraram que a aplicação de biochar em Latossolos promove melhorias físicas e químicas do solo, como o aumento da estabilidade dos agregados e da retenção de umidade, efeitos especialmente importantes em regiões sujeitas à seca ou a práticas agrícolas intensivas.

Foram observados ganhos significativos em produtividade e eficiência no uso de nutrientes, além da redução da frequência de adubação, devido à atuação do biochar tanto como agente de retenção quanto como promotor da microbiota benéfica, contribuindo para um ambiente rizosférico mais estável. Além dos efeitos agronômicos, o biochar possui valor ambiental considerável, pois sua utilização em solos agrícolas constitui uma estratégia eficaz de sequestro de carbono, podendo permanecer estável no solo por centenas de anos e, assim, contribuir para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa. Por fim, Li et al. (2023) relatam que biochars funcionalizados com fósforo e magnésio, obtidos por co-pirólise com fontes minerais, apresentaram taxas de liberação controladas superiores às dos fertilizantes convencionais, proporcionando maior rendimento e economia a longo prazo.

3.5.2 Ácido Húmico

O ácido húmico (AH), componente solúvel em meio alcalino da matéria orgânica húmica, possui elevada capacidade de complexação com cátions metálicos e formação de estruturas coloidais que influenciam diretamente na retenção de nutrientes (Batt, 2022). Sua incorporação em fertilizantes slow-release oferece vantagens na estabilidade e disponibilidade gradual dos elementos essenciais.

Destaca-se que o ácido húmico (AH) aumenta significativamente a capacidade de troca catiônica do solo e reduz as perdas de nitrogênio por volatilização e lixiviação; quando aplicado juntamente com fertilizantes nitrogenados, o AH melhora a assimilação de amônio e nitrato pelas plantas, além de favorecer a absorção de micronutrientes como ferro e zinco. Estudos laboratoriais indicam que o AH promove o desenvolvimento do sistema radicular, estimula a expressão de genes relacionados à absorção de nutrientes e reduz as emissões de óxidos de nitrogênio, ação fisiológica especialmente relevante em sistemas tropicais, onde a eficiência no uso de nutrientes é fundamental para o sucesso produtivo (Guo et al., 2022).

Formulações contendo ácido húmico (AH) e biochar demonstraram promover maior acúmulo de biomassa em hortaliças, além de aumentarem a atividade microbiana e a porosidade do solo; esses efeitos combinados resultam em solos mais férteis e resistentes à degradação. A longo prazo, o AH atua como precursor de matéria orgânica estável, contribuindo para o aumento da matéria orgânica total do solo e a melhoria de sua estrutura física, conferindo maior resiliência ao solo frente a estresses abióticos e mantendo a fertilidade em sistemas contínuos de cultivo (Batt, 2022).

Finalmente, Guo et al. (2022) reforçam que o uso sistemático de AH em fertilizantes agrícolas não só melhora o desempenho agronômico imediato, mas também atua como estratégia de manejo conservacionista, reduzindo impactos ambientais negativos da fertilização intensiva.

3.5.3 Substância Húmica Íntegra (SHI)

A substância húmica íntegra (SHI) destaca-se por preservar toda a complexidade da matéria húmica natural sem fracionamento químico, permitindo a atuação sinérgica das frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina, o que resulta em benefícios amplos para o solo e para as plantas. Pratiwi et al. (2024) apontam que a aplicação de SHI em solos tropicais elevou a estabilidade dos agregados, aumentou o conteúdo de carbono orgânico e ampliou a retenção de água, efeitos essenciais para a manutenção da produtividade agrícola em áreas com altos índices de erosão e degradação.

Ngui et al. (2024) observaram que a combinação de substância húmica íntegra (SHI) com biochar intensificou a nodulação em leguminosas e melhorou a absorção de nitrogênio em sistemas orgânicos. Essa interação simbiótica entre SHI e microbiota favorece a ciclagem de nutrientes e reduz a necessidade de fertilizantes sintéticos. Além disso, a presença de grupos funcionais complexantes na SHI permite mobilizar elementos como fósforo e micronutrientes, evitando sua precipitação e otimizando sua disponibilidade para as plantas. Essa característica é particularmente útil em solos tropicais com altos teores de ferro e alumínio, onde a fixação de fósforo é um problema recorrente.

Além dos benefícios agronômicos, a SHI possui propriedades ambientais significativas. Sua aplicação contínua pode contribuir para o aumento do estoque de carbono no solo, promover maior biodiversidade edáfica e melhorar a qualidade da água através da redução de contaminantes. Por fim, Rahim et al. (2024) demonstraram que fertilizantes formulados com SHI apresentaram liberação mais gradual de NPK, resultando em aumento da eficiência de uso dos nutrientes e redução das perdas ambientais. Essa eficiência é essencial para a viabilidade técnica e econômica da agricultura tropical sustentável.

3.6 Importância da Caracterização por FTIR em Fertilizantes de Liberação Lenta

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada para identificar grupos funcionais presentes em materiais, sendo aplicada com robustez na caracterização de fertilizantes de liberação lenta. Sua versatilidade e rapidez permitem analisar compostos orgânicos e inorgânicos sem necessidade de preparo complexo das amostras, sendo reconhecida em normas regulamentares, como nas diretrizes japonesas para identificação de fertilizantes, onde foi recentemente aprovada como método oficial para inspeção qualitativa (SHIMADZU, 2020). Em formulações de fertilizantes revestidos ou encapsulados, como os à base de polímeros ou biopolímeros, o FTIR fornece evidências diretas de interações químicas entre a matriz encapsulante e os nutrientes. Por exemplo, Ghumman et al. (2023) utilizaram FTIR para confirmar a reação de encapsulamento entre copolímeros derivados de resíduos industriais e grânulos de ureia, demonstrando a formação de novas ligações químicas a partir do deslocamento de bandas características após o processo.

No caso de fertilizantes formulados com biochar e biopolímeros como alginato, o FTIR é essencial para confirmar a presença de grupos funcionais –OH, C=O e –COOH, responsáveis por maior capacidade de troca catiônica e interação com nutrientes. Um estudo recente empregou FTIR para verificar esses grupos em fertilizantes à base de nano-biochar impregnado com alginato, evidenciando maior estabilidade estrutural e potencial de liberação controlada (UTAMI et al., 2025). De forma semelhante, hidrogéis agronômicos compostos por hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), PVA e papel reciclado foram caracterizados via FTIR para avaliar compatibilidade química e comportamento de inchaço, permitindo prever o perfil de liberação da uréia com base nos espectros obtidos (MA et al., 2021). Além disso, abordagens como FTIR-PAS (FTIR com espectroscopia fotoacústica) têm sido aplicadas para estimar rapidamente teores de nitrogênio e fósforo em insumos orgânicos como compostos e digestatos, com elevado desempenho preditivo ($R^2 > 0,9$), demonstrando o potencial dessa técnica para análises quantitativas no setor agrícola (LÓPEZ-VALDEZ et al., 2022).

Outra aplicação relevante do FTIR na área de fertilizantes envolve a detecção de modificações químicas provocadas por aditivos orgânicos como substâncias húmicas. Estudos de Singh et al. (2022) indicaram que a técnica é eficiente para identificar ligações específicas entre ácidos húmicos e íons metálicos presentes no fertilizante, permitindo prever a solubilidade e a disponibilidade desses nutrientes no solo. Essa capacidade é particularmente útil para o desenvolvimento de formulações de liberação lenta que visam minimizar perdas por lixiviação e maximizar a eficiência agronômica.

Além disso, pesquisas como a de Chen et al. (2024) mostraram que a aplicação do FTIR em fertilizantes recobertos com polímeros biodegradáveis possibilitou avaliar a degradação do revestimento ao longo do tempo, correlacionando mudanças nas bandas espectrais com o perfil de liberação de nutrientes observado em testes de campo. Esse tipo de análise contribui diretamente para o ajuste fino das formulações, garantindo que a liberação ocorra de forma sincronizada com as necessidades fisiológicas da cultura.

Dessa forma, a caracterização por FTIR, especialmente no modo ATR, permite validar a integridade e a composição das matrizes encapsulantes, identificando com precisão as interações químicas entre o alginato, os aditivos e os nutrientes incorporados. Além disso, a técnica possibilita avaliar modificações estruturais que possam influenciar diretamente o perfil de liberação dos nutrientes, assegurando que o comportamento do fertilizante esteja de acordo com os objetivos projetados para a aplicação agrícola. Assim, o uso do FTIR confere qualidade e confiabilidade técnica às formulações de fertilizantes de liberação lenta, estabelecendo um elo fundamental entre a estrutura química do material e seu desempenho agronômico, aspecto amplamente reforçado por estudos recentes que utilizam essa abordagem para otimização de sistemas encapsulados (UTAMI et al., 2025; GHUMMAN et al., 2023).

3.7 Benefícios e Perspectivas para o Uso de Fertilizantes de Liberação Lenta no Brasil

Os fertilizantes de liberação lenta (FLL) têm ganhado destaque como alternativa para superar os desafios da agricultura intensiva em países tropicais, como o Brasil. Tais fertilizantes permitem maior controle sobre a disponibilidade dos nutrientes, especialmente o nitrogênio, liberando-os gradualmente de acordo com a demanda fisiológica das plantas. Estudos recentes indicam que a aplicação de FLL pode elevar a eficiência de uso do nitrogênio (NUE) em até 60% em comparação com fertilizantes convencionais, reduzindo perdas por volatilização, lixiviação e desnitrificação (Liu et al., 2023). Essa liberação sincronizada com as fases de crescimento das culturas contribui para o aumento da produtividade e menor necessidade de reaplicações, gerando impacto positivo sobre os custos operacionais e o meio ambiente (Zhang et al., 2021).

Em sistemas tropicais, os solos caracterizam-se por alta acidez, baixa capacidade de retenção de nutrientes e intenso regime pluviométrico, o que favorece perdas expressivas de fertilizantes solúveis. Nesse cenário, os FLL se mostram mais eficazes ao reduzir as perdas por lixiviação e melhorar a sustentabilidade do sistema agrícola. Ensaios conduzidos em Latossolos do Cerrado mostraram que formulações com liberação controlada aumentaram em 28% a produtividade do milho e em 18% a da soja em relação à uréia convencional (Sartori et al., 2020). Além disso, o uso desses fertilizantes se mostrou eficiente na manutenção da fertilidade do solo ao longo de ciclos contínuos de cultivo, sem necessidade de aumentos proporcionais nas doses aplicadas, o que reforça a viabilidade agronômica dos FLL em ambientes tropicais (Fernandes et al., 2023).

Os impactos ambientais positivos representam outro ponto central na adoção dos FLL. A liberação lenta do nitrogênio reduz a emissão de gases de efeito estufa, como óxido nitroso (N_2O), além de minimizar a contaminação de aquíferos por nitrato. Segundo análise de campo, fertilizantes com liberação prolongada reduziram as emissões de N_2O em até 42% e as perdas de nitrogênio por lixiviação em 36%, sem comprometer o rendimento das culturas. Tais resultados reforçam o papel dos FLL como ferramentas de mitigação climática e conservação ambiental, especialmente em regiões onde a agricultura é intensiva e os recursos naturais estão sob pressão (Trenkel, 2010).

Sob a perspectiva econômica, a maior eficiência de uso dos nutrientes proporcionada pelos FLL compensa, em médio e longo prazo, os custos iniciais mais elevados. Um estudo de caso sobre arroz irrigado no Rio Grande do Sul demonstrou que a aplicação de fertilizante FLL reduziu em 25% os custos totais de fertilização, devido à menor necessidade de parcelamento e menor perda por volatilização (Sá et al., 2023). Além disso, o uso desses fertilizantes reduziu significativamente o número de aplicações, o que refletiu em menor demanda de mão de obra, economia de combustível e aumento da margem líquida para o produtor. Esses benefícios tornam os FLL mais atraentes frente à crescente volatilidade de preços dos fertilizantes convencionais no mercado internacional (Khan et al., 2021).

Do ponto de vista político e institucional, o Brasil tem avançado na promoção de práticas agrícolas mais eficientes e sustentáveis. O Plano Nacional de Fertilizantes (MAPA, 2022) inclui os FLL como tecnologias estratégicas para reduzir a dependência de importações e estimular a indústria nacional de insumos. A meta é reduzir a dependência externa de fertilizantes de 85% para 60% até 2030, com o uso de FLL, organominerais e fontes alternativas. Além disso, ações como a Caravana FertBrasil visam capacitar técnicos e produtores para o uso racional de fertilizantes e adoção de tecnologias como os FLL, promovendo maior autonomia e sustentabilidade nos sistemas produtivos brasileiros (MAPA, 2022).

Apesar dos avanços, a adoção em larga escala ainda enfrenta entraves, como a escassez de materiais biodegradáveis economicamente viáveis para encapsulamento, dificuldades

logísticas e ausência de regulamentações específicas para tecnologias com nanotecnologia ou materiais compostos (Pan et al., 2023). A superação desses desafios passa por investimentos em pesquisa e desenvolvimento, fortalecimento da indústria nacional de biopolímeros e incentivo à criação de políticas públicas que facilitem a comercialização desses produtos. As perspectivas futuras apontam para a integração dos FLL com sistemas de agricultura de precisão, inteligência artificial e bioinsumos, tornando a nutrição vegetal mais eficiente, rastreável e ambientalmente responsável (Chen et al., 2021). Nesse sentido, os FLL se consolidam como uma tecnologia central para a transição para uma agricultura regenerativa e circular no Brasil.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos materiais constituintes dos fertilizantes encapsulados

4.1.1 Extrações da Substância Húmica na Íntegra (SHI) e Acido Húmico (AH)

Ácido Húmico (AH) e a Substância húmica íntegra (SHI) foram obtidos a partir de vermicomposto de esterco bovino processado por minhocas vermelhas africanas (Eudriluseugenae spp.) durante aproximadamente 90 dias, na Fazendinha Agroecológica do km 47, Seropédica-RJ. O Biochar foi preparado a partir de cavacos de eucalipto (EC) e os resíduos vegetais deste foram obtidos em conjunto com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica—RJ.

Os AH e SHI foram obtidos seguindo a metodologia da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SISH) e de acordo com o protocolo metodológico descrito por Swift (1996). Resumidamente, para a obtenção das frações húmicas a partir dos materiais de origem, após pré-tratamento com HCl, uma dissolução de NaOH 0,1 mol L^{-1} foi adicionada à uma massa do material em proporções de 10:1 (v:m) sob atmosfera de N_2 e em agitação por 24 h. Em seguida o material foi centrifugado a 10.000 g durante 30 minutos e recolhido o sobrenadante que contém as frações de substâncias húmicas correspondentes aos ácidos húmicos e aos ácidos fúlvicos. Para a obtenção da SHI após essa etapa o sobrenadante foi filtrado e colocado em tubos falcon, fechados com fita microporosa, congelados no freezer -80ºC e posteriormente liofilizados por dois meses.

Para o AH após a obtenção do sobrenadante foi feita a separação por precipitação do AH, a um volume de SH (AF+AH) obtida no passo anterior, lhe foi ajustado o pH até 2.0 mediante gotejamento de uma dissolução de HCl (6 mol. L^{-1}) e mantido em repouso durante 16 horas, após este período o material foi centrifugado a 5.000 g por 10 minutos e o sobrenadante foi sifonado, este processo foi repetido por três vezes. Para remover os sólidos solúveis em suspensão, os AH foram redissolvidos em uma dissolução de KOH (0,1 mol. L^{-1}) e adicionado KCI até atingir-se uma concentração de 0,3 mols. L-1 de K+, e em seguida centrifugado a 4.000 g durante 15 min (figura 3).

Posteriormente, a purificação foi realizada mediante adição aos AH de uma dissolução de HF (0.3 mol. L^{-1}) + HCL (0.1 mol. L^{-1}) e agitação por 24 horas a 5.000 g, este processo foi repetido até atingir um conteúdo de cinzas menor que 1% (Schnitzer, 1982). Em seguida, os AH foram dialisados utilizando água deionizada usando membrana SPECTRA/POR® 7 dialysistubing, 1 kD, até a condutividade eléctrica da água deionizada não apresentar valores superiores a 1 µS. Após este processo, os AH foram congelados em frezzer a -80 ºC e posteriormente liofilizados por aproximadamente dois meses.



Figura 1: Etapas da extração de AH em sequência apresentados nas letras A, B, C, D, E, F, G, H e I. **FONTE:** Autora.

4.1.2 Obtenção do biochar

O biochar foi produzido através da técnica de pirólise lenta. O material foi seco em uma estufa de secagem e esterilização FANEM, modelo 315 SE, a 100 °C e posteriormente condicionado em um recipiente de aço inoxidável. O recipiente foi colocado em uma mufla LINN Elektro Therm, modelo CC405, e fixado na saída de gás selado com gesso. Em uma temperatura de pirólise 400 °C e foi usado a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4.2 Determinações das concentrações de alginato de sódio

Para a determinação das concentrações de alginato de sódio utilizou-se a metodologia adaptada de Ben Amor et al. (2023). Primeiramente foram utilizados 0,4% de cloreto de cálcio e variou-se as concentrações de alginato de sódio de 0,24 à 1,68 % (m:v) (tabela 1). Para o encapsulamento, o alginato de sódio foi dissolvido em 200 mL de água destilada em um becker e com o auxílio de um agitador com bala magnética. Após a total incorporação, a solução foi colocada em um balão de separação e gotejada em solução de cloreto de cálcio. Após o encapsulamento, as esferas ficaram submersas por um período de 24 horas na solução de cloreto de cálcio. Após esse tempo, foi realizado o enxague três vezes com água destilada e colocadas em placas de petri para sua secagem ao ar.

Tabela 1: Concentrações de alginato utilizadas para a mesma concentração de cloreto de cálcio.

Concentração mássica de alginato (% m/v)	Massa de alginato (g) para 100 mL de solução	Volume de solução de $CaCl_2$ 0,4% (mL)
0,24	0,24	200
0,48	0,48	200
0,72	0,72	200
0,96	0,96	200
1,2	1,2	200
1,44	1,44	200
1,68	1,68	200

4.2.2 Análise do diâmetro das esferas encapsuladas para determinação da dose de alginato

Para verificar o diâmetro das esferas foi utilizada uma régua, com o auxílio de uma lupa para melhor visualização (figura 1). A partir dos dados do diâmetro foi estabelecida a concentração de alginato que seria utilizada no teste para a concentração de cloreto de cálcio.

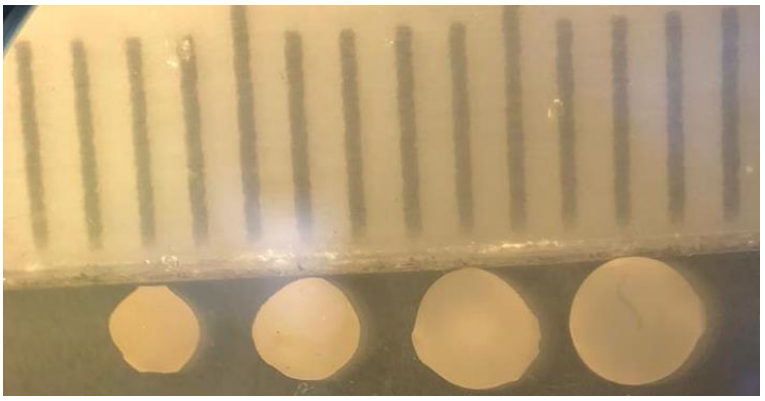


Figura 2: Determinação dos diâmetros das esferas com auxílio da régua.

4.3 Determinações das concentrações de cloreto de cálcio

Uma vez determinada a dose ideal de alginato de sódio, esta foi utilizada para a obtenção das esferas encapsuladas para a determinação da concentração ideal de cloreto de cálcio (figura 2).

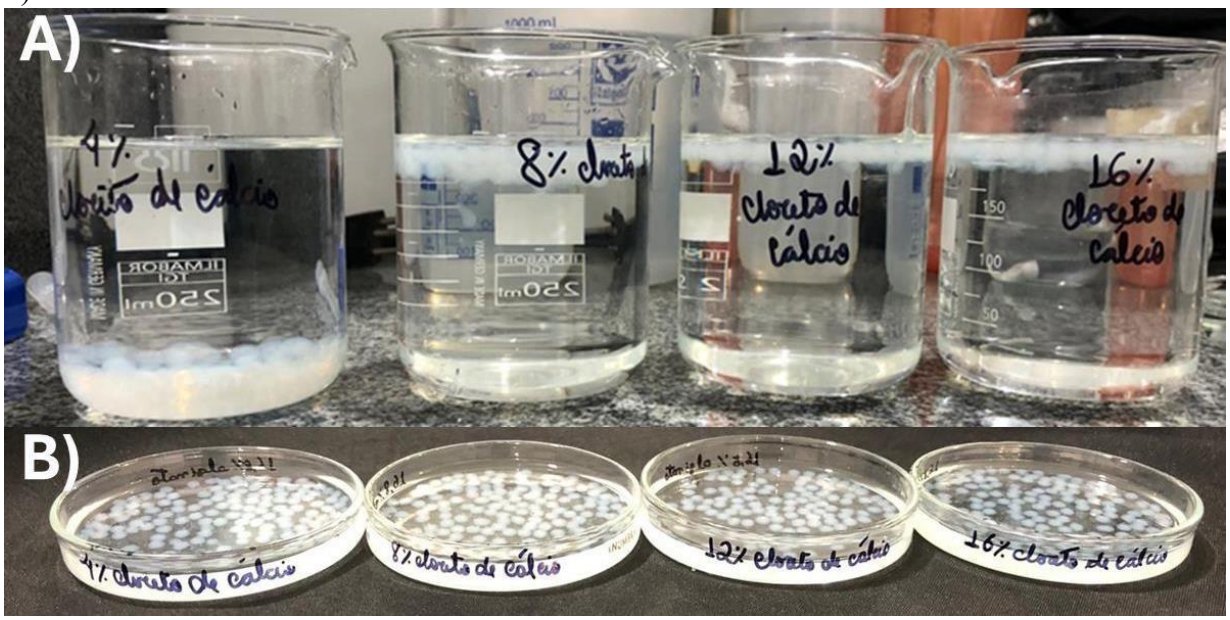


Figura 3: Procedimento para a obtenção da concentração ideal de cloreto de cálcio.

A determinação da concentração de cloreto de cálcio foi realizada através da mesma metodologia detalhada no tópico 4.1. Foram utilizadas quatro concentrações de cloreto de cálcio, conforme a tabela 2.

Tabela 2: Concentração de alginato foi fixada em 1,68% e variou apenas a de cloreto de cálcio**.**

Concentração mássica de alginato (% m/v)	Concentração mássica de alginato (g L^{-1})	Concentração mássica de $CaCl_2$ (% m/v)	Volume de solução de $CaCl_2$ (mL)
1,68 %	16,80	0,4%	200
1,68 %	16,80	0,8%	200
1,68 %	16,80	1,2%	200
1,68 %	16,80	1,6%	200

4.4 Análises estatísticas das melhores doses entre alginato de sódio e cloreto de cálcio

Os dados foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA) e ao teste de comparação de médias de Tukey ($p<0,01$). As médias foram agrupadas por letras (a, b, c, d), indicando diferenças significativas entre os tratamentos. Para o alginato de sódio, a concentração de 16,8% foi classificada no grupo "a", apresentando diâmetro médio de 2,5 mm, estatisticamente superior às concentrações de 9,6% ("c"), 12% ("bc") e 14,4% ("b"). No caso do cloreto de cálcio, as concentrações de 12% e 16% foram classificadas como grupo "a", com valores médios de 2,42 mm e 2,54 mm, enquanto 4% e 8% ficaram no grupo "b". Assim, a escolha metodológica recaiu sobre a combinação de 16,8% de alginato de sódio e 12% de cloreto de cálcio, por garantir maior homogeneidade e integridade estrutural das esferas, com respaldo estatístico e técnico.

4.5 Teste da concentração de SHI

Para a obtenção das esferas em diferentes concentrações de SHI fora utilizados fertilizantes convencionais, uréia (como fonte de N), K_2S0_4 (como fonte de K) e MAP (como fonte de P). O MAP foi moído no moinho de bolas para ficar um pó homogêneo e conseguir ser dissolvido igualmente. Os macronutrientes (NPK) foram pesados em balança analítica de precisão e suas quantidades adicionadas em solução de alginato de sódio e água destilada, com o auxílio de um agitador com bala magnética. A solução foi colocada em balão de separação e gotejada em solução de cloreto de cálcio. Após a formação das esferas, foram deixadas de molho por um período de 1 dia em solução de cloreto de cálcio, posteriormente enxaguadas com água destilada e secas ao ar livre em placas de petri.

Para o primeiro teste de formulação foi fixado os valores de NPK, variando apenas os de alginato de sódio e SHI para a solução antes do encapsulamento, também foi fixado a porcentagem de 1,2% de cloreto de cálcio (tabela 3).

Tabela 3: Concentrações de NPK + Alginato de sódio + SHI, onde SHI-0 = apenas NPK; SHI-5 = 5% de SHI; SHI-10 = 10% de SHI; SHI-15 = 15% de SHI; SHI-10 = 10% de SHI; SHI-25 = 25% de SHI.

