



Universidade Federal
de São