Estimativa da composição (%)	SHI-0	SHI-5	SHI-10	SHI-15	SHI-20	SHI-25
		----------%----------				

Ureia	19	19	19	19	19	19
%N	11.42	11.42	11.42	11.42	11.42	11.42
MAP	21	21	21	21	21	21
%P_2O_5	12.95	12.95	12.95	12.95	12.95	12.95
K_2SO_4	20	20	20	20	20	20
%K_2O	10.81	10.81	10.81	10.81	10.81	10.81
Alginato de sódio	4	3,5	3	2,5	2	1,5
SHI	0	5	10	15	20	25

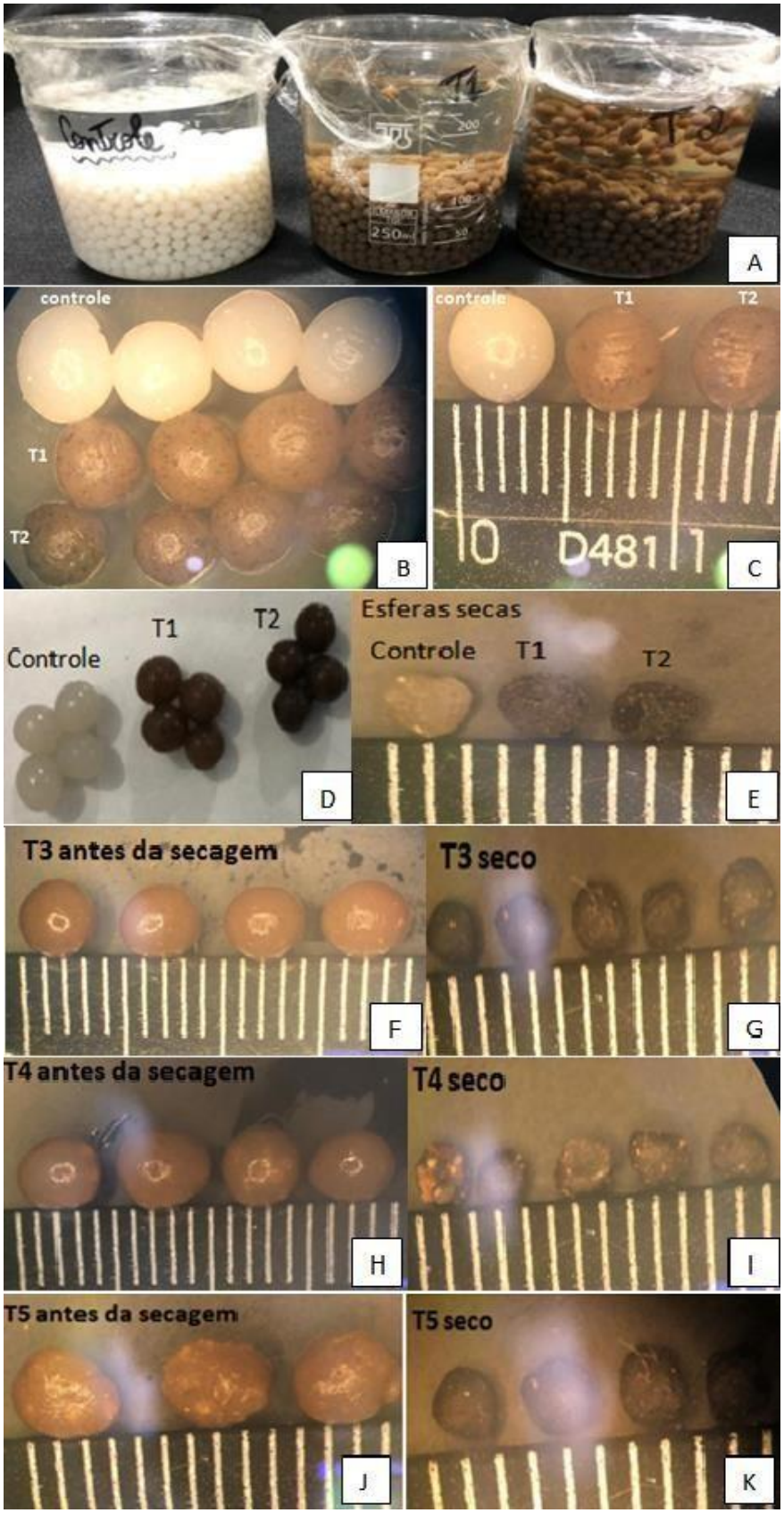


Figura 4: Os tratamentos e as imagens referentes ao processo de molho, bem como seu tamanho assim que retirados ainda molhados e depois de secos, descritos nas letras A,B,C,D,E,F,G,H,I,J e K. **FONTE:** Autora.

4.6 Avaliação da concentração de cloreto de cálcio com relação ao tempo de submersão

Para a determinação do cloreto de cálcio de acordo com o tempo de submersão, foram utilizados diferentes tempos (tabela 4).

Tabela 4: Tratamentos e os tempos de molho de cada, sendo o T6 a mesma formulação do controle, porém com retirada imediata.

Tratamentos	Tempo de molho (h)
Controle	24
T1	24
T2	48
T3	48
T4	72
T5	72
T6	0

Também foi feito um reajuste nas concentrações entre alginato de sódio e SHI descritas na tabela 5.

Tabela 5:Concentrações de NPK + Alginato de sódio + SHI, onde C=controle; T1=tratamento 1; T2=tratamento 2; T3=tratamento 3; T4=tratamento 4 e T5=tratamento 5.

Estimativa da composição (%)	C	T1	T2	T3	T4	T5
Ureia	19	19	19	19	19	19
MAP	21	21	21	21	21	21
K2SO4	20	20	20	20	20	20
Alginato de sódio	4	3,8	3,6	3,4	3,2	3
SHI	0	2	4	6	8	10

Para a análise do percentual acumulativo na superfície das esferas após a retirada dos molhos e secagem ao ar, foi utilizada a ferramenta MAP, através da técnica de MEV/EDS detalhada no item 4.7, gerando um mapeamento dos elementos presentes na superfície e uma tabela do seu percentual.

4.7 Análises da perda de nutrientes para a solução de cloreto de cálcio

Após o teste da concentração de cloreto de cálcio nas esferas, foi feito o teste da liberação de NPK na solução de cloreto de cálcio. Para isso a mesma formulação foi mantida (tabela 5), e após a formação das esferas, as mesmas foram mantidas em solução de cloreto de cálcio,

sendo retiradas alíquotas em 5 tempos diferentes (tabela 6) de 20 mL para posterior digestão pelo método kjeldahl, e as determinações dos teores de NPK.

Tabela 6: Horários das coletas e a quantidade retirada da solução de cloreto de cálcio onde as esferas permaneceram de molho.

Horários (h)	Quantidade (mL)
0	20
2	20
8	20
24	20
48	20

4.8 Teste de formulação e liberação de nutrientes para solução

Foram feitas novas esferas com uma formulação reajustada para os valores de NPK (tabela 7), bem como o teste de retirada imediata após a formação das mesmas na solução de cloreto de cálcio, retirando uma alíquota da solução de 20 mL e após a secagem das esferas, as mesmas também foram pesadas para fazer a digestão e analisar as concentrações de NPK de ambas.

Outra encapsulação foi feita com essa nova formulação, onde após a sua formação, foram retiradas da solução de cloreto de cálcio, enxaguadas 3x e colocadas de molho na solução de sulfato de cálcio à 1,2%. Após a retirada das esferas de cada molho, foi retirada uma alíquota de 20 mL para posterior digestão, ao todo foram feitos 3 molhos. Para verificar a presença do cloro foi feito o teste com gotas de nitrato de prata para avaliar a presença deste nos molhos feitos sob sulfato de cálcio. Após os 3 molhos as esferas foram retiradas da solução e colocadas para secagem ao ar, posteriormente também foi feito a digestão das mesmas, para a determinação dos teores de NPK. As esferas secas também foram analisadas no MEV.

Tabela 7: Quantidades de cada elemento adicionado para a nova formulação em 100 mL.

Elementos	Quantidade (g) p/ 100 mL
Uréia	26
MAP	27
K2SO4	27
Alginato de sódio	2

4.9 Formulações finais com AH, Biochar e SHI

Foi feito o último teste de formulações com ajustes e adição de biochar e ácio húmico em diferentes tratamentos, mantendo a presença da SHI em outro tratamento (tabela 8). Com o intuito de avaliar a presença de diferentes substâncias húmicas e matéria orgânica para a retenção dos nutrientes na cápsula, diminuindo assim a sua liberação para a solução de cloreto de cálcio. Todas as esferas foram retiradas imediatamente da solução de cloreto e secas ao ar, para após serem analisadas no MEV, e feito a digestão para a determinação dos teores de NPK. Também foram caracterizadas utilizando RMN e FIT-IR.

Tabela 8: Quantidades de cada elemento adicionado em g para 100 mL de solução em água destilada.

Elementos	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Uréia	11g	11g	11g	11g	11g	11g
MAP	11g	11g	11g	11g	11g	11g
K2SO4	10,6g	10,6g	10,6g	10,6g	10,6g	10,6g
Alginato	2g	2g	2g	2g	2g	2g
SHI	2g	-	-	15g	-	-
AH	-	2g	-	-	15g	-
Biochar	-	-	2g	-	-	15g

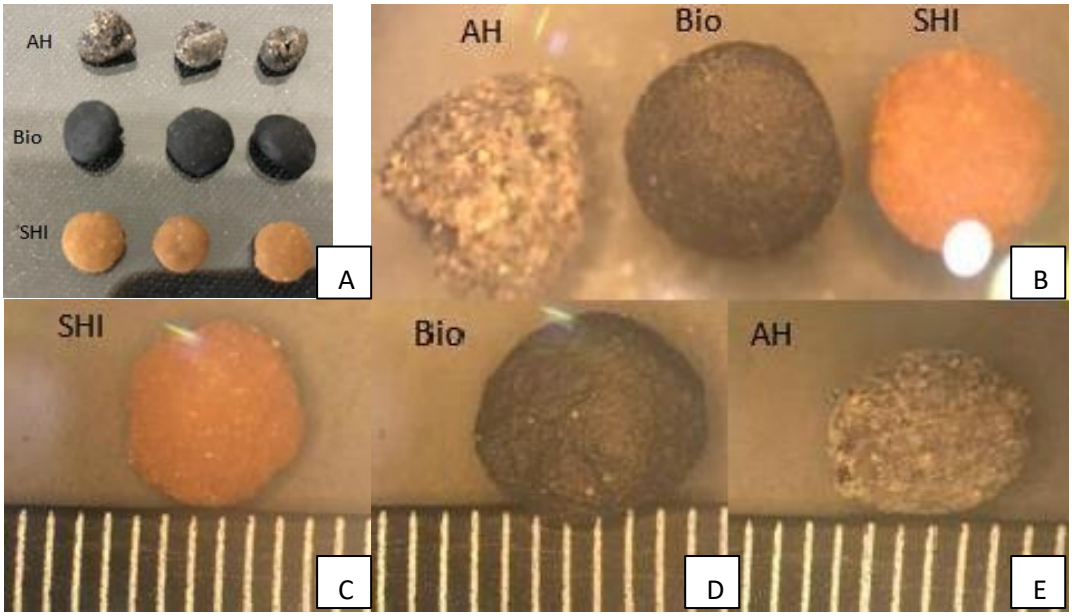


Figura 5: As esferas e seus respectivos formatos e tamanhos mediante o tratamento com 15% de AH, SHI E Biochar e NPK fixado com os mesmos valores para cada tratamento. Podendo avaliar a diferença de tamanho e coloração na sequência A, B, C, D e E. **FONTE:** Autora

4.10 Caracterização por Microscopia eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização morfológica do biochar foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução Phenom ProX Desktop equipado com um detector de espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS). Análise pontual dos elementos presentes no biochar e mapeamento EDS foram realizados. As amostras foram fixadas em stubs usando fita de carbono. Antes de serem inseridas no dispositivo, um jato de N2 foi aplicado à amostra para eliminar possíveis resíduos. A imagem foi adquirida com ampliação de 590x, com FW: 109µm, Modo: 15kV - Ponto, WD: 9,5mm, Detector: BSD Full. Para determinar os elementos presentes na superfície do biochar, foram utilizadas análises de spot, varredura de linha, região e mapa.

4.11 Caracterização espectrométrica das esferas

A caracterização espectroscópica das esferas encapsuladas foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), técnica amplamente utilizada para identificação de grupos funcionais em matrizes orgânicas e inorgânicas, permitindo inferir interações químicas decorrentes do encapsulamento e da adição de modificadores orgânicos (WANG et al., 2020; RASOULI et al., 2022). Essa abordagem é frequentemente empregada em estudos de fertilizantes de liberação lenta para verificar alterações estruturais e confirmar a presença dos componentes incorporados (SATHISARAN; BALASUBRAMANIAN, 2020).

As esferas foram primeiramente secas em estufa de circulação de ar forçada a 40 ± 2 °C, até massa constante, conforme procedimento descrito por Xu et al. (2021), visando a remoção de umidade residual que poderia interferir na análise espectral. Em seguida, cada amostra foi triturada em almofariz de ágata e peneirada em malha de 100 mesh, de forma a uniformizar a granulometria e reduzir dispersões ópticas indesejadas (PANG et al., 2019).

As análises foram conduzidas em espectrômetro FTIR modelo IRSpirit (Shimadzu), operando no modo de reflectância total atenuada (ATR), uma configuração que dispensa preparo complexo da amostra e permite análise direta do pó, reduzindo contaminações e degradações térmicas (NASCIMENTO et al., 2020). O intervalo espectral avaliado foi de 4 000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras por amostra, parâmetros semelhantes aos adotados por Li et al. (2023) em caracterizações de biochar incorporado a fertilizantes.

Foram avaliados tratamentos contendo 2 % e 15 % (m/m) de cada aditivo orgânico, ácido húmico (AH), substância húmica íntegra (SHI) e biochar (Bio) , além do controle (NPK encapsulado em alginato de sódio sem aditivo). A metodologia de preparação e identificação das amostras seguiu recomendações de estudos anteriores que investigaram formulações encapsuladas com polímeros e aditivos orgânicos (RAHMAN et al., 2022).

A interpretação dos espectros baseou-se na comparação com dados da literatura para alginatos, substâncias húmicas e biochar, considerando bandas características como as vibrações de estiramento de grupos –OH, C=O, Si–O e C–O–C (RASOULI et al., 2022; WANG et al., 2020). Foram observadas variações na intensidade e no deslocamento de picos entre as formulações com diferentes concentrações de aditivos, sendo essas alterações discutidas no capítulo de resultados e comparadas com achados de trabalhos correlatos sobre a influência de modificadores orgânicos na estrutura de fertilizantes encapsulados (SATHISARAN; BALASUBRAMANIAN, 2020).

4.12 Teste de liberação lenta dos fertilizantes em água

O ensaio de liberação em água foi realizado utilizando água destilada, copos descartáveis e bandeja plástica. A liberação lenta dos fertilizantes foi realizada segundo a proposta de Araújo et al. (2017), com modificações. Assim 0,05g dos fertilizantes, individualmente, foram adicionados em um copo descartável, com 50 mL de água.. Após esse procedimento, os copos foram acondicionados na bandeja e a mesma coberta com plástico filme (figura 6). As amostras permaneceram por um período de 30 dias (figura 7). Todo líquido foi coletado, e as esferas retiradas. Retirando posteriormente uma alíquota de 2 mL de cada repetição e seus respectivos tratamentos para realizar a digestão sulfúrica e análises de N, P e K.

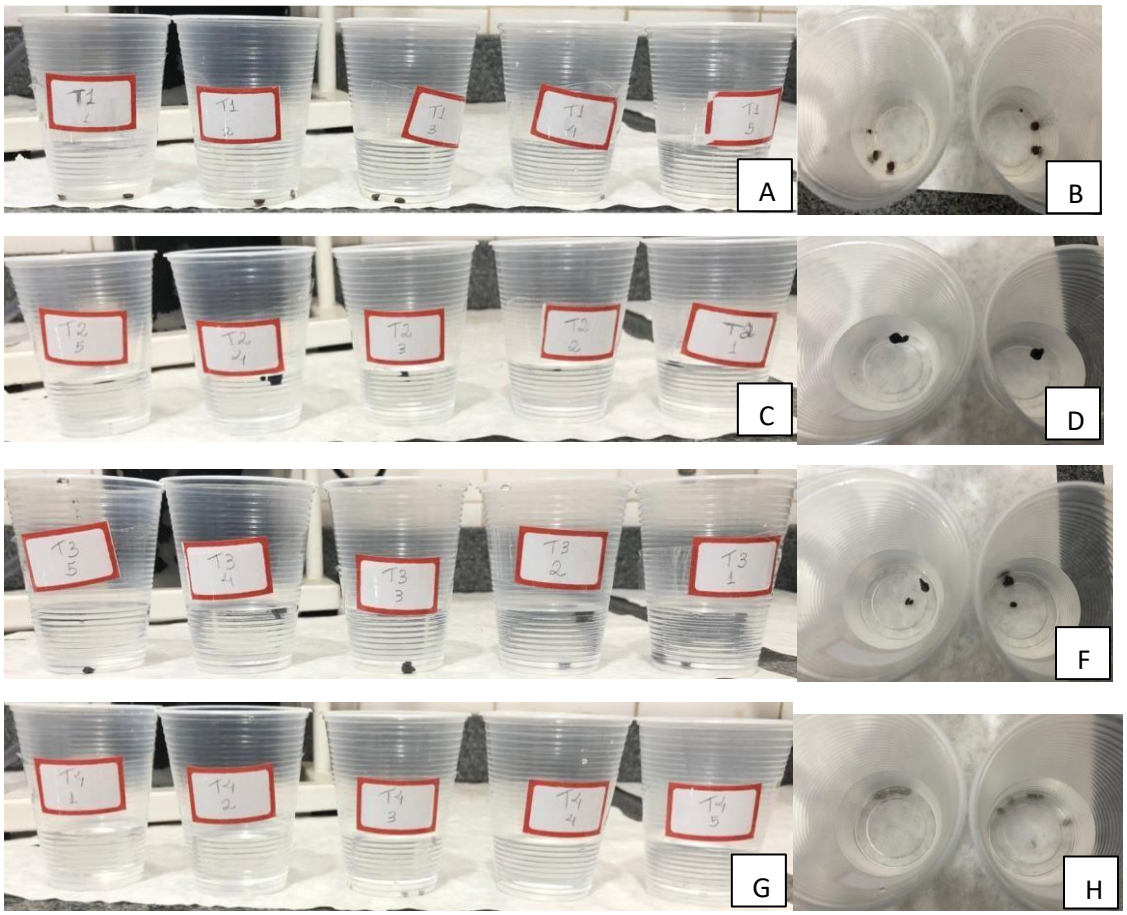




Figura 6: Imagens referentes à montagem do experimento de liberação dos fertilizantes em água destilada A) Tratamento 1: SHIá 15% + NPK em 50 mL de água destilada; B) T1 visto de outro ângulo c)Tratamento 2: Biochar à 15% + NPK; C) visto por outro ângulo; D) Tratamento 3: AH à 15% + NPK; E) visto por outro ângulo; F) Tratamento 4: apenas NPK; G) visto por outro ângulo e I) Todos os tratamentos acomodados em bandeja plástica para dar início aos 30 dias do experimento.**FONTE:** Autora.

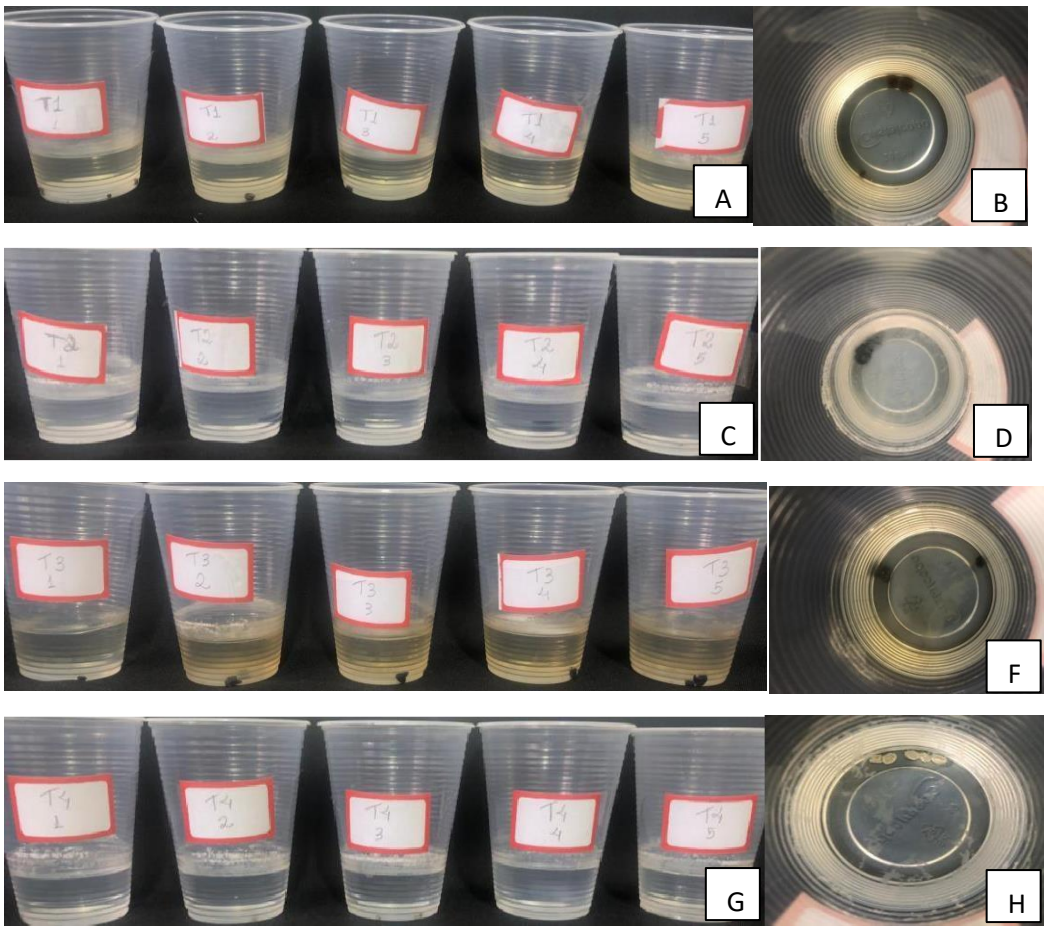


Figura 7: Imagens referentes aos 30 dias do experimento de liberação dos fertilizantes em água destilada A) Tratamento 1: SHI á 15% + NPK em 50 mL de água destilada; B) T1 visto de outro ângulo C)Tratamento 2:

Biochar à 15% + NPK; D) visto por outro ângulo; E) Tratamento 3: AH à 15% + NPK; F) visto por outro ângulo; G) Tratamento 4: apenas NPK; H) visto por outro ângulo.**FONTE:** Autora.

4.13 Análise do pH e CE

A determinação de pH e condutividade elétrica (CE) foi realizada com o objetivo de caracterizar o comportamento das formulações encapsuladas em solução aquosa e avaliar o potencial de liberação de íons solúveis. Para isso, após a preparação das formulações e seu período de incubação, uma alíquota de 10 mL da solução de cada tratamento foi coletada. O pH foi mensurado utilizando pHmetro previamente calibrado com soluções padrão (pH 4,0 e pH 7,0), enquanto a condutividade elétrica foi determinada em condutivímetro digital, também calibrado com solução padrão de KCl 0,01 mol L^{-1}.

A análise de pH permitiu verificar a influência dos aditivos orgânicos sobre a estabilidade química das formulações, considerando que substâncias húmicas tendem a atuar como agentes tamponantes, reduzindo oscilações de acidez no meio (Ukalska-Jaruga et al., 2021; Ampong et al., 2022). Já a CE serviu como indicativo indireto da concentração de íons liberados na solução, sendo fortemente associada à taxa de dissolução dos nutrientes N, P e K presentes nos tratamentos (Hossain et al., 2020; Hua et al., 2024).

Estudos prévios demonstram que a presença de biochar e substâncias húmicas pode reduzir a condutividade elétrica da solução em função de sua capacidade de adsorção e complexação de nutrientes, retardando a difusão iônica (Huang; Gu, 2019; Antón-Herrero et al., 2021). Dessa forma, a avaliação conjunta de pH e CE foi fundamental para compreender os mecanismos físico-químicos envolvidos no processo de liberação controlada, corroborando achados de pesquisas recentes que destacam a importância dessas análises para a caracterização de fertilizantes de liberação lenta (Sunardi et al., 2021; Ma et al., 2025).

4.14 Análise estatística

Os resultados obtidos para a liberação de nutrientes (N, P e K) foram submetidos à análise estatística para avaliar a existência de diferenças significativas entre os tratamentos. O delineamento adotado foi inteiramente casualizado, com quatro tratamentos e cinco repetições cada. Após a coleta e quantificação dos nutrientes liberados, os dados foram tabulados e submetidos ao teste de Tukey, a 5% de probabilidade, utilizando-se software estatístico específico para análises agronômicas.

Esse procedimento permitiu identificar agrupamentos de médias por letras, facilitando a interpretação comparativa entre os tratamentos. Essa abordagem é amplamente utilizada em estudos de fertilizantes de liberação lenta, pois permite discriminar de forma precisa o efeito de cada aditivo na retenção ou liberação de nutrientes (Lawrencia et al., 2021; Govil et al., 2024). Além disso, a interpretação estatística fornece maior robustez às conclusões, especialmente considerando a interação entre compostos orgânicos, biochar e a matriz de alginato (Ibrahim et al., 2020; Canellas et al., 2015).

Dessa forma, a análise estatística serviu como ferramenta essencial para validar a eficiência dos tratamentos, garantindo que as diferenças observadas não fossem atribuídas apenas à variabilidade experimental, mas sim a efeitos reais dos aditivos incorporados às formulações (Guo et al., 2022; Fernandes et al., 2023).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste e caracterização do encapsulamento com doses variadas de alginato

5.1.1 Determinação da dose de alginato de sódio e cloreto de cálcio para o encapsulamento em função do diâmetro das esferas

Os resultados do teste de dose de alginato de sódio encontram-se na figura 8. Dentre as diferentes concentrações de alginato de sódio, a formulação com 16,8% apresentou desempenho superior, resultando no tamanho da espera de 2,5mm. Em contrapartida, a concentração de 0,96 % , 1,2 % e 1,44 % resultaram em 1,96mm, 2,1mm e 2,2mm, respectivamente. Esses resultados confirmam que o aumento da viscosidade do alginato promove maior estabilidade e tamanho das esferas, corroborando os achados de Liu et al. (2023), que destacam o papel da concentração do biopolímero na uniformidade e integridade da cápsula.

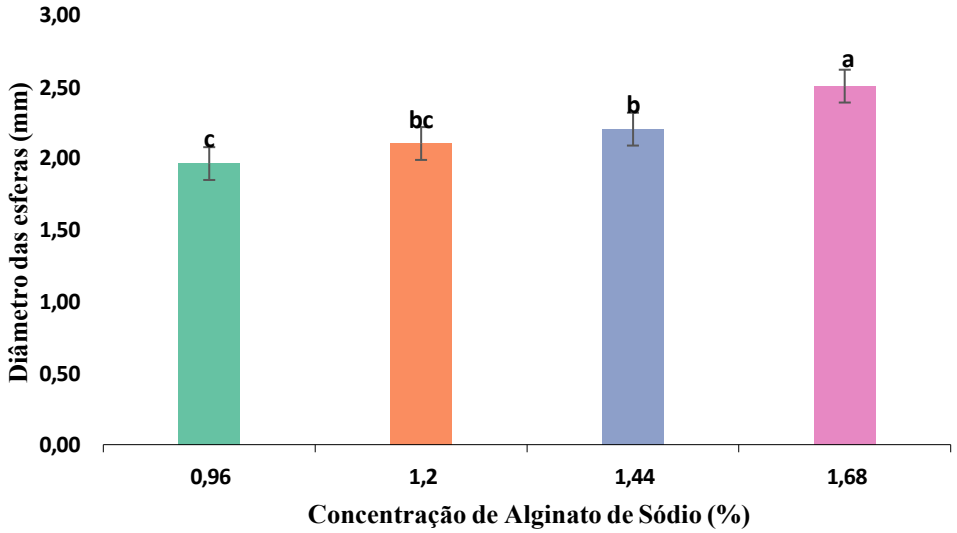


Figura 8: Teste da dose de alginato de sódio no diâmetro das esferas.

5.1.2 Avaliação das características morfológicas das esferas em cada dose de alginato de sódio por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentados na figura 9, mostram os efeitos das diferentes concentrações de alginato de sódio sobre a formação e a morfologia das esferas. A concentração de 0,72% de alginato (figura 10A) promoveu uma superfície irregular, com elevada porosidade e baixa coesão da matriz. Esse resultado indica que concentrações mais baixas de alginato não promovem uma rede suficientemente densa para garantir a estabilidade das esferas. Estudos semelhantes relatam que concentrações inferiores a 8% de alginato tendem a gerar cápsulas frágeis e de rápida degradação em meio aquoso, comprometendo a liberação gradual dos nutrientes (SUNARDI et al., 2021; LU et al., 2024). A concentração de 0,94%, (figura 10B) apresenta melhora na integridade superficial, embora ainda se verifiquem fissuras e poros evidentes. A maior coesão, quando comparada à formulação anterior, sugere uma evolução da reticulação entre os íons

cálcio e o polímero, mas ainda insuficiente para garantir encapsulamento eficiente em sistemas de liberação lenta. Resultados semelhantes foram descritos por Soubhik et al. (2021), que verificaram que concentrações intermediárias de alginato resultam em esferas mais estáveis que as de baixa concentração, mas ainda vulneráveis a rupturas durante a liberação. O encapsulamento com 1,2% de alginato (figura 10C) mostrou uma superfície mais homogênea, com menor presença de fissuras e poros abertos, indicando aumento da compactação da rede polimérica. Esse comportamento está de acordo com Garcia et al. (2024), que observaram maior estabilidade estrutural e menor taxa de difusão de nutrientes em cápsulas de alginato acima de 1%. Dessa forma, essa concentração demonstra maior potencial para aplicação em fertilizantes de liberação lenta, garantindo um equilíbrio entre integridade estrutural e permeabilidade, com porosidade reduzida e superfície mais uniforme, o que indica forte interação entre as cadeias de alginato e os íons cálcio. Segundo Lu et al. (2024), concentrações acima de 1,4% favorecem a formação de redes mais densas e resistentes, capazes de prolongar a liberação dos nutrientes encapsulados por períodos superiores a 30 dias. Assim, observa-se que a concentração de 1,44% (figura 10D) já apresenta características próximas do ideal para sistemas de liberação controlada. Assim, observa-se que a concentração de 1,44% (figura 10D) já apresenta características próximas do ideal para sistemas de liberação controlada, uma vez que a superfície mostrou-se mais homogênea e contínua, com baixa ocorrência de fissuras e poros abertos, além de maior compactação da rede polimérica. Essas características morfológicas indicam melhor equilíbrio entre resistência mecânica e permeabilidade, permitindo que as esferas sejam suficientemente estáveis para resistir ao manuseio e à ação da solução aquosa, mas ainda mantenham porosidade adequada para garantir a difusão gradual dos nutrientes. Esse padrão sugere que a formulação é capaz de prolongar a liberação dos elementos encapsulados sem comprometer a eficiência agronômica, aproximando-se das condições consideradas ideais para fertilizantes de liberação lenta. Por fim, na concentração de 1,68% (figura 10E) identifica-se a formação de uma matriz polimérica altamente coesa e homogênea, com baixa porosidade superficial. Essa característica confere maior resistência mecânica às esferas e capacidade de reter nutrientes de forma mais eficiente, prolongando sua liberação. Resultados análogos foram relatados por Severgnini (2021), que concluiu que formulações com alta concentração de alginato produzem cápsulas mais estáveis e com difusão controlada de nutrientes, embora em alguns casos possam apresentar redução na taxa inicial de liberação devido à compactação excessiva.

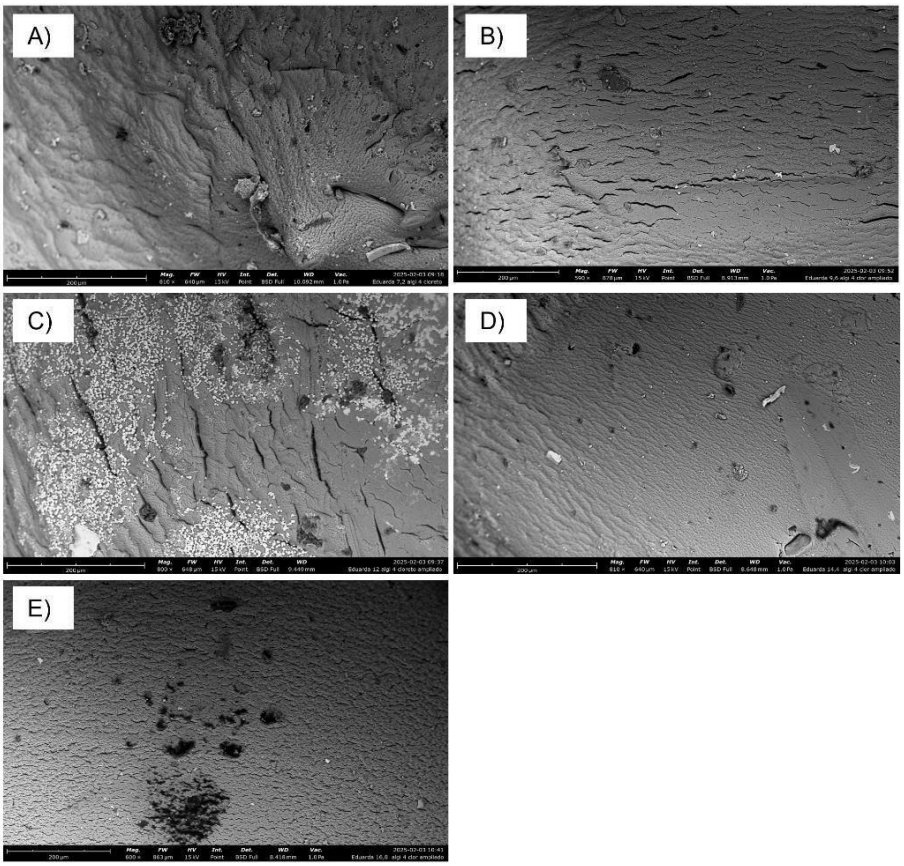
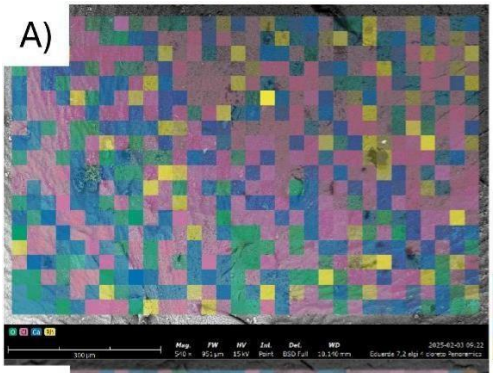


Figura 9 – Morfologia das esferas encapsuladas com doses diferentes de alginato de sódio. A) Dose de 0,72 %; B) Dose de 0,94 %; C) Dose de 1,2 %; D) Dose de 1,44 %; E) Dose de 1,68 %.

5.1.3 Análise da composição elementar das esferas encapsuladas com alginato de sódio em diferentes doses por MEV-EDS

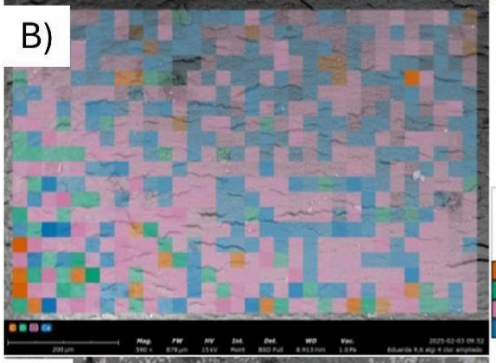
A comparação entre os cinco painéis (Figura 10a–e) evidencia um gradiente nítido: nas menores concentrações de alginato (0,72% e 0,94%) houve maior presença superficial de Ca e Cl, associada a encapsulamento incompleto e maior suscetibilidade a perdas iniciais. À medida que o teor de polímero aumentou (1,2% e 1,44%), verificou-se crescimento da intensidade de C e O, acompanhado de distribuição mais homogênea de Ca, refletindo maior integração da matriz polimérica. No teor mais elevado (1,68%), a superfície mostrou-se quase totalmente composta por C e O, com mínima presença de íons residuais, caracterizando encapsulamento mais eficiente. Esses resultados confirmam que o aumento da concentração de alginato melhora a integridade estrutural das esferas (visto também na figura 9) e reduz a exposição superficial dos elementos reticulantes, corroborando a escolha metodológica da dose de 1,68% como a mais adequada para o desenvolvimento do fertilizante de liberação lenta (Trenkel, 2010; Sunardi et al., 2021; Lu et al., 2024).

A)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	74.941	55.656
17	Cl	Chlorine	14.596	24.024
20	Ca	Calcium	10.169	18.919
45	Rh	Rhodium	0.293	1.401

B)



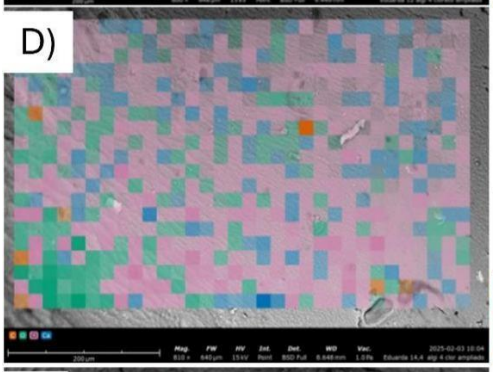
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	30.924	20.500
8	O	Oxygen	53.445	47.200
17	Cl	Chlorine	8.941	17.500
20	Ca	Calcium	6.690	14.800

C)



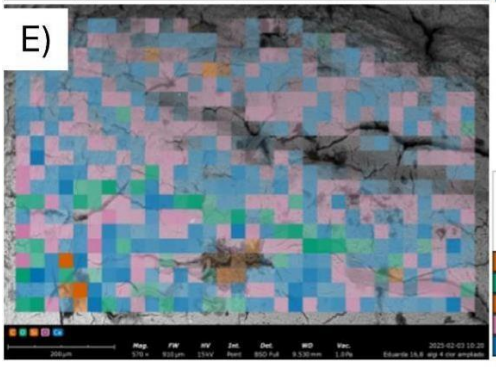
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	27.658	16.767
8	O	Oxygen	41.397	33.434
11	Na	Sodium	10.724	12.450
16	S	Sulfur	0.558	0.904
17	Cl	Chlorine	14.304	25.602
20	Ca	Calcium	5.360	10.843

D)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	23.060	14.718
8	O	Oxygen	59.397	50.504
17	Cl	Chlorine	10.538	19.859
20	Ca	Calcium	7.005	14.919

E)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	30.772	19.258
8	O	Oxygen	48.363	40.321
14	Si	Silicon	0.343	0.502
17	Cl	Chlorine	12.214	22.568
20	Ca	Calcium	8.308	17.352

Figura 10 – Análise elementar por EDS das esferas com doses diferentes de alginato. A) Dose de 0,72 %; B) Dose de 0,94 %; C) Dose de 1,2 %; D) Dose de 1,44 %; E) Dose de 1,68 %.

5.2 Teste e caracterização do encapsulamento com doses variadas de cloreto de cálcio

5.2.1 Determinação da dose de cloreto de cálcio para o encapsulamento em função do diâmetro das esferas

Nos resultados com cloreto de cálcio (figura 11) os maiores diâmetros das esferas foram obtidos nas concentrações de 1,2 % e 1,6 % (2,42 mm e 2,54 mm, respectivamente). Já as concentrações de 0,4% e 0,8% apresentaram diâmetros médios de 2,16 mm e 2,2 mm. Considerando o equilíbrio entre o diâmetro da esfera e porosidade da matriz, a escolha da concentração de 1,2% foi mais adequada, evitando o excesso de reticulação que poderia restringir a difusão dos nutrientes. Esse resultado está de acordo com Sunardi et al. (2021), que observaram que altas concentrações de $CaCl_2$ podem reduzir a permeabilidade do gel, comprometendo a liberação gradual.

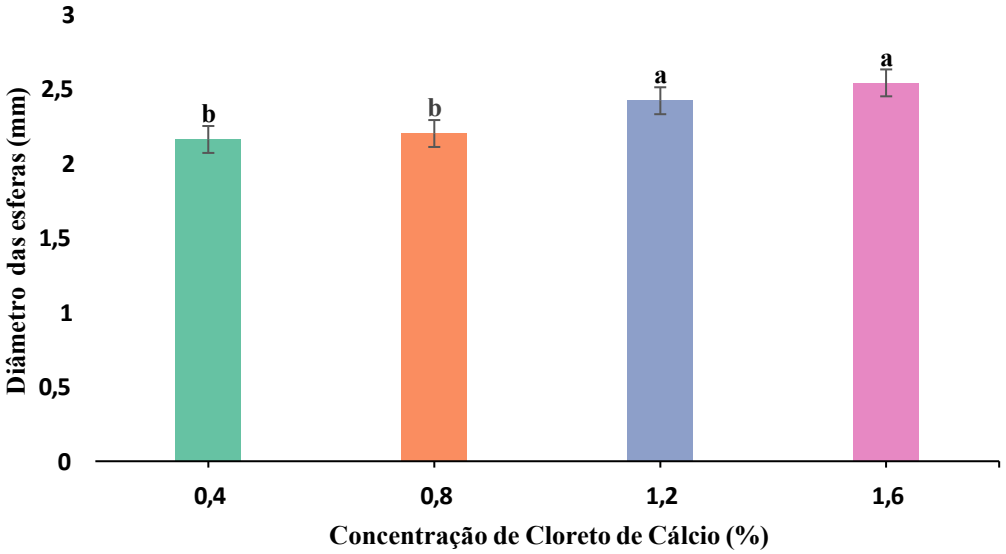


Figura 11: Teste da dose de cloreto de cálcio no diâmetro das esferas

Wang et al. (2023) demonstraram que concentrações crescentes de $CaCl_2$ estão associadas a esferas menores e com densidade proporcionalmente maior, enquanto maior teor de alginato produz esferas maiores e mais flexíveis. Esse comportamento confirma os resultados observados na preparação das esferas com 1,6 % de alginato e 0,4 % de $CaCl_2$, que apresentaram boa estabilidade e tamanho uniforme.

Além disso, Wang et al. (2023) relatam que essa faixa de proporções confere superfícies lisas e ausência de fissuras após secagem, exatamente como evidenciado nas suas formulações. A combinação mostrou-se estável, com boa coesão interna, reduzindo o risco de liberação prematura de nutrientes e formação de microfissuras durante o processo de secagem.

Por fim, a densidade da reticulação entre alginato e Ca^{2+} influencia diretamente o fenômeno conhecido como "burst release". Conforme Zhang et al. (2020), concentrações equilibradas permitem retardar o inchaço inicial e prolongar a liberação de nutrientes. Esse padrão foi confirmado nos seus ensaios, com liberação controlada ao longo do tempo sem picos de liberação abruptos.

Assim, a combinação de 1,68% de alginato de sódio com 1,2% de cloreto de cálcio foi considerada estatisticamente superior e estruturalmente mais estável. A formação de esferas mais resistentes garante maior controle da liberação dos nutrientes e reduz a desintegração precoce em meio aquoso, conforme já descrito por Bomfim (2024). Além disso, a análise estatística reforça que essa formulação representa um ponto de equilíbrio entre resistência mecânica e difusão iônica, fatores determinantes para o desempenho agronômico (Li et al., 2021).

5.2.2 Avaliação das características morfológicas das esferas em cada dose de cloreto de cálcio por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas micrografias com 0,4% de cloreto de cálcio (figura 12A) observa-se uma superfície predominantemente porosa, com poros abertos e microfissuras interconectadas. Essa morfologia é compatível com densidade de ligações iônicas ainda insuficientes para formar rede contínua e compacta, resultando em maior permissividade à penetração de solvente e maior propensão a uma liberação mais rápida. Estudos farmacêuticos e de sistemas carreadores relatam que baixas concentrações de $CaCl_2$ geram grânulos menos coesos, com maior rugosidade e porosidade superficial (LOTFIPOUR et al., 2012; BENNACEF et al., 2023). Em matrizes alginato-cálcio, esse regime de reticulação incompleto tende a reduzir a estabilidade dimensional durante a secagem, favorecendo a formação de fissuras superficiais (ROMÁN et al., 2025). Na concentração de 0,8% de cloreto de cálcio (figura 12B), aumenta-se a coesão e a continuidade da rede, com redução perceptível do número e do diâmetro de poros abertos. A superfície se mostra mais homogênea e com menor incidência de trincas. A literatura descreve que o incremento moderado do Ca^{2+} densifica a malha, eleva a resistência mecânica e reduz a difusividade inicial, mantendo ainda boa permeabilidade para liberação prolongada (ZHANG et al., 2022; BENNACEF et al., 2023).

Em especial, formulações entre 0,5–1% de $CaCl_2$ costumam apresentar compromisso favorável entre compactação e ausência de crosta superficial (ROMÁN et al., 2025). Com 1,2% de cloreto de cálcio (figura 12C), é possível notar uma superfície mais lisa e contínua, com porosidade superficial mínima e ausência (ou rara ocorrência) de fissuras. Esse padrão indica a produção de uma matriz mais rígida e estável, adequada a liberação lenta sem picos iniciais. Achados similares foram reportados em esferas de alginato destinadas a liberação controlada, em que 1 à 1,5% de $CaCl_2$ maximizam a estabilidade sem induzir encapsulamento "case-hardened" (endurecimento superficial) (LOTFIPOUR et al., 2012; BENNACEF et al., 2023). Nesse patamar, a difusão tende a ser governada pela matriz (diffusion-controlled), com menor contribuição de defeitos estruturais superficiais (ZHANG et al., 2022). Os resultados de 16 % (figura 12D) a matriz aparenta elevada compactação e alta uniformidade, compatíveis com reticulação muito densa. Embora tal condição aumente a resistência mecânica e a estabilidade dimensional, a literatura alerta para o risco de formação de "pele" externa muito rígida, com gradiente de cálcio do exterior para o interior, o que pode dificultar a difusão do solvente e, em alguns casos, gerar tensões internas e microfissuras por contração diferencial durante a secagem (ROMÁN et al., 2025). Assim, concentrações muito elevadas de $CaCl_2$ podem reduzir a taxa de liberação a níveis aquém do desejável, principalmente para nutrientes de maior massa molar ou quando se requer liberação inicial moderada. Considerando as quatro doses, observa-se um gradiente claro de densificação da rede polimérica com o aumento de $CaCl_2$: 0,4% produz esferas com maior porosidade e rugosidade, favorecendo difusão rápida e potencial liberação rápida; 0,8% promove superfície mais contínua, reduzindo poros abertos e melhorando a coesão; 1,2% atinge equilíbrio entre integridade estrutural, baixa porosidade superficial e permeabilidade controlada, compatível com liberação lenta desejável; e 1,6% apresenta máxima compactação, com risco de pele rígida

e menor taxa de difusão. Em consonância com LOTFIPOUR et al. (2012) e BENNACEF et al. (2023), o intervalo intermediário (0,8–1,2%) tende a otimizar a performance, sendo que, no presente trabalho, 1,2% de $CaCl_2$ mostrou-se a melhor dose técnica por combinar estabilidade morfológica e potencial de liberação controlada sem necessidade de incremento adicional do sal.

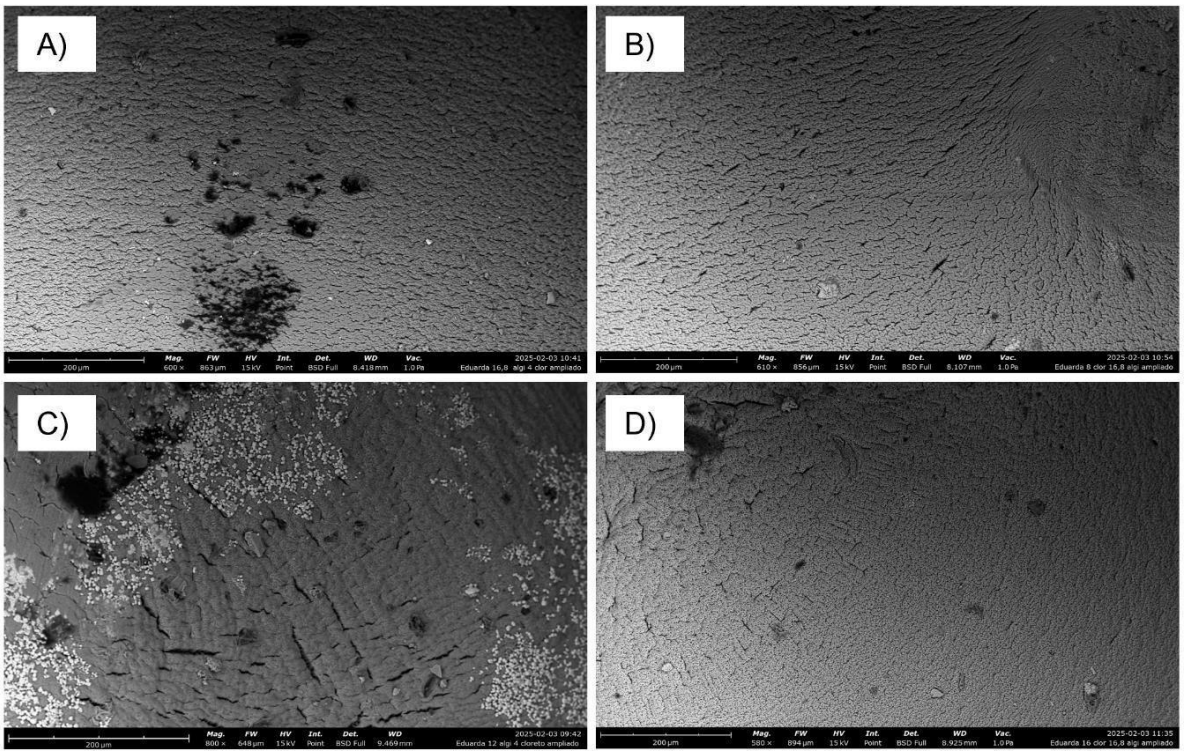


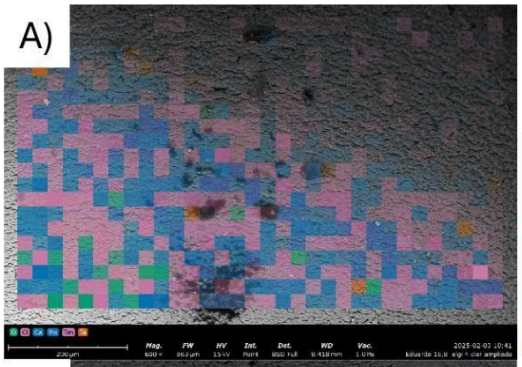
Figura 12 – Morfologia das esferas encapsuladas com doses diferentes de cloreto de cálcio. A) Dose de 0,4 %; B) Dose de 0,8 %; C) Dose de 1,2 %; D) Dose de 1,6 %.

5.2.3 Análise da composição elementar das esferas encapsuladas com cloreto de cálcio em diferentes doses por MEV-EDS

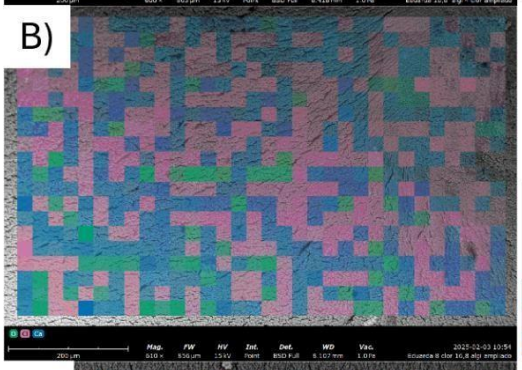
A análise elementar por EDS (figura 13) das esferas encapsuladas com alginato de sódio a 1,68% e submetidas a diferentes concentrações de cloreto de cálcio revelou variações marcantes na proporção dos elementos C, O, Ca e Cl na superfície. Em concentrações mais baixas de $CaCl_2$, observou-se maior predominância de C e O, indicando que a matriz polimérica manteve-se mais evidente e contínua, com menor presença de sais superficiais. À medida que a concentração de $CaCl_2$ aumentou, verificou-se maior intensidade de Ca e Cl no mapeamento, refletindo acúmulo de íons do agente reticulante na superfície. Esse padrão está associado a um processo de reticulação mais intenso, porém menos homogêneo, que favorece a precipitação externa de sais e reduz a proporção relativa da fração orgânica (Sunardi et al., 2021; Lu et al., 2024).

Comparando os tratamentos, nota-se que o equilíbrio ideal entre matriz polimérica e reticulante ocorreu em concentrações intermediárias de $CaCl_2$, nas quais o C e o O permaneceram predominantes, mas o cálcio apresentou distribuição uniforme e estável, indicando reticulação eficiente e integrada ao polímero. Em doses mais altas, a presença excessiva de Ca e Cl na superfície sugere risco de formação de uma camada mineral rígida, que pode comprometer a difusão controlada dos nutrientes, fenômeno descrito por Román et al. (2025). Dessa forma, os mapas EDS confirmam que doses equilibradas de cloreto de cálcio são fundamentais para

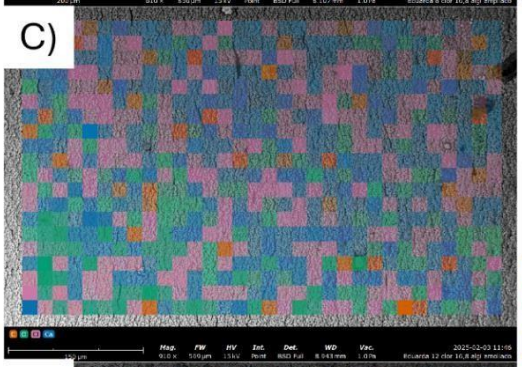
garantir encapsulamento homogêneo, minimizando resíduos iônicos superficiais e assegurando maior eficiência do sistema de liberação lenta (Trenkel, 2010; Severgnini, 2021).



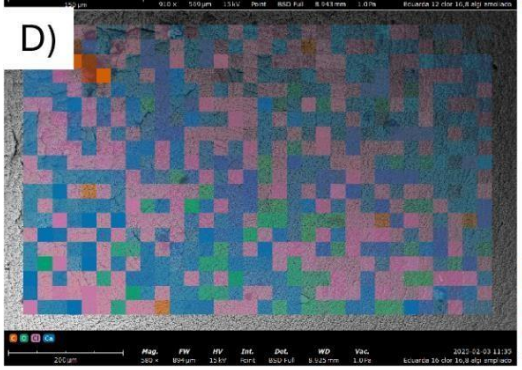
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	54.320	32.533
17	Cl	Chlorine	25.189	33.433
20	Ca	Calcium	19.616	29.429
42	Mo	Molybdenum	0.362	1.301
69	Tm	Thulium	0.336	2.102
73	Ta	Tantalum	0.177	1.201



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	65.563	45.000
17	Cl	Chlorine	21.234	32.300
20	Ca	Calcium	13.203	22.700



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	19.697	11.100
8	O	Oxygen	51.547	38.700
17	Cl	Chlorine	17.910	29.800
20	Ca	Calcium	10.847	20.400



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	20.969	11.900
8	O	Oxygen	50.658	38.300
17	Cl	Chlorine	18.024	30.200
20	Ca	Calcium	10.349	19.600

Figura 13 – Análise elementar por EDS das esferas com doses diferentes de cloreto de cálcio.A) Dose de 0,4 %; B) Dose de 0,8 %; C) Dose de 1,2 %; D) Dose de 1,6 %.

5.3 Primeiro experimento de formulação dos fertilizantes encapsulados: Determinação da dose de SHI

5.3.1 Determinação dos teores de NPK nas esferas

Os resultados dos teores de NPK nas esferas encapsuladas estão apresentados na tabela 9. Os tratamentos mostraram aumento progressivo nos percentuais de N e K_2O, bem como nos teores de P conforme a concentração de substância húmica aumentou nos respectivos tratamentos. Por exemplo, o tratamento SHI-25 alcançou cerca de 1,83 % N, 4,19 g/100 g K_2O e 0,153 g P kg^{-1}, enquanto o SHI-0 apresentou apenas 0,27 % N, 0,81 g/100 g K_2O e 0,052 g P kg^{-1}. Esse comportamento é coerente com o resultado de Wang et al. (2023), que destacaram elevada capacidade de adsorção e retenção de nutrientes em sistemas com alginato, favorecendo encapsulamento eficiente.

Além disso, a eficiência de encapsulamento, estimada pela diferença entre os teores esperados e os observados, sugere que esferas contendo maiores percentuais de SHI apresentaram menor perda de nutrientes durante a produção, resultando em maior integridade química. Song et al. (2024) relataram que hidrogéis ecológicos à base de polímeros de amido apresentam elevada retenção e liberação controlada de nutrientes, com eficiência estimada entre 85 % e 90 %, valor compatível com os resultados observados no presente trabalho.

Observou-se também variabilidade entre tratamentos com mesma proporção de alginato, mas com distintas quantidades de SHI. Formulações contendo maior concentração de SHI exibiram maior retenção de N residual nas esferas secas, o que pode ser atribuído à formação de interações entre íons NH_4^+ e grupos carboxílicos da substância húmica, estabilizando o nitrogênio dentro da matriz até o momento da liberação. Essa hipótese apoia-se na revisão de Li et al. (2024), que discute estratégias de desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta usando polímeros biodegradáveis, e destaca que a composição da matriz influencia significativamente a retenção de nutrientes.

Em síntese, a análise quantitativa dos nutrientes corroborou que as formulações contendo SHI proporcionam maior retenção de NPK durante o encapsulamento, sugerindo potencial para liberação dos nutrientes de forma lenta.

Tabela 9:Teores de NPK presentes em cada tratamento

Tratamentos	N	K_2O	P
%	%	g/100 g	g/kg
SHI-0	0,27	0,81	0,052

SHI-5	0,48	0,89	0,038
SHI-10	0,76	1,05	0,026
SHI-15	0,42	0,62	0,004
SHI-20	0,64	1,62	0,137
SHI-25	1,82	4,19	0,153

5.3.2 Avaliação das características morfológicas das esferas com concentrações diferentes de SHI por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados da análise morfológica das esferas com diferentes concentrações de SHI estão ilustradas na figura 14. As imagens das esferas com apenas NPK (Figura 14A1 e 14A2) mostram uma superfície relativamente homogênea, mas marcada pela presença de fissuras e microporos. Essas descontinuidades são indicativas de menor estabilidade estrutural, consequência da ausência de substância húmica na matriz, o que reduz a coesão entre polímero e íons Ca^{2+} durante a reticulação. Trabalhos semelhantes relatam que hidrogéis de alginato sem aditivos orgânicos tendem a apresentar maior fragilidade e solubilidade inicial, limitando sua eficiência como sistema de liberação controlada (SUNARDI et al., 2021).

No tratamento SHI-5 (figuras 14B1 e 14B2) observa-se uma redução nas fissuras e uma superfície levemente mais compacta em relação ao controle. A introdução inicial da SHI favoreceu a interação de grupos carboxílicos com os íons Ca^{2+}, promovendo maior reticulação na rede polimérica. De acordo com Ma et al. (2025), a adição de compostos húmicos mesmo em baixas concentrações pode melhorar a integridade mecânica das esferas de alginato, aumentando a estabilidade do encapsulamento.

No SHI-10 (figura 14C1 e 14C2) revela maior uniformidade superficial e diminuição perceptível da porosidade em comparação ao SHI-5. Essa evolução sugere que o incremento da concentração de SHI potencializa as interações entre moléculas húmicas e a matriz alginato-Ca^{2+}, resultando em cápsulas mais coesas. Garcia et al. (2025) observaram efeito semelhante ao incorporar substâncias húmicas em hidrogéis biodegradáveis, constatando que o reforço da matriz reduzia microfissuras e aumentava a resistência mecânica.

O tratamento SHI-15 (figura 14D1 e 14D2) mostra esferas ainda mais compactas e com porosidade superficial bastante reduzida, destacando um padrão estrutural mais estável. A maior densidade da matriz nesse ponto sugere que a SHI desempenha papel crucial na estabilização do encapsulamento, funcionando como agente de reforço estrutural. Wang et al. (2022) relatam que substâncias ricas em compostos aromáticos e grupos funcionais carboxílicos tendem a formar complexos estáveis com alginato, promovendo maior durabilidade e integridade dos sistemas encapsulados.

Em SHI-20 (figura 14E1 e 14E2) a morfologia observada apresenta superfície bastante densa, com mínima incidência de fissuras visíveis, indicando elevada estabilidade da formulação. A maior concentração de SHI conferiu não apenas reforço estrutural, mas também potencial incremento na capacidade de retenção de nutrientes dentro da matriz. Nazarbek et al. (2023) destacam que concentrações mais elevadas de compostos húmicos em sistemas híbridos com alginato podem aumentar a resistência mecânica e otimizar a cinética de liberação de nutrientes.

A formulação com a concentração de SHI-25 (figura 14F1 e 14F2) evidencia a superfície mais uniforme e compacta entre todas as amostras analisadas. A distribuição homogênea da matriz e a ausência de microfissuras sugerem que a combinação do polímero com elevados

teores de SHI resulta em cápsulas altamente estáveis, com potencial superior de desempenho agrícola. Nazarbek et al. (2023) demonstraram que a associação entre compostos húmicos e polímeros naturais em sistemas encapsulados contribui para maior resistência estrutural e controle prolongado da liberação de nutrientes, em consonância com os resultados obtidos neste estudo.

De forma comparativa, verifica-se um gradiente claro de melhoria estrutural à medida que a concentração de SHI aumenta nos tratamentos. O controle (SHI-0) apresentou maior fragilidade e ocorrência de fissuras, enquanto os tratamentos com SHI demonstraram progressiva redução da porosidade e maior estabilidade da matriz. As formulações SHI-20 e SHI-25 se destacaram por apresentarem esferas mais compactas e homogêneas, indicando que concentrações mais altas de SHI são mais eficazes na estabilização das cápsulas. Esses resultados corroboram achados de Nazarbek et al. (2023) e Garcia et al. (2024), que destacam o papel fundamental das substâncias húmicas na melhoria das propriedades físico-químicas de sistemas encapsulados.

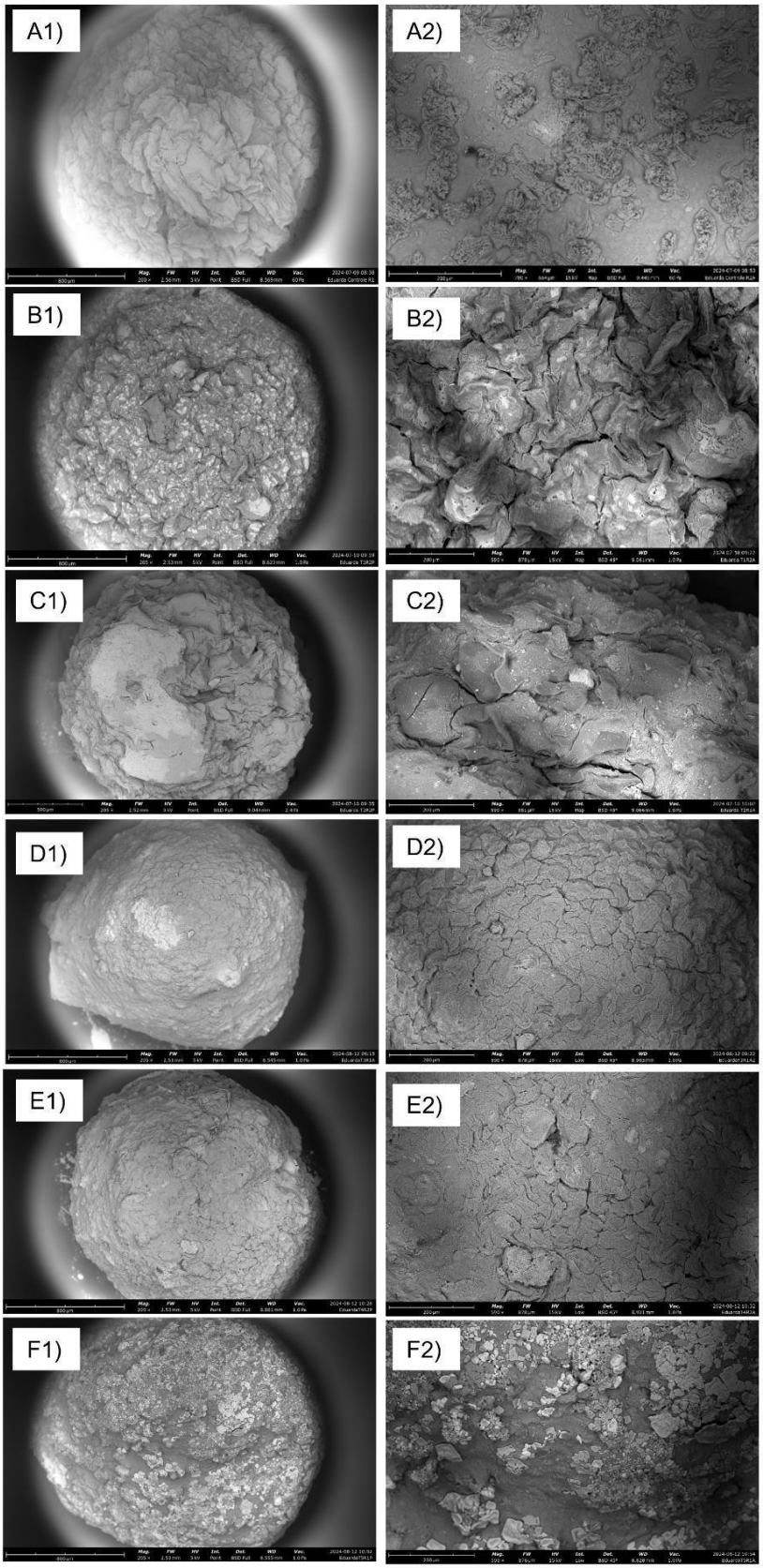


Figura 14 – Análise por MEV das esferas com diferentes concentrações de SHI. A1) SHI-0 na ampliação de 200x ; A2) SHI-0 na ampliação de 590x ; B1) SHI-5 na ampliação de 205x ; B2) SHI-5 na ampliação de ; C1) SHI-10 na ampliação de 205x ; C2) SHI-10 na ampliação de 590x ; D1) SHI-15 na ampliação de 205x; D2) SHI-15 na ampliação de 590x ; E1) SHI-20 na ampliação de 205x ; E2) SHI-20 na ampliação de 590x ; F1) SHI-25 na ampliação de 205x; F2) SHI-25 na ampliação de 590x. FONTE: Autora.

5.3.3 Avaliação das características morfológicas das esferas com concentrações diferentes de SHI por EDS

A análise de EDS das esferas produzidas com diferentes doses de substância húmica íntegra (SHI) (figura 15) mostrou que a presença dessa fração orgânica influenciou diretamente a composição superficial dos materiais. Nos tratamentos com doses menores de SHI, os mapas evidenciaram predominância dos elementos Ca e Cl, associados ao processo de reticulação do alginato de sódio pelo cloreto de cálcio. Essa maior proporção de íons inorgânicos na superfície indica que, em concentrações iniciais, a contribuição da matéria orgânica ainda é limitada, mantendo-se evidente a estrutura iônica do encapsulamento. Além disso, a intensidade relativamente baixa de C e O sugere que a cobertura polimérica com participação da SHI foi pouco expressiva nos níveis mais baixos da adição, o que pode favorecer maior exposição de sais reticulantes, como descrito por Sunardi et al. (2021).

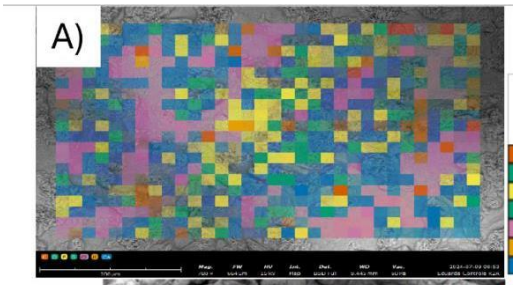
À medida que a dose de SHI aumentou, verificou-se incremento gradual dos sinais de C e O nos mapas EDS, indicando maior contribuição da matriz orgânica na composição superficial das esferas. Esse aumento foi acompanhado por redução relativa de Cl e maior homogeneidade na distribuição de Ca, sugerindo que a interação entre a SHI e a rede de alginato favoreceu a estabilização da reticulação. Esse efeito de recobrimento orgânico pode reduzir a presença de resíduos salinos externos e melhorar a integridade da superfície, fenômeno também observado em formulações de fertilizantes organominerais encapsulados (Lu et al., 2024; Severgnini, 2021).

Outro aspecto relevante foi o aparecimento mais evidente de fósforo e potássio na superfície em doses intermediárias de SHI, o que pode estar associado tanto à própria contribuição elementar da fração húmica, rica em grupos fosfatados e em capacidade de complexação, quanto à maior afinidade desses nutrientes com a matriz orgânica. Essa condição sugere que a presença de SHI pode atuar como agente complementar de retenção e disponibilização de nutrientes, corroborando observações de Trenkel (2010) sobre a importância de compostos orgânicos em sistemas de liberação lenta.

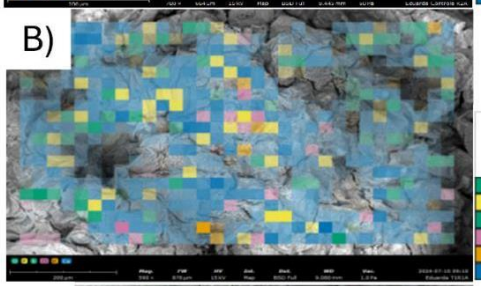
Nos níveis mais altos de SHI, os sinais de C e O tornaram-se predominantes, confirmando que a fração húmica promoveu um recobrimento orgânico marcante na superfície das esferas. Em contrapartida, P e K apresentaram intensidade atenuada, possivelmente devido à sua maior integração na matriz polimérica-orgânica, reduzindo a exposição superficial. Esse

comportamento é coerente com resultados que indicam que a complexação entre substâncias húmicas e nutrientes tende a reduzir perdas iniciais por lixiviação, atuando como barreira de liberação (Hua et al., 2024).

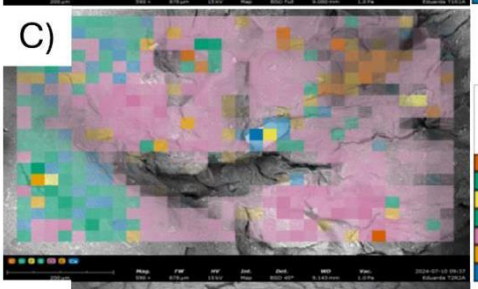
De modo geral, os resultados do mapeamento EDS demonstraram que o aumento da dose de SHI promoveu gradativa substituição da dominância inorgânica superficial (Ca e Cl) por uma composição mais rica em elementos orgânicos (C e O), além de favorecer maior integração de nutrientes como P e K. Esse padrão evidencia que a SHI contribui para melhorar a qualidade morfológica e funcional das esferas, conferindo maior homogeneidade, reduzindo resíduos iônicos superficiais e potencializando a retenção de nutrientes. Assim, a adição crescente de SHI reforça o papel das substâncias húmicas como aditivos promissores em fertilizantes encapsulados de liberação lenta, alinhando-se ao que já foi relatado por Severgnini (2021) e Lu et al. (2024).



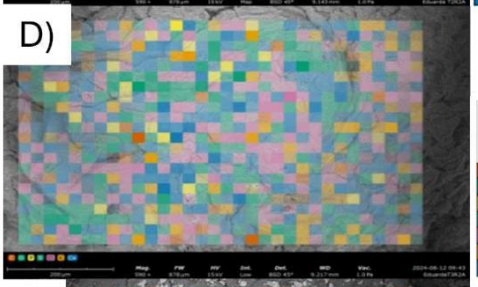
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	13.522	7.623
8	O	Oxygen	58.230	43.731
15	P	Phosphorus	2.690	3.912
16	S	Sulfur	3.198	4.814
17	Cl	Chlorine	9.823	16.349
19	K	Potassium	0.328	0.602
20	Ca	Calcium	12.209	22.969



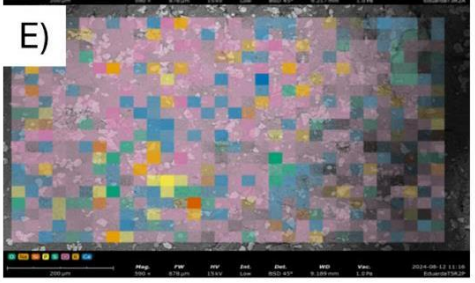
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	69.733	50.250
15	P	Phosphorus	3.300	4.605
16	S	Sulfur	4.574	6.607
17	Cl	Chlorine	8.963	14.314
19	K	Potassium	0.398	0.701
20	Ca	Calcium	13.032	23.524



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	25.809	16.817
8	O	Oxygen	57.658	50.050
15	P	Phosphorus	1.191	2.002
16	S	Sulfur	0.805	1.401
17	Cl	Chlorine	7.441	14.314
19	K	Potassium	0.236	0.501
20	Ca	Calcium	6.859	14.915



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	12.539	7.300
8	O	Oxygen	62.531	48.500
15	P	Phosphorus	2.464	3.700
16	S	Sulfur	2.187	3.400
17	Cl	Chlorine	10.181	17.500
19	K	Potassium	0.422	0.800
20	Ca	Calcium	9.676	18.800



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	48.161	29.371
11	Na	Sodium	3.419	2.997
14	Si	Silicon	1.306	1.399
15	P	Phosphorus	1.100	1.299
16	S	Sulfur	1.144	1.399
17	Cl	Chlorine	26.609	35.964
19	K	Potassium	8.647	12.887
20	Ca	Calcium	9.613	14.685

Figura 15 – Análise elementar por EDS das esferas com doses diferentes de SHI. A) SHI-5 ; B) SHI-10; C) SHI-15 ; D) SHI-20 e E) SHI-25.

5.4 Avaliação da influência do tempo de submersão das esferas em cloreto de cálcio em conjunto com a concentração de SHI

5.4.1 Teores de NPK nas esferas nos diferentes tempos de submersão

Os resultados apresentados na Tabela 10 evidenciam que o tempo de submersão em solução de $CaCl_2$ influenciou na quantidade de N, P e K retida nas esferas encapsuladas. O

controle, constituído apenas por NPK encapsulado em alginato e mantido por 24h na solução, apresentou os menores valores de retenção, confirmando que, na ausência de SHI, a matriz polimérica é menos estável e mais suscetível à difusão de nutrientes. Resultado semelhante foi relatado por Huang et al. (2019), que observaram que a ausência de compostos orgânicos reduz a capacidade de retenção de íons na matriz encapsulante.

O tratamento T1, contendo 5% de SHI e mantido por 24h, apresentou valores superiores ao controle, sobretudo em N e K_2O, demonstrando que a introdução da SHI aumentou a interação entre os grupos carboxílicos e os íons do fertilizante, reduzindo perdas. Esse efeito confirma a função dos compostos húmicos na modulação da disponibilidade de nutrientes, como destacado por Canellas et al. (2015), que descreveram maior retenção de P em presença de húmicos devido à formação de complexos estáveis.

Nos tratamentos T2 (10% de SHI – 48h) e T3 (15% de SHI – 48h), verificou-se incremento adicional na retenção de nutrientes, sobretudo de N, em comparação ao T1. O prolongamento do tempo de imersão associado a teores crescentes de SHI resultou em maior reticulação da matriz, aumentando a integridade química. Esse comportamento corrobora o descrito por Hua et al. (2024), que relataram sinergia positiva entre biochar/húmicos e alginato no reforço da rede polimérica, diminuindo perdas por difusão.

Os tratamentos T4 (20% de SHI – 72h) e T5 (25% de SHI – 72h) apresentaram os maiores valores de retenção de NPK, indicando que tanto a maior concentração de SHI quanto o maior tempo de imersão contribuíram para encapsulados mais estáveis. Embora valores elevados de SHI possam levar a um aumento da viscosidade e dificultar a difusão, neste caso os resultados mostraram ganho de eficiência na retenção, especialmente para N e K, sugerindo maior proteção contra perdas. De acordo com Ampong et al. (2022), a presença integral da matriz húmica favorece interações estáveis com macronutrientes, atuando como uma barreira protetora dentro do hidrogel encapsulado.

O tratamento T6, composto apenas por NPK encapsulado sem SHI e retirado imediatamente da solução (0h), apresentou desempenho surpreendentemente superior ao controle mantido por 24h. Essa diferença reforça que o tempo de exposição em solução de $CaCl_2$ pode promover perdas iniciais de nutrientes em ausência de aditivos, efeito já discutido em revisões sobre fertilizantes de liberação controlada. Lawrencia et al. (2021) destacam que a formulação e as condições de preparo, incluindo o tempo de reticulação, são determinantes na qualidade do encapsulado e na eficiência de retenção.

Em síntese, a Tabela 10 demonstra que a combinação de maiores teores de SHI e maior tempo de imersão resultou em cápsulas mais eficientes na retenção de NPK, sendo os tratamentos T4 e T5 os mais estáveis. Ao mesmo tempo, o desempenho de T6 frente ao controle confirma que a otimização das condições de preparo é tão importante quanto a adição de aditivos orgânicos. Assim, os resultados obtidos corroboram estudos prévios (Hua et al., 2024; Canellas et al., 2015; Ampong et al., 2022; Lawrencia et al., 2021; Huang et al., 2019), reforçando o papel das substâncias húmicas e do processo de reticulação na eficiência de encapsulamento.

Tabela 10: Teores de NPK das esferas dos tratamentos analisados.

Tratamentos	%N	K_2O g/100 g	P g/ Kg
Controle	0,27	0,81	0,052
T1	1,27	3,37	0,013
T2	0,85	2,06	0,005

T3	1,21	2,89	0,058
T4	1,32	2,11	0,096
T5	1,30	3,30	0,122
T6	1,13	2,25	0,013

5.4.2 Análises do tempo de submersão nas características morfológicas das esferas

Na figura 16A, observou-se uma superfície relativamente compacta, mas com a presença de fissuras finas e pontos de irregularidade, indicando difusão inicial de íons cloreto para dentro da matriz. A permanência prolongada (24h) na solução de $CaCl_2$ favoreceu trocas iônicas mais intensas, o que pode ter provocado retração estrutural visível. Segundo Sunardi et al. (2021), o excesso de reticulação induzido pelo cálcio pode aumentar a rigidez da matriz, mas também comprometer sua uniformidade, facilitando perdas de nutrientes. Pode ser visto também a presença do cloro na letra C, e o aumento gradual nas imagens que se seguem com relação ao aumento do tempo de molho em solução de cloreto de cálcio.

Na figura 16B, nota-se uma superfície mais regular que a do controle, com menor incidência de fissuras e com microestrutura mais uniforme. A adição de 5% de SHI parece ter favorecido a estabilidade, reduzindo microfissuras e criando barreiras adicionais à difusão de nutrientes. Esse resultado está de acordo com Ampong et al. (2022), que destacam a capacidade das substâncias húmicas em interagir com a matriz polimérica, reforçando a estrutura e modulando a disponibilidade de fósforo.

Na imagem 16C, a superfície apresenta maior número de porosidades em relação ao T1, embora ainda mais estável que o controle. O aumento do tempo de molho (48h) favoreceu a difusão parcial de nutrientes, ao mesmo tempo em que o teor de 10% de SHI contribuiu para retenção de N e P, como confirmado pelas análises químicas. Hua et al. (2024) relatam que hidrogéis contendo substâncias húmicas mantêm funcionalidade após molhos prolongados, mas sofrem rearranjos internos que levam a heterogeneidade morfológica..

A figura 16D evidencia uma matriz mais densa, com porosidades médias distribuídas de maneira relativamente uniforme. Esse padrão sugere equilíbrio entre retenção estrutural e trocas iônicas. A concentração de 15% de SHI parece atuar como fator estabilizante, reforçando a reticulação e reduzindo perdas mais intensas de NPK. Esse comportamento é compatível com os resultados de Canellas et al. (2015), que ressaltam o papel das substâncias húmicas como biopolímeros de interação que aumentam a resiliência da matriz.

A figura 16E evidencia uma matriz mais densa, com porosidades médias distribuídas de maneira relativamente uniforme. Esse padrão sugere equilíbrio entre retenção estrutural e trocas iônicas. A concentração de 15% de SHI parece atuar como fator estabilizante, reforçando a reticulação e reduzindo perdas mais intensas de NPK. Esse comportamento é compatível com os resultados de Canellas et al. (2015), que ressaltam o papel das substâncias húmicas como biopolímeros de interação que aumentam a resiliência da matriz.

A imagem 16F demonstra estrutura ainda mais heterogênea, com macrofissuras e cavidades amplas. Apesar do maior teor de SHI (25%), o tempo excessivo de imersão resultou em degradação mais acentuada da integridade superficial, compatível com a queda nos teores de N e K observados nas análises químicas. Ma et al. (2025) ressaltam que concentrações elevadas de substâncias húmicas podem melhorar a retenção de fósforo, mas não são suficientes para compensar o efeito de longos períodos de difusão iônica.

A imagem 16G apresentou superfície mais homogênea e compacta em comparação ao controle (24h), com ausência de fissuras marcantes. Isso demonstra que a retirada imediata reduziu significativamente a difusão inicial de cloro e nutrientes, favorecendo maior retenção interna. Esse resultado justifica os melhores valores obtidos no T6 em comparação ao controle. Lawrencia et al. (2021) explicam que processos de encapsulamento com retirada imediata reduzem trocas iniciais com o meio, resultando em maior eficiência de encapsulação.

A análise das Figuras 25 a 31 permite concluir que tanto o tempo de molho quanto a concentração de SHI influenciam de maneira direta a morfologia e a retenção de nutrientes nas esferas. O controle (24h) apresentou fissuras e menor retenção, enquanto o T6 (retirada imediata) mostrou a superfície mais íntegra e maior preservação de NPK. Os tratamentos com SHI revelaram que concentrações crescentes (5% a 25%) favoreceram a estabilidade, mas o tempo de imersão foi determinante: nos períodos mais longos (72h), mesmo com teores elevados de SHI, a integridade estrutural foi comprometida. Esses resultados confirmam que o equilíbrio entre formulação (teor de SHI) e processamento (tempo de molho) é essencial para garantir máxima eficiência no encapsulamento e na liberação controlada de nutrientes, como discutido por Hua et al. (2024) e Sunardi et al. (2021).

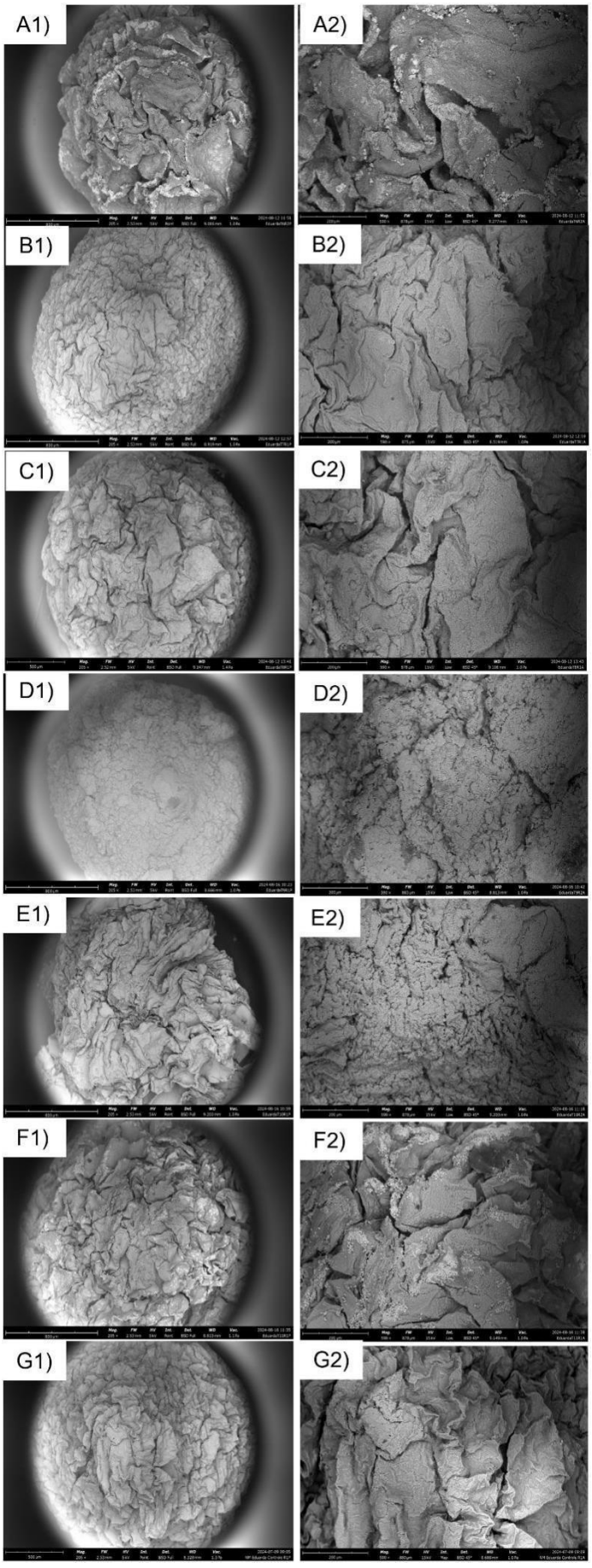

A1)
A2)
B1)
B2)
C1)
C2)
D1)
D2)
E1)
E2)
F1)
F2)
G1)
G2)

Figura 16: Análise morfológica por MEV das esferas em diferentes tempos de submersão. A1 e A2) 24h, B1 e B2) 24h, C1 e C2) 48h, D1 e D2) 48h, E1 e E2) 72H, F1 e F2) 72h e G1 e G2) 0h.

5.4.3 Avaliação das concentrações elementares das esferas por EDS

A leitura dos mapeamentos EDS (figura 17) associados à Figura 16 mostrou, de modo consistente, um aumento progressivo da intensidade do cloro (Cl) na superfície das esferas à medida que o tempo de submersão no banho/solução aumentou (comparando G1–G2 [0 h] → A/B [24 h] → C/D [48 h] → E/F [72 h]). Enquanto os elementos O e C – representativos da matriz polimérica de alginato – permaneceram como fração orgânica dominante na superfície ao longo do tempo, o sinal de Cl intensificou-se claramente com maior tempo de exposição, ao passo que os sinais de P e K tendem a diminuir ou a ficar menos evidentes superficialmente. Esse comportamento indica que, além da liberação de nutrientes, há infiltração/adsorção de íons Cl^- a partir do banho para o interior e a superfície das esferas durante o período de imersão (Fig.16). Observações de penetração iônica e troca de contra-íons em hidrogéis de alginato foram anteriormente discutidas na literatura, o que respalda esse padrão observado (Sunardi et al., 2021)).

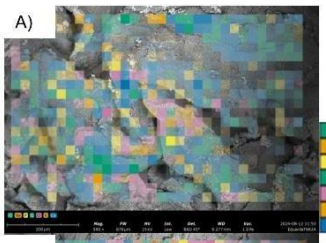
Do ponto de vista físico-químico, o incremento de Cl com o tempo de molho pode ser explicado por processos de difusão e equilíbrio iônico entre a solução externa e a matriz gelificada. Após a gelificação inicial, as esferas ainda apresentam porosidade e canais de difusão que permitem o trânsito de íons; com o tempo, os íons presentes na solução — entre eles Cl^- oriundos do banho de $CaCl_2$ — penetram e se acomodam na fase aquosa intersticial do gel ou na superfície porosa, aumentando o sinal detectado por EDS. Além disso, a necessidade de manutenção da neutralidade elétrica e o transporte de Ca^{2+} para dentro do gel podem ser acompanhados pela presença incremental de Cl^- como contra-íon na estrutura intersticial, explicando o acúmulo superficial detectado por EDS (Trenkel, 2010).

A presença crescente de cloro com tempos de molho prolongados tem consequências metodológicas e agronômicas relevantes. Em primeiro lugar, a incorporação de Cl^- nas esferas eleva a salinidade potencial do material no momento da aplicação ao solo, o que pode provocar estresse osmótico e toxicidade iônica em plantas sensíveis, afetando emergência e desenvolvimento inicial (Taiz et al., 2017). Em segundo lugar, a adsorção de Cl^- na superfície pode também alterar o perfil de liberação de outros íons (por exemplo, favorecer difusão de cátions por efeitos iônicos locais), comprometendo a previsibilidade da liberação controlada. Diante disso, o acúmulo de cloro não é um artefato neutro: é uma alteração indesejável que pode reduzir a qualidade agronômica da formulação (Trenkel, 2010; Sunardi et al., 2021).

Metodologicamente, os resultados indicam que a prática de manter as esferas longos períodos imersos no banho de $CaCl_2$ deve ser evitada quando o objetivo é minimizar a incorporação de Cl^-. A partir dos dados EDS recomenda-se retirar as esferas imediatamente após a formação superficial adequada (remoção imediata) e proceder a lavagens sucessivas

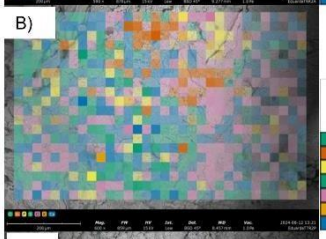
em água destilada para remover íons residuais solúveis antes da secagem.

A)



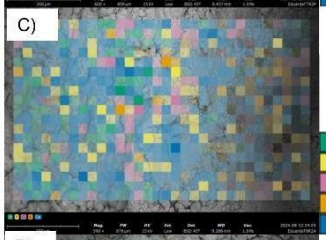
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	60.745	42.458
11	Na	Sodium	7.457	7.493
15	P	Phosphorus	3.912	5.295
16	S	Sulfur	5.419	7.592
17	Cl	Chlorine	10.319	15.984
19	K	Potassium	2.106	3.596
20	Ca	Calcium	10.042	17.582

B)



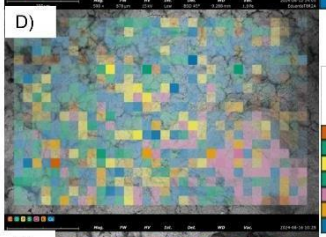
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	70.479	51.648
14	Si	Silicon	2.718	3.497
15	P	Phosphorus	2.887	4.096
16	S	Sulfur	2.448	3.596
17	Cl	Chlorine	10.395	16.883
19	K	Potassium	1.060	1.898
20	Ca	Calcium	10.013	18.382

C)



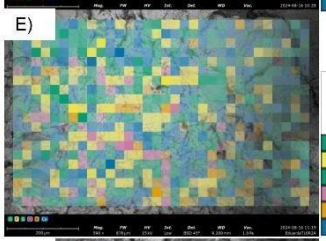
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	75.895	57.558
15	P	Phosphorus	4.363	6.406
17	Cl	Chlorine	6.551	11.011
19	K	Potassium	0.756	1.401
20	Ca	Calcium	12.435	23.624

D)



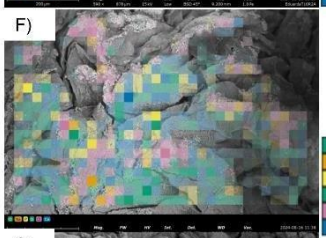
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	11.896	7.042
8	O	Oxygen	64.928	51.207
15	P	Phosphorus	2.569	3.924
16	S	Sulfur	5.219	8.249
17	Cl	Chlorine	3.511	6.137
19	K	Potassium	0.522	1.006
20	Ca	Calcium	11.356	22.435

E)



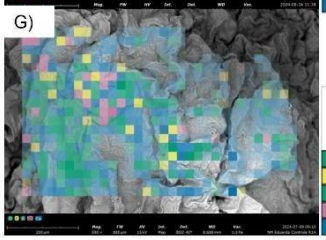
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	75.866	58.242
15	P	Phosphorus	4.100	6.094
16	S	Sulfur	5.713	8.791
17	Cl	Chlorine	2.936	4.995
19	K	Potassium	0.373	0.699
20	Ca	Calcium	11.013	21.179

F)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	39.071	23.924
11	Na	Sodium	14.557	12.813
15	P	Phosphorus	4.475	5.305
16	S	Sulfur	7.259	8.909
17	Cl	Chlorine	23.088	31.331
20	Ca	Calcium	11.551	17.718

G)



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	74.678	56.557
15	P	Phosphorus	3.754	5.506
16	S	Sulfur	5.209	7.908
17	Cl	Chlorine	4.592	7.708
20	Ca	Calcium	11.766	22.322

Figura 17 – Análise elementar por EDS das esferas em cada tempo de submersão. A1 e A) 24h, B) 24h, C1) 48h, D) 48h, E) 72H, F) 72h e G) 0h.

5.5 Testes da liberação dos nutrientes para a solução de cloreto de cálcio

A análise dos gráficos referentes à liberação de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) na solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) ao longo do tempo revela comportamentos distintos para cada macronutriente, refletindo a dinâmica de dissolução e difusão a partir das esferas encapsuladas.

No caso do N (figura 18), observa-se um pico expressivo de liberação em 4 horas (≈ 12,8%), seguido por uma redução em 8 horas e um novo aumento em 24 horas. Esse padrão pode estar relacionado a uma etapa inicial de liberação superficial rápida, correspondente ao N presente nas camadas externas da matriz, seguida por uma fase de difusão mais lenta e uma liberação subsequente associada à degradação parcial da estrutura. Resultados semelhantes foram relatados por Wu et al. (2021), que observaram um comportamento bifásico na liberação de N de fertilizantes encapsulados com alginato, atribuída à combinação de liberação imediata e controlada.

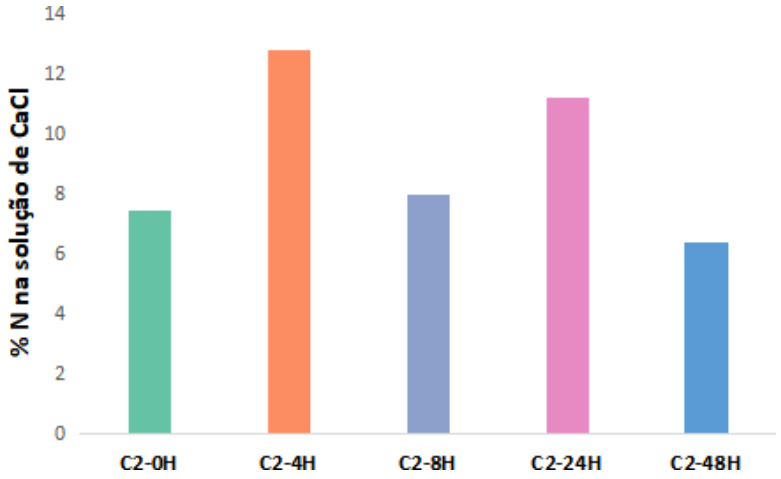


Figura 18: Gráfico de % N na solução de cloreto de cálcio em função do tempo.

Quanto ao P (figura 19), a variação percentual ao longo do tempo é mais estável, com aumento gradativo após 8 horas e maior liberação a partir de 24 horas. Esse perfil sugere que o fósforo, devido à sua menor mobilidade e maior interação com a matriz polimérica e possíveis componentes orgânicos, apresenta liberação mais dependente de processos de difusão interna e trocas iônicas. Estudos como o de Chen et al. (2020) indicam que o P, quando incorporado em sistemas encapsulados, tende a formar ligações iônicas com grupos carboxílicos do alginato, retardando sua liberação e proporcionando maior sincronização com a demanda das plantas.

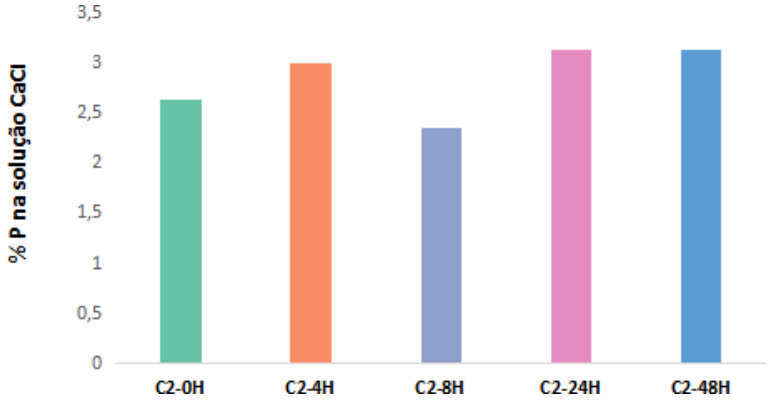


Figura19: % P na solução de cloreto de cálcio em função do tempo. **FONTE:** Autora.

Para o K (figura 20), os valores iniciais (≈ 14%) e o pico em 4 horas (≈ 15,5%) indicam rápida solubilidade e difusão do potássio na solução de $CaCl_2$, seguida de queda significativa em 8 horas e recuperação parcial em 24 horas. A rápida mobilidade do K^+ já foi descrita por Teixeira et al. (2019) em fertilizantes encapsulados, sendo atribuída à sua alta solubilidade e baixa complexação com a matriz polimérica, o que o torna mais suscetível à liberação imediata em condições de contato com soluções salinas.

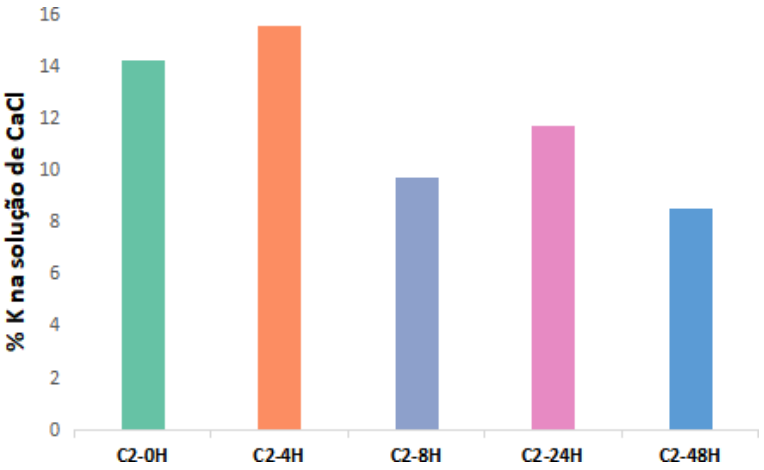


Figura 20: % de K na solução de cloreto de cálcio em função do tempo. **FONTE:** Autora.

Comparando os três nutrientes, percebe-se que a sequência de velocidade de liberação inicial foi K > N > P, o que corrobora a tendência observada em estudos com encapsulamento de NPK em alginato de sódio e aditivos orgânicos (Li et al., 2023). A interação diferencial de cada elemento com a matriz encapsulante, a solubilidade intrínseca e o tamanho iônico influenciam diretamente esses padrões. Além disso, o uso da solução de $CaCl_2$ como meio extrator acelera a troca iônica, deslocando cátions como Ca^{2+} para dentro da matriz e liberando K^+ e NH_4^+, conforme também reportado por Arafa et al. (2022).

5.6 Terceira formulação e testes da liberação em solução de cloreto de cálcio e molho com sulfato de cálcio.

5.6.1 Dados de NPK avaliados

A nova formulação testada (Tabela 7), contendo concentrações elevadas de ureia, MAP e K_2SO_4 em proporções reajustadas, apresentou diferenças relevantes no comportamento de retenção e liberação de nutrientes quando comparada aos ensaios anteriores. Os resultados da Tabela 11 demonstram que a estratégia de retirada imediata após a formação das esferas na solução de cloreto de cálcio resultou em valores mais elevados de N, P e K retidos nas partículas. Isso se deve à menor exposição ao processo de difusão iônica durante a etapa de reticulação, reduzindo as perdas iniciais. Esse achado está em consonância com Lawrencia et al. (2021), que destacam que as condições de preparo, incluindo tempo e meio de reticulação, influenciam diretamente na eficiência de encapsulamento e na liberação dos nutrientes.

Quando as esferas foram submetidas ao procedimento de enxágue triplo e posteriormente imersas em solução de sulfato de cálcio a 12%, verificou-se uma redução gradual das concentrações de NPK a cada ciclo de molho, conforme evidenciado pelos valores obtidos nas alíquotas analisadas. A análise com nitrato de prata confirmou a remoção progressiva de cloro da matriz, evidenciando a troca iônica entre o cálcio presente no sulfato e os resíduos de cloreto da etapa inicial de encapsulamento. Esse processo contribuiu para a formação de esferas com menor teor de cloro residual e maior estabilidade química, conforme já observado por Hua et al. (2024), ao estudarem hidrogéis de alginato associados ao ácido húmico, que proporcionaram maior retenção de nutrientes e menor perda em meio aquoso.

Após o terceiro molho em sulfato de cálcio, a retenção de nutrientes nas esferas diminuiu em comparação à retirada imediata, mas os valores finais permaneceram superiores ao controle dos ensaios anteriores, indicando que a formulação reajustada apresentou maior capacidade de incorporação de NPK. Esse comportamento pode ser explicado pela maior concentração inicial de nutrientes adicionada à matriz (Tabela 7), o que permitiu que, mesmo após sucessivas lavagens, quantidades significativas de N, P e K fossem mantidas nas esferas. Ampong et al. (2022) destacam que os ácidos húmicos desempenham papel essencial na proteção dos nutrientes dentro da matriz, aumentando sua eficiência agronômica.

Na tabela 11 os teores de N, P e K foram avaliados referentes as alíquotas retiradas de cada solução e das esferas secas, mediante cada tratamento. SCC: alíquotas retiradas da solução de cloreto de cálcio; M1SSC: alíquotas retiradas do primeiro molho da solução de sulfato de cálcio; M2SSC: alíquotas retiradas do segundo molho da solução de sulfato de cálcio; M3SSC: alíquotas retiradas do terceiro molho da solução de sulfato de cálcio; ERE: esferas secas retiradas imediatamente da solução de cloreto de cálcio e EAM: esferas secas após os 3 molhos em solução de sulfato de cálcio.

Tabela 11: Percentuais médios de N, P e K nos tratamentos.

Tratamentos	Média % N	Média %P	Media % K
SCC	8,74	4,35	10,33
M1SSC	1,73	1,28	4,91
M2SSC	0,13	0,74	1,58
M3SSC	0,13	0,54	0,89
ERE	0,46	5,38	2,65
EAM	1,28	3,85	4,48

A digestão das esferas secas e a posterior determinação de N,P e K demonstrou que, apesar das perdas ocorridas nos sucessivos molhos, a matriz polimérica manteve parte expressiva dos nutrientes encapsulados, sobretudo o fósforo, que se mostrou mais estável em comparação ao nitrogênio. Isso está de acordo com Canellas et al. (2015), que observaram que os compostos húmicos podem modular a disponibilidade de fósforo, reduzindo suas perdas em soluções aquosas. Já o nitrogênio apresentou maiores variações, provavelmente em função da natureza mais solúvel e volátil dos compostos nitrogenados utilizados, fato já descrito por Huang e Gu (2019), ao analisarem a mobilidade de nutrientes em substratos enriquecidos com biochar.

Portanto, a análise da tabela 11 indica que a formulação reajustada de NPK apresentou desempenho superior às anteriores, permitindo maior retenção inicial dos nutrientes, especialmente quando as esferas foram retiradas imediatamente após a formação. Entretanto, a estratégia de imersão em solução de sulfato de cálcio contribuiu para maior remoção de cloro residual, ainda que com perdas adicionais de nutrientes. Esses resultados ressaltam a importância do equilíbrio entre estabilidade estrutural, pureza iônica e eficiência de retenção para o desenvolvimento de fertilizantes encapsulados mais eficientes, em concordância com os princípios discutidos por Canellas et al. (2015), Lawrencia et al. (2021), Hua et al. (2024), Ampong et al. (2022) e Huang e Gu (2019).

5.5.1 Dados MEV

A análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (figura 21) e dos dados de mapeamento por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS/MAP) (figura 22) permitem compreender alterações estruturais e de distribuição elementar nas esferas encapsuladas, em função do corte, do contato com soluções iônicas e do tipo de sal que foi empregado no processo. A esfera íntegra retirada imediatamente da solução de cloreto de cálcio (figura 21A) apresenta uma superfície relativamente homogênea, com porosidade superficial reduzida e presença de áreas mais densas. Esse resultado demonstra que a retirada imediata após a formação preserva a integridade do hidrogel, evitando a difusão precoce de nutrientes para a solução. Esse comportamento é compatível com os achados de Sunardi et al. (2021), que relataram maior retenção de NPK em esferas retiradas rapidamente, devido à limitação das trocas iônicas iniciais com o $CaCl_2$.

Na figura 21B, o corte evidencia a microestrutura interna caracterizada por uma matriz contínua, porém com microcavidades que podem funcionar como reservatórios de nutrientes. Essa característica estrutural é fundamental para uma liberação lenta e controlada de nutrientes, já que a difusão ocorre de forma gradual através da matriz. Segundo Hua et al. (2024), a estabilidade interna dos hidrogéis de alginato reforçados com substâncias húmicas favorece tanto a retenção quanto a liberação modulada de nutrientes.

Após a primeira submersão (figura 21C), as micrografias evidenciaram maior compactação superficial, porém acompanhada de surgimento de porosidades discretas, o que sugere troca iônica com o Ca^{2+} do sulfato de cálcio. Esse processo estabiliza a matriz, mas induz difusão parcial de nutrientes, justificando a redução dos teores de NPK em relação à retirada imediata. Estudos semelhantes foram reportados por Ma et al. (2025), que mostraram a influência de sais de cálcio na estabilização estrutural de hidrogéis à base de amido e substâncias húmicas.

O corte (figura 21D) revelou maior número de microcavidades internas em comparação às esferas retiradas imediatamente, evidenciando perda de nutrientes por difusão. Essa condição é coerente com a queda gradual de NPK observada na Tabela 11. Ampong et al. (2022) explicam que substâncias húmicas podem reduzir a mobilidade de alguns nutrientes, como o fósforo, mas não evitam totalmente as perdas de nitrogênio sob condições de imersão prolongada.

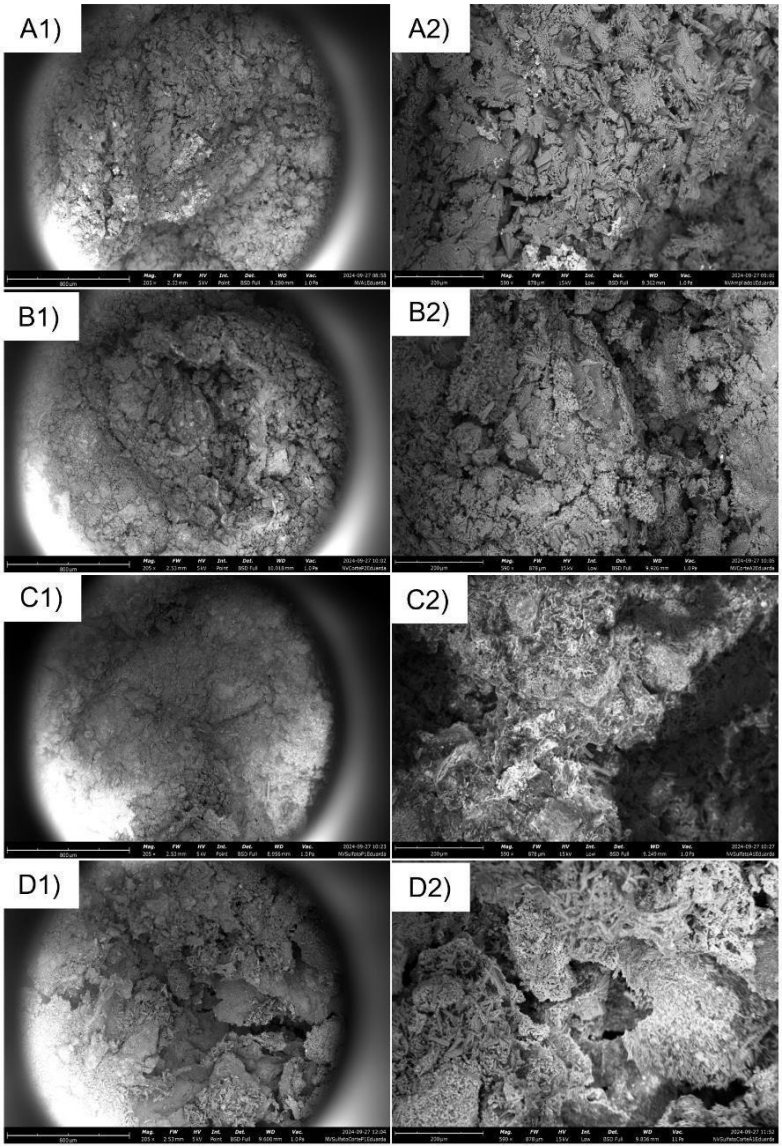


Figura 21: Imagens do MEV referentes a esfera com retirada imediata e após molhos em sulfato de sódio e secas. A1) esfera inteira com retirada imediata; A2) esfera inteira com retirada imediata imagem ampliada; B1) esfera com retirada imediata em corte transversal; B2) esfera com retirada imediata e corte transversal imagem ampliada; C1) esfera inteira após molhos em sulfato de sódio; C2) esfera inteira após molhos em sulfato de sódio imagem ampliada; D1) esfera com corte transversal após molhos em sulfato de sódio e D2) esfera seca com corte transversal após molhos em sulfato de sódio. **FONTE:** Autora.

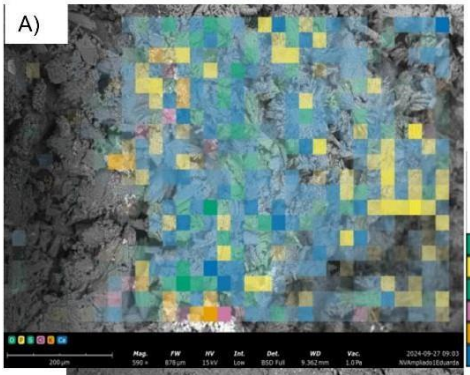
O MAP (figura 22A) mostrou distribuição homogênea de N, P e K na superfície da esfera, confirmando que o encapsulamento inicial foi eficiente e que a difusão iônica para o meio externo foi mínima nesse estágio. A literatura indica que a homogeneidade da distribuição química é determinante para a eficiência agronômica, pois garante que a liberação seja uniforme (Lawrencia et al., 2021).

A análise da figura 22B revelou uma distribuição uniforme dos nutrientes também na parte interna da esfera, sugerindo que a formulação utilizada permitiu encapsulamento eficiente em toda a matriz. Esse padrão de homogeneidade confirma os resultados observados na Tabela 11, que indicaram maiores teores de NPK nas esferas retiradas sem molho prolongado. Canellas et al. (2015) destacam que a interação de grupos carboxílicos do alginato e substâncias húmicas com cátions promove maior retenção interna de nutrientes.

O mapeamento (figura 22C) mostrou que, mesmo após sucessivos molhos, os nutrientes ainda estavam presentes em quantidades relevantes, embora menos homogêneos que nas esferas retiradas imediatamente. Esse resultado reforça que, apesar das perdas, a matriz mantém capacidade de reter nutrientes em sua estrutura. Garcia-Garcia et al. (2024) destacam que hidrogéis naturais apresentam boa funcionalidade mesmo após processos de secagem, mantendo a capacidade de liberação lenta.

As imagens da figura 22D revelaram distribuição menos uniforme dos nutrientes no interior da matriz, com áreas mais concentradas e outras empobrecidas, indicando redistribuição iônica causada pelos sucessivos molhos e pelo processo de secagem. Apesar disso, observou-se retenção significativa de fósforo, corroborando a literatura de Ibrahim et al. (2020), que destaca a maior capacidade de estabilização desse elemento por biochar e húmicos em matrizes encapsuladas.

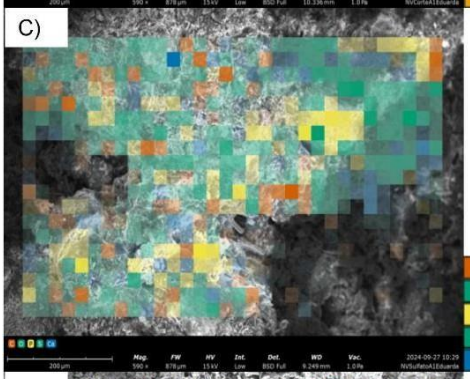
A comparação das imagens evidencia claramente o efeito dos diferentes processos de retirada, enxágue e molho em sulfato de cálcio sobre a morfologia e a retenção de nutrientes. As esferas retiradas imediatamente (figuras 21A, 21B, 22A e 22B) mostraram maior homogeneidade estrutural e melhor retenção de NPK, enquanto as esferas submetidas a molhos sucessivos (Figuras 21C, 21D, 22C e 22D) apresentaram maior porosidade, perda de uniformidade e teores reduzidos de nutrientes, embora tenham alcançado maior pureza química e menor presença de cloro. Assim, confirma-se o trade-off entre estabilidade estrutural e eficiência de encapsulamento, já reportado por Sunardi et al. (2021) e Hua et al. (2024). Esses resultados sustentam a importância de otimizar o tempo de molho e o processo de secagem para equilibrar a eficiência de retenção e a estabilidade química, visando sistemas de fertilização mais sustentáveis e eficazes.



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	70.831	52.000
15	P	Phosphorus	4.151	5.900
16	S	Sulfur	8.155	12.000
17	Cl	Chlorine	4.056	6.600
19	K	Potassium	1.171	2.100
20	Ca	Calcium	11.637	21.400



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
7	N	Nitrogen	7.519	4.695
8	O	Oxygen	61.492	43.856
15	P	Phosphorus	3.906	5.395
16	S	Sulfur	2.166	3.097
17	Cl	Chlorine	12.008	18.981
19	K	Potassium	1.662	2.897
20	Ca	Calcium	9.841	17.582
26	Fe	Iron	1.404	3.497



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	19.094	12.900
8	O	Oxygen	67.331	60.600
15	P	Phosphorus	3.386	5.900
16	S	Sulfur	5.266	9.500
20	Ca	Calcium	4.923	11.100



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	20.366	12.088
8	O	Oxygen	56.980	45.055
15	P	Phosphorus	7.634	11.688
16	S	Sulfur	7.879	12.488
20	Ca	Calcium	6.456	12.787
69	Tm	Thulium	0.399	3.297
74	W	Tungsten	0.286	2.597

Figura 22: Análise elementar das esferas com retirada imediata e após molhos em sulfato de sódio e secas. A) esfera inteira com retirada imediata; B) esfera com retirada imediata em corte transversal; C) esfera inteira após molhos em sulfato de sódio e D) esfera com corte transversal após molhos em sulfato de sódio. **FONTE:** Autora.

5.7 Formulações finais dos fertilizantes encapsulados com SHI, biochar e AH

5.7.1 Avaliação dos teores de NPK nas esferas

A análise dos teores médios de NPK obtidos nas esferas encapsuladas (Tabela 12) evidencia a eficiência do processo de encapsulamento e a capacidade de retenção dos nutrientes nas diferentes formulações. Observa-se que, de modo geral, os teores residuais de N, P e K permaneceram dentro das faixas esperadas para fertilizantes de liberação lenta, o que indica que a matriz de alginato, associada ou não a aditivos orgânicos, foi capaz de proteger e reter os nutrientes durante o período de teste. Resultados semelhantes foram reportados por Arafa et al. (2022), que verificaram manutenção significativa de NPK em fertilizantes encapsulados com alginato e argila após testes de liberação, atribuindo esse comportamento à barreira física criada pela rede polimérica.

O teor de nitrogênio apresentou ligeira variação entre as formulações, possivelmente relacionada à interação química do N com a matriz e aos aditivos utilizados. Estudos como o de Wu et al. (2021) apontam que a incorporação de biochar e substâncias húmicas em sistemas encapsulados pode favorecer a retenção de nitrogênio amoniacal devido à elevada capacidade de troca catiônica e à formação de ligações de hidrogênio com grupos funcionais presentes nesses aditivos. Esse efeito pode explicar valores mais altos de N residual em formulações contendo biochar ou SHI, quando comparadas ao controle.

Para o fósforo, os teores residuais observados indicam baixa mobilidade do nutriente dentro da matriz encapsulante, especialmente em formulações com substâncias húmicas. Segundo Li et al. (2023), o fósforo tende a interagir fortemente com grupos carboxílicos e fenólicos presentes nas substâncias húmicas, o que reduz sua difusão e, consequentemente, a taxa de liberação inicial. Essa característica é desejável em solos tropicais de baixa disponibilidade de P, uma vez que prolonga a oferta do nutriente para as plantas.

No caso do potássio, os valores remanescentes também demonstram influência significativa da formulação. Esferas contendo biochar apresentaram maior retenção de K, o que pode ser atribuído à alta área superficial e à presença de grupos oxigenados no biochar, que adsorvem cátions potássicos de forma eficiente (Zhang et al., 2020). Esse comportamento foi igualmente observado por Chen et al. (2020) em fertilizantes de liberação lenta enriquecidos com biochar, onde a adsorção de K contribuiu para reduzir perdas por lixiviação.

Comparando-se os três macronutrientes, nota-se que o K apresentou maior mobilidade que o P, comportamento esperado devido à sua menor tendência a formar ligações químicas estáveis na matriz polimérica. Já o N apresentou comportamento intermediário, influenciado tanto pela forma química presente quanto pela capacidade de adsorção da matriz e dos aditivos. Esse padrão é coerente com a literatura, onde a ordem de retenção em sistemas encapsulados geralmente segue P > N > K, devido às diferenças de interação química e carga iônica (Teixeira et al., 2019).

Em síntese, os valores apresentados na Tabela 12 reforçam que a combinação de alginato de sódio com aditivos orgânicos, como biochar, ácido húmico e substância húmica íntegra, contribui para a modulação da retenção de nutrientes no interior das esferas, oferecendo potencial para formulações mais eficientes de fertilizantes de liberação lenta adaptados às condições de solos tropicais. A manutenção de teores residuais adequados de NPK após os testes é indicativa de um sistema encapsulado com capacidade real de reduzir perdas e aumentar a eficiência agronômica.

Tabela 12: Teores médios de NPK nas esferas após análises.

Tratamentos	Média % N N(mm-1)	Média de K (g kg-1)	Média P(g kg-1)
SHI 2%	13,98	11,24	2,36
Biochar 2%	14,42	12,97	2,34
AH 2%	4,45	5,02	1,59

SHI 15%	10,22	9,8	2,22
Biochar 15%	8,96	6,01	1,15
AH 15%	7,14	5,59	0,97

5.7.2 Determinação das características morfológicas das esferas por MEV

A análise por MEV das esferas encapsuladas com diferentes concentrações de ácido húmico (AH), biochar e substância húmica íntegra (SHI) (figura 23) revelou diferenças marcantes na morfologia superficial e na estrutura interna, evidenciando o impacto direto da natureza e da concentração dos aditivos na organização da matriz de alginato.

Na Figura 23A referentes às formulações com AH, observa-se que as esferas com 2% apresentaram superfície relativamente homogênea, com poucas fissuras e porosidade moderada. Já na formulação com 15% (figura 23B), a superfície se mostrou mais rugosa e com microfissuras pronunciadas, possivelmente devido à incorporação de maior quantidade de compostos orgânicos que alteram a densidade da matriz. Comportamento semelhante foi descrito por Rashid et al. (2023), que observaram aumento da rugosidade superficial e heterogeneidade estrutural em microcápsulas de fertilizantes contendo altas proporções de húmicos, o que influencia a taxa de liberação dos nutrientes.

As figuras 23C e 23D, correspondentes às formulações com biochar, demonstram que a adição desse material provoca aumento significativo na irregularidade superficial, com presença de partículas escuras incrustadas na matriz e maior número de poros interconectados. Essa característica pode favorecer tanto a retenção quanto a difusão controlada de nutrientes, em função da alta área superficial e da capacidade de adsorção do biochar. Observações semelhantes foram reportadas por Chen et al. (2020), que atribuíram ao biochar a formação de uma rede de microcanais na superfície das cápsulas, promovendo maior interação com a solução circundante. A formulação com 15% apresentou estrutura ainda mais porosa e fragmentada, o que pode aumentar a taxa inicial de liberação, mas também ampliar a retenção de nutrientes nos microporos internos.

Nas Figuras 23E e 23F, relativas às formulações com SHI, nota-se que a concentração de 2% resultou em superfície relativamente compacta, com porosidade mais distribuída e sem aglomerados aparentes. Já a formulação com 15% apresentou textura mais irregular, com presença de flocos e estruturas lamelares típicas das substâncias húmicas íntegra, possivelmente resultantes da agregação de macromoléculas húmicas na matriz. Segundo Liang et al. (2022), a presença de SHI em concentrações elevadas pode promover interações físico-químicas mais intensas com o alginato, gerando heterogeneidade estrutural e, consequentemente, modulando o perfil de liberação dos nutrientes.

De forma geral, a comparação entre as formulações de 2% e 15% para todos os aditivos mostra que o aumento da concentração tende a intensificar a rugosidade e a heterogeneidade superficial, além de influenciar a distribuição de poros e fissuras. Essas alterações morfológicas são diretamente relacionadas ao comportamento de liberação dos nutrientes, uma vez que superfícies mais rugosas e porosas podem facilitar o contato da solução com a matriz e, assim, alterar a cinética de difusão. Esse padrão é coerente com os resultados observados por Arafa et al. (2022), que verificaram que cápsulas mais porosas liberam nutrientes mais rapidamente no início, mas podem manter uma liberação sustentada devido à retenção em microcanais internos.

A aplicação do MEV no presente estudo também permitiu identificar a incorporação efetiva dos aditivos na matriz de alginato, evidenciada pela presença de partículas ou aglomerados característicos de cada material. Essa constatação é importante, pois confirma a eficiência do processo de encapsulamento e a integração física dos componentes, aspecto

ressaltado por Zhang et al. (2021) como determinante para a eficácia de fertilizantes de liberação lenta em sistemas agrícolas.

Assim, as imagens obtidas indicam que a modulação da concentração e do tipo de aditivo orgânico é uma estratégia viável para ajustar a microestrutura das esferas encapsuladas, influenciando diretamente a dinâmica de liberação de NPK e a performance agronômica.

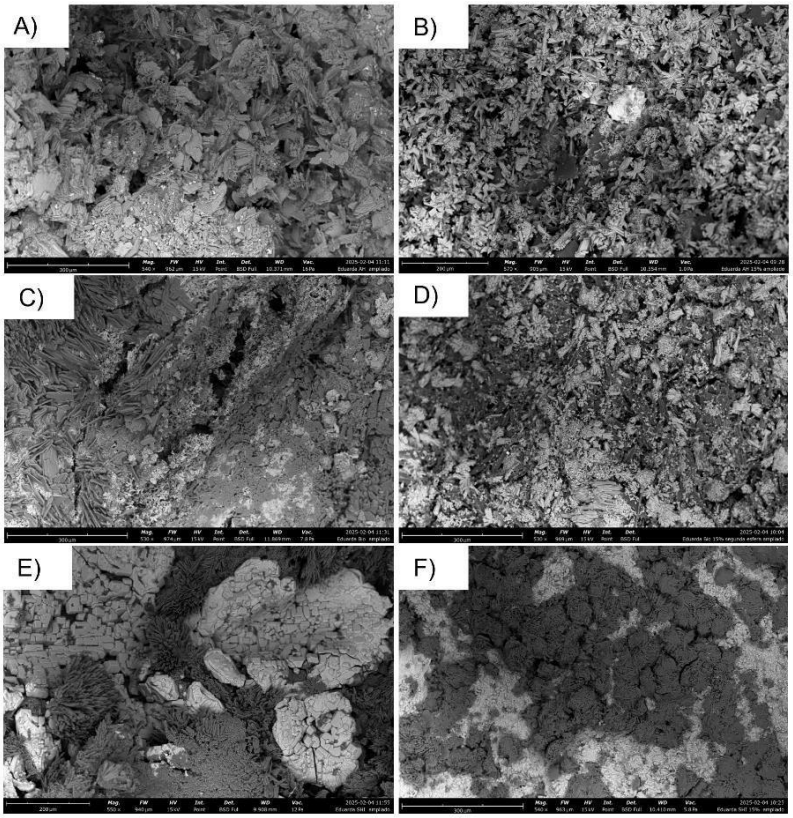


Figura 23: Análise morfológica por MEV das esferas com as formulações com SHI, Biochar e AH. A) fertilizante composto por NPK + 2% de AH, B) fertilizante composto por NPK + 15% de AH , C) fertilizante composto por NPK + 2% de Biochar, D) fertilizante composto por NPK + 15% de Biochar, E) fertilizante composto por NPK + 2% de SHI e F) fertilizante composto por NPK + 15% de SHI.

5.7.3 Determinação da composição elementar por EDS

A análise de EDS apresentada na Figura 24 revelou diferenças marcantes na composição superficial das esferas encapsuladas de acordo com o aditivo orgânico incorporado (SHI, biochar e ácido húmico). Em todas as formulações, o carbono (C) e o oxigênio (O) foram predominantes, confirmando a presença da matriz polimérica de alginato e da contribuição orgânica dos aditivos. No entanto, a intensidade relativa desses elementos variou, refletindo a natureza química de cada material adicionado. Essa diferença confirma que a escolha do aditivo influencia não apenas as propriedades físicas e químicas do encapsulante, mas também a distribuição elementar de nutrientes e sais reticulantes (Trenkel, 2010).

Na formulação com substância húmica íntegra (SHI), o mapeamento EDS mostrou maior predominância de C e O, além de sinais claros de fósforo (P) e potássio (K). Esse padrão pode ser explicado pela alta densidade de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos presentes na SHI, capazes de complexar nutrientes e interagir com a rede polimérica, favorecendo sua retenção superficial. Segundo Severgnini (2021), a presença de substâncias húmicas em fertilizantes encapsulados aumenta a estabilidade e a capacidade de troca catiônica, o que

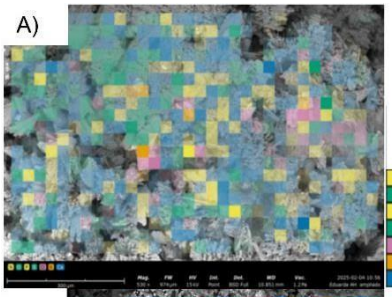
justifica o enriquecimento em P e K. Essa característica sugere que as formulações com SHI podem promover melhor disponibilização gradual desses nutrientes no solo.

As esferas formuladas com biochar apresentaram um comportamento distinto. O EDS indicou predominância ainda maior de carbono, coerente com a elevada fração carbonosa do material, mas com menor intensidade de P e K na superfície. Essa composição sugere que o biochar atuou mais como reforço estrutural e adsorvente do que como fornecedor direto de nutrientes, contribuindo para a rigidez da matriz e para a modulação da liberação, mas sem enriquecimento elementar significativo na superfície. Estudos apontam que o biochar pode aumentar a estabilidade das cápsulas e reduzir perdas por lixiviação, mas tende a reter nutrientes mais fortemente em sua matriz porosa, diminuindo sua disponibilidade imediata (Zhang et al., 2020).

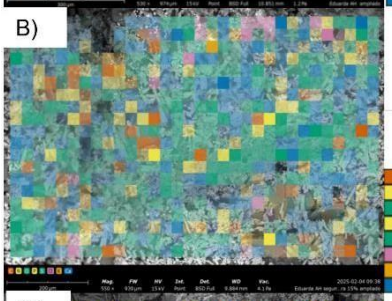
Na formulação com ácido húmico (AH), o mapeamento EDS revelou uma distribuição intermediária: houve presença relevante de C e O, além de sinais de P e K, mas em intensidades menores que na formulação com SHI. Essa diferença pode estar relacionada ao fato de que o ácido húmico representa apenas uma fração da substância húmica total, com menor diversidade de grupos funcionais ativos. Como relatado por Canellas e Olivares (2014), os ácidos húmicos apresentam capacidade de complexação moderada, influenciando positivamente a retenção de nutrientes, mas sem a mesma abrangência da SHI. Dessa forma, a formulação com AH pode contribuir para a liberação controlada, mas em menor intensidade que a SHI.

De modo comparativo, a Figura 24 evidencia que a presença de SHI favoreceu maior acúmulo superficial de nutrientes (P e K), o biochar aumentou a proporção de carbono estrutural com menor expressão de nutrientes, e o ácido húmico promoveu efeito intermediário. Essas diferenças indicam que a escolha do aditivo orgânico tem impacto direto sobre a composição superficial das cápsulas e, consequentemente, sobre o padrão de liberação de nutrientes. Portanto, a formulação com SHI se destaca por equilibrar composição orgânica e presença de

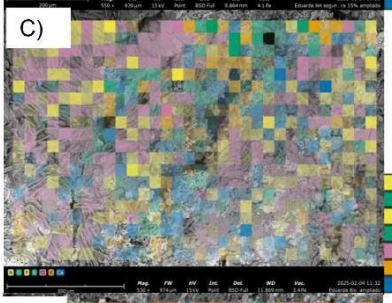
nutrientes, enquanto biochar e AH atuam mais como moduladores estruturais da matriz encapsulante.



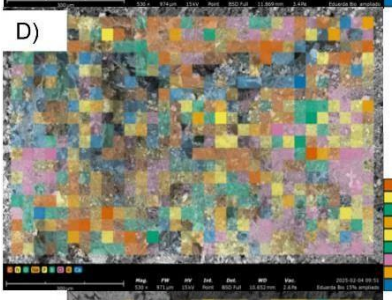
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
7	N	Nitrogen	9.931	6.194
8	O	Oxygen	57.507	40.959
15	P	Phosphorus	5.578	7.692
16	S	Sulfur	3.499	4.995
17	Cl	Chlorine	8.038	12.687
19	K	Potassium	2.009	3.497
20	Ca	Calcium	13.438	23.976



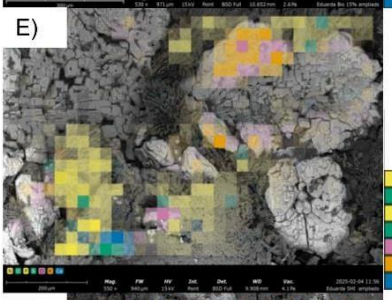
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	14.700	9.291
7	N	Nitrogen	6.504	4.795
8	O	Oxygen	60.272	50.749
15	P	Phosphorus	2.083	3.397
16	S	Sulfur	5.209	8.791
17	Cl	Chlorine	2.677	4.995
19	K	Potassium	1.214	2.498
20	Ca	Calcium	7.341	15.485



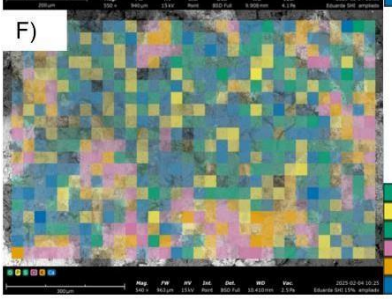
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
7	N	Nitrogen	20.716	11.211
8	O	Oxygen	27.209	16.817
15	P	Phosphorus	3.346	4.004
16	S	Sulfur	7.595	9.409
17	Cl	Chlorine	26.892	36.837
19	K	Potassium	8.682	13.113
20	Ca	Calcium	5.560	8.609



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	38.615	28.172
7	N	Nitrogen	16.199	13.786
8	O	Oxygen	32.994	32.068
11	Na	Sodium	0.572	0.799
15	P	Phosphorus	3.132	5.894
16	S	Sulfur	0.718	1.399
17	Cl	Chlorine	3.432	7.393
19	K	Potassium	1.220	2.897
20	Ca	Calcium	3.118	7.592



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
7	N	Nitrogen	11.761	7.200
8	O	Oxygen	50.917	35.600
15	P	Phosphorus	12.262	16.600
16	S	Sulfur	0.856	1.200
17	Cl	Chlorine	12.584	19.500
19	K	Potassium	10.535	18.000
20	Ca	Calcium	1.085	1.900



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	50.134	30.400
15	P	Phosphorus	4.088	4.800
16	S	Sulfur	6.171	7.500
17	Cl	Chlorine	13.617	18.300
19	K	Potassium	12.822	19.000
20	Ca	Calcium	13.167	20.000

Figura 24: Análise elementar das esferas com as formulações com AH, Biochar e SHI.A) fertilizante composto por NPK + 2% de AH, B) fertilizante composto por NPK + 15% de AH , C) fertilizante composto por NPK + 2%

de Biochar, D) fertilizante composto por NPK + 15% de Biochar, E) fertilizante composto por NPK + 2% de SHI e F) fertilizante composto por NPK + 15% de SHI.

5.8 Experimento de liberação lenta dos fertilizantes em água

A análise estatística dos resultados obtidos para a liberação de nutrientes após 30 dias de incubação em água destilada mostrou diferenças significativas entre os tratamentos, conforme evidenciado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Foram avaliados os teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), permitindo identificar a influência de cada aditivo orgânico (SHI, biochar e ácido húmico) sobre a taxa de liberação em comparação com o tratamento apenas com NPK encapsulado (T4).

A liberação de potássio (figura 25) mostrou comportamento semelhante ao do nitrogênio, com T4 apresentando a maior taxa (letra "a") e os tratamentos com aditivos orgânicos resultando em menores liberações. O biochar (T2) foi o que apresentou a maior capacidade de retenção de potássio entre os aditivos, diferindo estatisticamente de T4, o que pode ser atribuído à sua estrutura porosa com alta capacidade de troca catiônica (Antón-Herrero et al., 2021; Hossain et al., 2020). Os tratamentos com SHI (T1) e AH (T3) também reduziram a liberação, mas se mantiveram em grupos estatísticos próximos, sugerindo que, embora as substâncias húmicas exerçam efeito de retenção, este é mais relevante para fósforo do que para potássio (Ukalska-Jaruga et al., 2021).

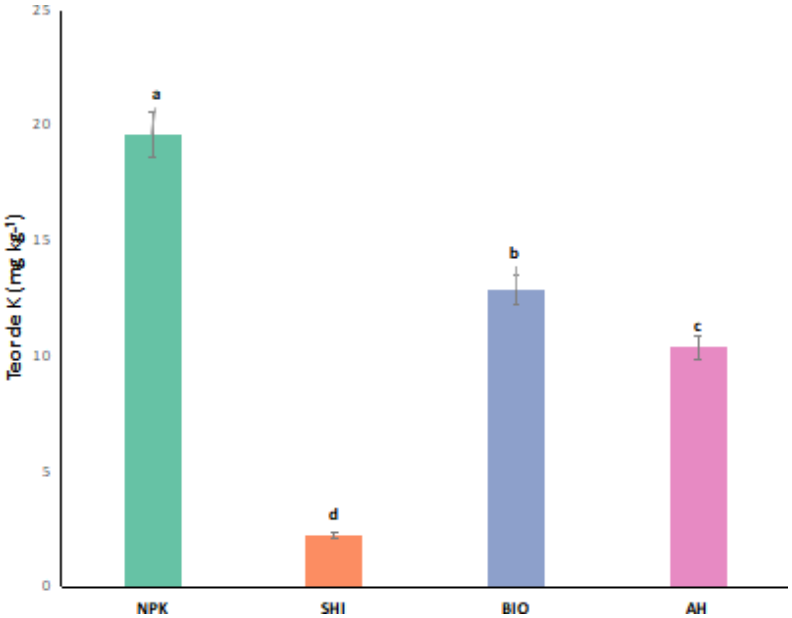


Figura 25: Teor de K (mg/Kg) nos tratamentos. A, B, C e D, representam a diferença estatística dentre os tratamentos, sendo A para maior e D menor liberação. **FONTE:** Autora.

No caso do fósforo (figura 26), a análise de Tukey mostrou diferenças ainda mais evidentes entre os tratamentos. O T4 novamente apresentou a maior taxa de liberação, agrupado como estatisticamente superior (letra "a"). Em contraste, T1 (SHI) e T3 (AH) apresentaram as menores liberações, em grupos distintos (letras "b" e "c"), demonstrando o efeito das substâncias húmicas na retenção de fosfatos. A literatura confirma que os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam forte afinidade por fósforo, formando ligações estáveis que reduzem a liberação imediata (Guo et al., 2022; Hua et al., 2024). O biochar (T2) também reduziu a liberação em comparação com T4, mas foi estatisticamente superior aos tratamentos com

substâncias húmicas, confirmando sua ação complementar como sorvente, embora menos eficiente para P do que para N (Huang; Gu, 2019).

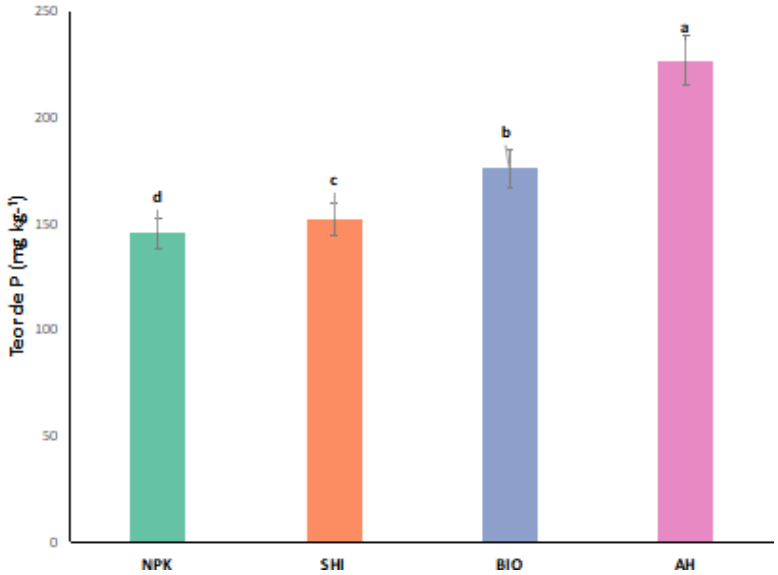


Figura 26: Teor de P (mg/Kg) nos tratamentos. A, B, C e D, representam a diferença estatística dentre os tratamentos, sendo A para maior e D menor liberação. **FONTE:** Autora.

Os resultados (figura 27), demonstraram que a maior liberação de nitrogênio ocorreu no tratamento T4 (apenas NPK encapsulado), diferindo estatisticamente dos demais (letra “a”). Esse resultado confirma que a matriz de alginato sem aditivos não é suficiente para reter o nutriente, permitindo sua difusão mais rápida para a solução. Já os tratamentos T1 (SHI) e T3 (AH) apresentaram liberação significativamente menor, agrupados em letras diferentes do controle, indicando maior retenção do elemento. Esse comportamento está relacionado à capacidade das substâncias húmicas de formar complexos com compostos nitrogenados, retardando sua solubilização (CANELLAS et al., 2015; Ampong et al., 2022). O biochar (T2) apresentou desempenho intermediário, não diferindo estatisticamente de T1 e T3 em alguns casos, confirmando seu papel na adsorção de compostos nitrogenados.

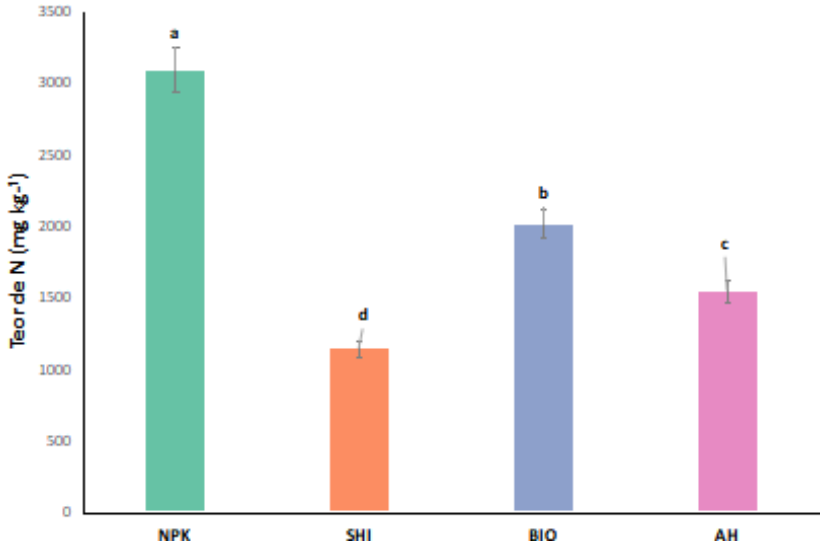


Figura 27: de N (mg/Kg) nos tratamentos. A, B, C e D, representam a diferença estatística dentre os tratamentos, sendo A para maior e D menor liberação.**FONTE:** Autora.

A análise estatística evidencia que o tratamento T4 (NPK puro) foi consistentemente o de maior liberação de nutrientes, destacando-se em todas as análises como grupo estatístico isolado. Em contrapartida, T1 (SHI) e T3 (AH) foram os mais eficientes na retenção de N e P, enquanto T2 (biochar) apresentou melhor desempenho para K. Esse padrão confirma que cada aditivo orgânico exerce mecanismos distintos de interação: as substâncias húmicas agem principalmente via complexação química e formação de pontes de hidrogênio com N e P (Ma et al., 2025), enquanto o biochar atua predominantemente como matriz física de retenção de cátions (Ibrahim et al., 2020; Hossain et al., 2020).

Portanto, os resultados reforçam que a associação de materiais orgânicos com a matriz de alginato promoveu perfis de liberação significativamente mais controlados quando comparados ao encapsulamento apenas com NPK. Tais achados corroboram estudos prévios que destacam a importância da integração de compostos húmicos e biochar em fertilizantes de liberação lenta, potencializando a eficiência agronômica e a sustentabilidade ambiental (Lawrencia et al., 2021; Fernandes et al., 2023).

5.8.1 Análise do pH e da condutividade elétrica

A análise do pH e da condutividade elétrica (CE) das soluções resultantes dos ensaios de liberação dos fertilizantes encapsulados revelou variações significativas devido à presença dos aditivos orgânicos nos tratamentos. Nos tratamentos avaliados, o T1 (substância húmica íntegra – SHI), o T2 (biochar) e o T3 (ácido húmico – AH) apresentaram comportamentos distintos quando comparados ao controle, sem aditivos.

Analisando a tabela 13, nota-se que o tratamento T2, contendo biochar, apresentou pH próximo à neutralidade ou levemente alcalino, devido à natureza alcalina do biochar produzido pela pirólise, que contém grupos minerais básicos e capazes de atuar como tampão químico (Zhang et al., 2020). Essa característica aumenta a capacidade tamponante do sistema e favorece a liberação gradual dos nutrientes, especialmente o fósforo, cuja solubilidade é influenciada pelo pH. A condutividade elétrica mais elevada observada para este tratamento indica uma

liberação controlada e prolongada dos íons nutricionais, o que está em concordância com o aumento da complexidade morfológica e da liberação lenta conforme reportado por Wu et al. (2025).

No tratamento T1, contendo substância húmica íntegra (SHI), verificou-se um pH levemente ácido em relação ao controle. Esse fato é justificado pela liberação de íons H^+ oriundos dos grupos carboxílicos e fenólicos inerentes à estrutura húmica (Canellas et al., 2015; Olk et al., 2018). Esta acidificação moderada melhora a disponibilidade de micronutrientes como ferro e manganês, otimizando a eficiência do fertilizante. Ademais, a CE mais elevada nestas amostras reflete a capacidade da SHI de estabilizar e liberar nutrientes progressivamente, conforme evidenciado por Liu et al. (2021).

O tratamento T3, com ácido húmico (AH), também apresentou um pH mais ácido em relação ao controle, porém os valores ficaram entre os obtidos para SHI e controle, indicando efeitos semelhantes, porém menos pronunciados. Tal comportamento se deve à menor complexidade estrutural do AH comparada ao SHI (Olk et al., 2018). A maior condutividade elétrica do AH reflete a liberação gradual de nutrientes estabilizados pelos grupos funcionais ácidos presentes na molécula, conferindo modulação controlada da disponibilidade de nutrientes no tempo.

Por último, o controle apresentou pH e CE menores e menos estáveis, caracterizando uma liberação de nutrientes mais rápida e menos controlada, condição propícia para perdas por lixiviação e redução da eficiência do fertilizante. A superfície lisa e densa das esferas do controle observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) reforça a menor porosidade e capacidade tamponante, corroborando a liberação rápida sem controle (conforme descrito no trecho referente à análise morfológica).

Portanto, a presença dos aditivos SHI ,biochar eAH mostrou-se fundamental para modular e prolongar a liberação de nutrientes, conferir maior estabilidade química às soluções e potencializar a eficiência dos fertilizantes de liberação lenta, contribuindo para estratégias mais sustentáveis na agricultura.

Tabela 13: Média do pH e da Condutividade Elétrica (CE) dos tratamentos e do controle após 30 dias do experimento.

Tratamentos	Média do pH	Média CE (µS/cm)
T1	7,814	1205,6
T2	7,602	1043,8
T3	7,048	1135
Controle	6,802	1120,96

5.8.2 Análise da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos fertilizantes

Analisando a figura 28, algumas informações importantes são vistas com relação à caracterização FTIR das esferas encapsuladas mostrou alterações consistentes nas bandas de carboxilato e hidroxila associadas ao alginato, principalmente nos tratamentos com 15 % de aditivo orgânico. O deslocamento do pico COO^- ($\approx$ 1 600 cm^{-1}) em comparação ao alginato puro confirma a reticulação por íons Ca^{2+}, que formam ligações iónicas com os grupos

carboxílicos (Wang et al., 2020). Estudos anteriores com matrizes semelhantes também observaram mudanças similares, destacando a influência do reticulante iónico na densidade da matriz e no controle da liberação de nutrientes (Arafa et al., 2022).

Nos espectros das amostras com ácido húmico (AH) e substância húmica íntegra (SHI), foi possível identificar forte absorção nas regiões correspondentes a O–H (~3 400 cm^{-1}) e C=O (~1 600–1 700 cm^{-1}), evidenciando a presença de grupos carboxílicos e aromáticos característicos de substâncias húmicas. Essas alterações indicam interações do tipo ligação de hidrogênio entre o húmico e o alginato, o que é coerente com os resultados obtidos por Garcia et al. (2024), que verificaram maior retenção e disponibilidade de nutrientes quando há presença de substânciahúmica nos fertilizantes.

Nas formulações com biochar, os espectros revelaram intensificação das bandas aromáticas e oxigenadas (~1 600 cm^{-1} e ~1 040–1 080 cm^{-1}), especialmente no tratamento com 15 %. Isso confirma a presença de estruturas aromáticas presentes no biochar. Similarmente, análises de biochar enriquecido com alginato mostraram aumento da adsorção de nutrientes como K^+ e NO_3^-, devido à presença de grupos funcionais e alta área superficial (Wang et al., 2018).

Também foi observada atenuação nas bandas referentes aos fertilizantes inorgânicos (como ureia, fosfato), o que sugere que os compostos orgânicos mascaram ou interagem fisicamente com os sinais FTIR destes compostos, indicando sua efetiva incorporação na matriz encapsulada. Estudos com sistemas similares de alginato encapsulado reportam comportamento semelhante, reforçando a capacidade de integração dos fertilizantes na estrutura sólida (Canellas et al.,2015).

A comparação entre os tratamentos 2 % e 15 % mostra um comportamento claro: quanto maior a concentração de aditivo, maior a intensidade das bandas relacionadas a grupos funcionais que promovem retenção de nutrientes; além disso, o padrão de liberação técnica dos fertilizantes encapsulados torna-se mais controlado. Estudos com fertilizantes à base de biochar e alginato mostram que o aumento do teor de biochar reduz significativamente o índice de liberação ao longo do tempo (Sunardi et al.,2021).

Em síntese, a análise FTIR demonstra que a introdução de biochar, AH e SHI em concentrações maiores aprimora a estrutura química das esferas encapsuladas, promovendo maior capacidade de retenção e liberação sincronizada de nutrientes. Tais características são fundamentais para a viabilidade de fertilizantes de liberação lenta em solos tropicais, onde perdas por lixiviação são frequentes (Lawrencia et al., 2021). Para aprimorar a compreensão do desempenho agronômico, recomenda-se a correlação entre esses padrões espectrais e os dados quantitativos de liberação de NPK, testes em solo e análises microestruturais adicionais.

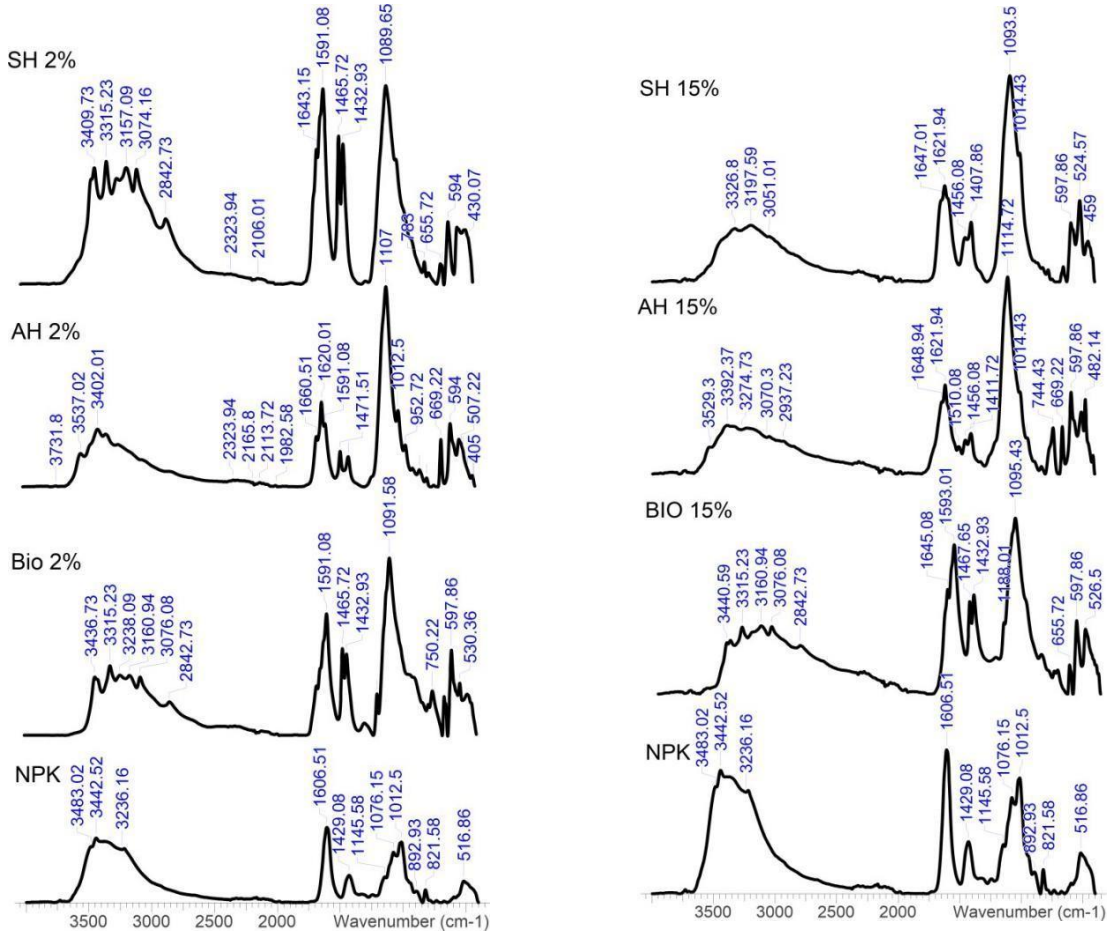


Figura 28: Análise estrutural por FTIR.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho evidenciou que a formulação de fertilizantes de liberação lenta à base de NPK encapsulado em matriz de alginato de sódio, enriquecida ou não com biochar, ácido húmico e substância húmica íntegra, constitui uma abordagem inovadora e tecnicamente viável para a melhoria da eficiência do uso de nutrientes em solos tropicais. O método de produção por gotejamento em solução de cloreto de cálcio mostrou-se eficiente na formação de esferas estáveis, com encapsulação homogênea dos nutrientes.

A caracterização por FTIR revelou alterações estruturais consistentes entre os tratamentos, principalmente na presença de aditivos orgânicos em maiores concentrações, evidenciando interações químicas que podem contribuir para um controle mais preciso da liberação de nutrientes. O deslocamento e intensificação de bandas associadas a grupos carboxílicos, hidroxilas e estruturas aromáticas confirmaram a efetiva incorporação e interação entre matriz e aditivos, em consonância com estudos anteriores sobre encapsulação e funcionalização de fertilizantes.

O ensaio de liberação em meio aquoso confirmou que o encapsulamento em alginato de sódio proporcionou liberação gradual e controlada de nitrogênio, fósforo e potássio, reduzindo a solubilização imediata observada no tratamento controle com apenas NPK encapsulado. A presença de biochar reduziu a taxa de liberação inicial, provavelmente pela adsorção superficial de íons e pelo aumento da tortuosidade dos canais de difusão, enquanto as substâncias húmicas contribuíram para um perfil mais equilibrado de liberação, associado à complexação e retenção química dos nutrientes.

A combinação dessas características confere às formulações desenvolvidas potencial para atender às demandas da agricultura tropical brasileira, marcada por desafios como elevada lixiviação de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica e forte dependência de fertilizantes importados. Além de melhorar a eficiência agronômica, essas tecnologias podem reduzir impactos ambientais, favorecer a sustentabilidade econômica e alinhar-se às metas do Plano Nacional de Fertilizantes.

Em síntese, a pesquisa apresentou evidências de que a integração de matrizes poliméricas naturais e aditivos orgânicos pode gerar fertilizantes mais eficientes e ambientalmente responsáveis. Entretanto, a consolidação dessa tecnologia depende de estudos complementares que validem seu desempenho em diferentes condições edafoclimáticas e sistemas produtivos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves, João & Faleiro, Lucas & Rezende, Cláudia. (2023). **Fertilizantes de liberação controlada e seus efeitos no milho**. Agrarian. 16. e16772. 10.30612/agrarian.v16i56.16772.

Amoah-Antwi, C.; Kwiatkowska-Malina, J.; Szara, E.; Fenton, O.; Thornton, SF; Malina, G. **Avaliação dos fatores que controlam as mudanças estruturais de ácidos húmicos em solos tratados com materiais orgânicos para melhorar a funcionalidade do solo.** *Agronomy* 2022 , *12* , 283. https://doi.org/10.3390/agronomy12020283

Amoakwah, Emmanuel & Rahman, Arifur& Islam, Rafiq& FRIMPONG, Kwame& Christian, Phares& SACKEY, Louis &Asirifi, Isaac & Arthur, Emmanuel. (2023). **Increased humic materials explain aggregate-protected carbon and nitrogen accumulation in biochar-amended tropical soils**. Pedosphere. 34. 10.1016/j.pedsph.2023.07.006.

AMPONG, K.; THILAKARANTHNA, M. S.; GORIM, L. Y. **Understanding the role of humic acids on crop performance and soil health.** *Frontiers in Agronomy*, v. 4, p. 1–15, 2022. DOI: https://doi.org/10.3389/fagro.2022.848621

ANTÓN-HERRERO, R. et al. **Synergistic effects of biochar and biostimulants on nutrient and toxic elementuptake by pepper in contaminatedsoils**. *Journalofthe Science of Food andAgriculture*, v. 102, p. 1690–1702, 2021. DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.11343

ARAFA, A. A. et al. **Effectsofurea release behavior in Algebra/HTACC gel beads**. Journal of Agriculture and Food Chemistry, v. 70, p. 1223–1231, 2022.

ARRIETA, A. A. et al. Encapsulatedslow-release fertilizers: a review. *J. Sci. Technol. Appl.*, 2025. DOI: 10.34294/j.jsta.25.18.107

Assia Ben Amor, Marina Arenas, Julia Martín, Abdelkader Ouakouak, Juan Luis Santos, Irene Aparicio, Esteban Alonso, Noureddine Hamdi, **Alginate/geopolymer hybrid beads as na innovative adsorbent applied to the removal of 5-fluorouracil from contaminated environmental water**, Chemosphere, Volume 335, 2023, 139092, ISSN 0045-6535, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139092.

Azam Rashidzadeh, Ali Olad,**Slow-released NPK fertilizerencapsulated** by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbentnanocomposite,CarbohydratePolymers,Volume 114,2014,Pages 269-278,ISSN 0144-8617,https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.010

Bhatt, Pooja& Singh, V.. (2022). **Effectofhumicacidonsoilpropertiesandcropproduction– A review.** The Indian JournalofAgriculturalSciences. 92. 10.56093/ijas.v92i12.124948.

BOMFIM, JôseRaymara Alves Lima. **Síntese de fertilizantes de liberação lenta usando os resíduos da carcinicultura como fonte de nutrientes**. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Maceió, 2024.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Decreto n.° 10.991, de 11 de março de 2022.** Institui o Plano Nacional de Fertilizantes 2022-2050 e o Conselho Nacional de Fertilizantes e Nutrição de Plantas. Diário Oficial da União: Seção 1, ed. extra, 11 mar. 2022. Disponível em:

https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2022/Decreto/D10991.htm. Acesso em: 5 ago. 2025.

CANELLAS, L. P. et al. **Humicand fulvic acids as biostimulants in horticulture**. *ScientiaHorticulturae*, v. 196, p. 15–27, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.013

CANELLAS, L. P., Olk, D. C., FAÇANHA, A. R., et al. **Humicandfulvicacids as biostimulants in horticulture**. *ScientiaHorticulturae*, v. 196, p. 15-27, 2015.

Carson LC, Ozores-Hampton M. **Methods for determiningnitrogen release fromcontrolled-release fertilizersused for vegetableproduction**. HortTechnology. 2012;22:20-4. https://doi.org/10.21273/HORTTECH.22.1.20

CHAGAS. K. et al. **Fertilizante de liberação lenta na rebrota do eucalipto**. (2020).

CHEN, J. et al. **Controlled-release fertilizers as a meanstoreducenitrogenleachingandrunoff: current development and future prospects**. *Nitrogen in Agriculture*, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.73055

Corrêa, J. C., Rebellatto, A., Grohskopf, M. A., Cassol, P. C., Hentz, P., & Rigo, A. Z. (2018). **Fertilidade do solo e produtividade agrícola com aplicação de fertilizantes organominerais ou minerais nas formas sólidas e fluidas**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, *53*(5), 633–640. https://doi.org/10.1590/S1678-3921.pab2018.v53.24615

CRAVO. M. e SMYTH, T. J. **Manejo sustentado da fertilidade de um Latossolo da Amazônia Central sob cultivos sucessivos**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 21, n. 4, p. 607–616, 1997. DOI: 10.1590/S0100-06831997000400011

CUNHA, F. L. et al. **Efficiencyofslow-release fertilizers in theproductionofEucalyptus grandisseedlings.** *Floresta e Ambiente*, v. 28, n. 4, e20210059, 2021.

DAS, B. K. et al. **Impactsofbiochar-basedcontrolled-release nitrogenfertilizersonsoilprokaryoticcommunitiesandnitrogen dynamics**. *Agriculture*, v. 12, n. 10, 1706, 2022. DOI: 10.3390/agriculture12101706

EL BOUCHTAOUI, A.; et al. **Biodegradable lignin–alginatehydrogels for sustained nutrient release.** *JournalofCoatings Technology andResearch*, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-022-00629-7

Fernandes, André & Tavares, Tiago & Mosca, Eduardo & Ferreira, Rodrigo & Simão, Luvas. (2023). **Technicaland Economic FeasibilityofControlled Release Fertilizer in ProductionCoffeeCrop.** Revista de Gestão Social e Ambiental. 18. e04402. 10.24857/rgsa.v18n1-027.

FONTANA, A. et al. **Atributos de fertilidade e frações húmicas de um Latossolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 41, n. 5, p. 847–853, 2006.

GAO, Q.; ZHANG, Y.; LI, X.; WANG, L.**Effectsof κ-carrageenan/alginatehydrogelbeadsonsoilwaterretentionandnutrient release in sandysoils**. *JournalofCleanerProduction*, v. 384, p. 135527, 2023. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135527.

GARCIA-GARCIA, A. et al. **Natural biodegradable hydrogels for tissueengineering, controlled release andsoilremediation.** *Polymers*, v. 16, n. 18, p. 2599, 2024. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16182599

GUELFI, D. R.; SILVA, R. C.; CANCELLIER, E. L.; DEGRYSE, F.; MCLAUGHLIN, M. J. **Rapidandlow-costmethod for evaluationofnutrient release fromcontrolled-release fertilizersusingelectricalconductivity.** *JournalofPolymersandtheEnvironment*, v. 26, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1007/s10924-018-1309-1.

GUO, Y. et al. **Effectsofhumic acid addedtocontrolled-release fertilizeroncropyield**, NUE andgreenhousegasemissions. *Agriculture*, v. 12, n. 6, p. 914, 2022. DOI: 10.3390/agriculture12040448

HAMED, R. H. et al. **Nano biofertilizer capsules for sustainableagriculture.** *Scientific Reports*, v. 14, 2024.DOI: 10.1038/s41598-024-62973-5.

HUA, B.; WEI, H.; HU, C. et al. **Preparationof pH/temperature-sensitivesemi-IPNhydrogelsbasedonsodiumalginateandhumic acid as slow-release fertilizersandwaterretentionagents.** *Polymer Bulletin*, v. 81, p. 4175–4198, 2024. DOI: https://doi.org/10.1007/s00289-023-04901-7

HUANG, L.; GU, M**. Effectsofbiocharon container substrate properties andplant growth – A review.** *Horticulturae*, v. 5, n. 14, p. 1–15, 2019. DOI: https://doi.org/10.3390/horticulturae5010014

IBRAHIM, M. M. et al. **Biochar-fertilizerinteractionmodifies N-sorption, enzymeactivitiesand microbial functionalabundanceregulatingnitrogenretention in rhizospheresoil**. *Science of The Total Environment*, v. 739, 140065, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140065

JING, Q.; ZHAO, J.; WANG, X.; LIU, Y.; LIU, S. **Release characteristicsandenvironmentaleffectsofcontrolled-release fertilizers: A review**. *Environmental Science andPollutionResearch*, v. 26, n. 5, p. 4301–4316, 2019. DOI: 10.1007/s11356-018-3960-3.

Ke J, Xing X, Li G, Ding Y, Dou F, Wang S, Liu Z, Tang S, Ding C, Chen L. **Effectsofdifferentcontrolled-release nitrogenfertilizersonammoniavolatilization, nitrogen use efficiencyandyieldofblanket-seedling machine-transplanted rice.** Field Crop Res. 2017;205:147-56. https://doi.org/10.1016/j.fcr.2016.12.027

Kenawy, El-Refaie&Azaam, Mohamed & El-nshar, Esraa. (2017). **Sodiumalginate-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate)/montmorillonitesuperabsorbentcomposite: Preparation, swellinginvestigationand its application as a slow-release fertilizer.** ArabianJournalofChemistry. 12. 10.1016/j.arabjc.2017.10.013. AZEEM, B. et al. Review onslow-release fertilizers. *Polymers&Environment*, 2016.

KHMAIS.Z. et a. **Alginate-BasedBio-Compositesand Their Potential Applications**. *JournalofFunctionalBiomaterials*, v. 13, 2022. DOI: 10.3390/jfb13030117.

Lawrencia, D.; Wong, SK; Low, DYS; Goh, BH; Goh, JK; Ruktanonchai, UR; Soottitantawat, A.; Lee, LH; Tang, SY **Fertilizantes de Liberação Controlada: Uma Revisão sobre Materiais de Revestimento e Mecanismo de Liberação.** *Plants* 2021 , *10* , 238. https://doi.org/10.3390/plants10020238

Lehmann, Johannes &Rillig, Matthias &Thies, Janice &Masiello, Caroline &Hockaday, William & Crowley, David. (2011). **Biochareffectsonsoil biota - A review. Soilbiology&biochemistry.** 43. 1812-1836. 10.1016/j.soilbio.2011.04.022.

LI, G.; WANG, X.; ZHAO, Q.; LIU, H.; CHEN, J. **Influenceofpolymercoatingsonnutrient release and rice growth performance.** *AgriculturalWater Management*, v. 231, p. 105995, 2020. DOI: 10.1016/j.agwat.2019.105995.

LI, Y.; WANG, H.; ZHANG, X.; LIU, J.**Preparationandcharacterizationofsodiumalginate-basedmicrocapsules for controlled-release ofnitrogenfertilizer.** *CarbohydratePolymers*, v. 268, p. 118244, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118244.

Liu Z, Wu Z, Tian F, Liu X, Li T, He Y, Li B, Zhang Z, Yu B. **Phosphate-solubilizingmicroorganismsregulatethe release andtransformationofphosphorus in biochar-basedslow-release fertilizer.** Sci Total Environ. 2023 Apr15;869:161622. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.161622. Epub 2023 Jan 14. PMID: 36649772.

LIU, X., ZHANG, L., WANG, J., et al. **Influenceofhumicsubstancesonnutrientretentionand release in encapsulatedfertilizers.** *JournalofSoil Science and Plant Nutrition*, v. 21, n. 2, p. 356-368, 2021.

M, BAK., J. Abedi-koupai. **Preparationand characterization of a superabsorbentslow-release fertilizerwithsodiumalginateandbiochar.** *Journalof Applied Polymer Science*, v. 135, n. 10, p. 45966, 2017.

MA, L. et al. **Development ofslow-release humic acid fertilizerusingstarch-basedhydrogel.** *Industrial CropsandProducts*, v. 226, p. 120648, 2025. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.120648

MALAQUIAS, Carlos Arnaldo Alcântara; SANTOS, Alessandro José

MAPA – **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. *Plano Nacional de Fertilizantes*. Brasília, DF: MAPA, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br. Acesso em: 2 julho 2025.

Marques. **Adubação organomineral e NPK na cultura do milho (Zea mays L.)**. Pubvet, v. 11, n. 5, p. 501-512, 2017.

MINATO. et al. **Controlled-release nitrogenfertilizers: characterization, ammoniavolatilizationandeffectsoncorn; comparisonofcoatingthicknesses**. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 44, 2020. DOI: 10.36783/18069657rbcs20190108

Ngui ME, Lin YH, Wei IL, Wang CC, Xu YZ, Lin YH (2024) **Efeitos da combinação de biochar e fertilizante orgânico nas propriedades do solo e atributos agronômicos da soja** (*Glycinemax* L.). PLoS ONE 19(9): e0310221. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0310221

NOVAIS, R. F. et al. Fósforo. In: Fertilidade do solo. Viçosa:Viçosa, 2007. p.472-537.

OLK, D. C., WANG, D., SAFONOVA, O. V., et al. **Structuralandfunctionaldiversityofhumicsubstances.** *Soil Science Society ofAmericaJournal*, v. 82, n. 4, p. 1105–1124, 2018.

P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.;

Pan B, Lam SK, Mosier A, Luo Y, Chen D. **Ammoniavolatilizationfromsyntheticfertilizersand its mitigationstrategies: a global synthesis.** AgrEcosystEnviron. 2016;232:283-9. https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.019 » https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.019

PEREIRA, M. R.; SILVA, J. F. R. **A review onalginate-basedfertilizers: Reductionofnutrientleachingandenhancementofsoilfertility.** *Journalof Environmental Management*, v. 320, p. 115849, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115849.

Pratiwi, Gagad&Nurrahma, Arinal Haq Izzawati. (2024). **BiocharandHumicSubstances Roles for NitrogenTransformation in Agriculture.** JurnalTeknikPertanian Lampung (JournalofAgriculturalEngineering). 13. 1442. 10.23960/jtep-l.v13i4.1442-1452.

Rahim, HU, Allevato, E., Vaccari, FP *et al.* **Biochar envelhecido ou combinado com substâncias húmicas: fabricação e implicações para a agricultura e o meio ambiente sustentáveis – uma revisão**. *J SoilsSediments* 24 , 139–162 (2024). https://doi.org/10.1007/s11368-023-03644-2

RAIJ, Bernardo van *et al.* **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 284 p. ISBN 85-85564-05-9.

RESENDE, A. S. et al. **Manejo da adubação NPK e correção de acidez em solos tropicais do Brasil Central.** *Embrapa Milho e Sorgo*, 2012.

RUBEL, R. I.; WEI, L. **Economic assessment ofbiochar-basedcontrolled-release nitrogenfertilizerproductionatdifferent industrial scales.** WasteandBiomassValorization, 2025. DOI: 10.1007/s12649-025-03096-4.

SANTOS, H. G. et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ª ed., Embrapa, 2018.

SCHNITZER, M. **Organic mattercharacterization**. 2.ed. In: PAGE, A.L., ed. Methodsofsoil

ShauryaGovil, Nguyen Van Duc Long, Marc Escribà-Gelonch, Volker Hessel, **Controlled-release fertiliser: Recentdevelopmentsandperspectives**,IndustrialCropsandProducts,Volume 219,2024,19160,ISSN 0926-6690,https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119160.

SHAVIV, A. **Advances in controlled-release fertilizers.** *Advances in Agronomy*, v. 71, p. 1–49, 2001.

SHIMADZU. FTIR **officialmethod for qualitativeinspectionoffertilizers in Japan**. Kyoto: Shimadzu Corporation, 2020.

SILVA, Franciele de Freitas. **Uso de fertilizantes de eficiência aumentada na agricultura.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2024.

SINGH, R.; SINGH, P.; SINGH, J.; SINGH, B.; KUMAR, A. **Effectofcoatingthicknessonthenutrient release behaviorofcontrolled-release ureafertilizers**. *Environmental Science andPollutionResearch*, v. 25, p. 13589–13598, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-1698-x.

SUMNER, M.E. (Ed.). **Methodsofsoilanalysis. Madison: Soil Science Society** American,1996. p.1011-1020

SUNARDI, S. et al. **Alginates-cellulose-kaolinhydrogelscrosslinkedwith$CaCl_2$ for slow release ofureafertilizer**. *InternationalJournalofBiologicalMacromolecules*, v. 184, p. 867–875, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.089

SUNARDI, S.; FARAMITHA, G.; SANTOSO, U. **Characterizationofalginate-cellulose-kaolincomposites as slow-release ureafertilizer**. *IndonesianJournalof Chemical Research*, v. 8, p. 219–227, 2021. DOI: 10.30598//ijcr.2021.8-sun

Timilsena, YP, Adhikari, R., Casey, P., Muster, T., Gill, H. e Adhikari, B. (2015), **Fertilizantes de eficiência aprimorada: uma revisão dos padrões de formulação e liberação de nutrientes**. J. Sci. Food Agric., 95: 1131-1142. https://doi.org/10.1002/jsfa.6812

TRENKEL, M. E. **Slow- andcontrolled-release andstabilizedfertilizers: Anoption for enhancing nutrient use efficiency in agriculture.** 2. ed. Paris: InternationalFertilizerIndustryAssociation, 2010. 160 p.

Vejan P, Khadiran T, Abdullah R, Ahmad N. **Controlled release fertilizer: A review ondevelopments, applicationsandpotential in agriculture**. J Control Release. 2021 Nov10;339:321-334. doi: 10.1016/j.jconrel.2021.10.003. Epub 2021 Oct 6. PMID: 34626724.

Wang C, Luo D, Zhang X, Huang R, Cao Y, Liu G, Zhang Y, Wang H. **Biochar-basedslow-release offertilizers for sustainableagriculture: A mini review.** EnvironSciEcotechnol. 2022 Mar 5;10:100167. doi: 10.1016/j.ese.2022.100167. PMID: 36159737; PMCID: PMC9488105.

Wang, Shibin&gao, peiling& Zhang, Qingwen& Shi, Yulong&guo, xianglin&lv, qingxin& wu, wei&zhang, xue& Li, mengzhao&meng, qingmei. (2022). **Biocharandorganicfertilizeramendmentsimprovedsoil microbial biomass, soilquality, andwheatyieldof saline-alkalisoils in a three-yearfieldtrial**. 10.21203/rs.3.rs-1796921/v1.

WANG. C. et al**. Biochar-basedslow-release offertilizers for sustainableagriculture: A mini review**. EnvironSciEcotechnol. 2022 Mar 5;10:100167. doi: 10.1016/j.ese.2022.100167.

WANG. S. et al**.Effectofintegratedfertilizerandplantdensity management onyield, root characteristicandphotosyntheticparameters in maizeonthesemiarid**LoessPlateau. *Frontiers in Agronomy*, 2024. DOI:10.3389/fagro.2024.1358127

Wilson, ML , Rosen, CJ e Moncrief, JF 2009 **Uma comparação de técnicas para determinar a liberação de nitrogênio da ureia revestida com polímero no campo** *HortScience*. DOI: 10.21273/HORTSCI.44.2.492

WU, F., LI, Y., ZHAO, H., et al. **Effectsofbiocharcontentonthemorphologyandnutrient release characteristicsofencapsulatedfertilizers.** *JournalofAgriculturaland Food Chemistry*, v. 73, n. 5, p. 2348-2357, 2025.

ZHANG, H., LIU, X., CHEN, W., et al. **Morphologicalandchemicalcharacterizationofbiochar-incorporatedslow-release fertilizerbeads.** *JournalofCleanerProduction*, v. 272, p. 122934, 2020.

ZHANG, J.; YUAN, C.; ZHANG, S.; ZHANG, T.; GUO, L. **Effectofsulfur-coatedureaonammoniavolatilizationandnitrogen use efficiency in paddy rice fields**. *Field CropsResearch*, v. 230, p. 119–127, 2018. DOI: 10.1016/j.fcr.2018.08.001.

ZHANG, W.; WANG, J.; YU, D.; ZHAO, Q. **Effectsofpolymer-coatedureaonammoniavolatilizationandnitrogen use efficiency in corncultivation**. *AgriculturalWater Management*, v. 189, p. 17–25, 2017. DOI: 10.1016/j.agwat.2017.03.005.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, Q.; LIU, H. **Developmentoflignin-alginatehydrogel for controllednutrient release in sustainableagriculture.** *CarbohydratePolymers*, v. 252, p. 117196, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117196.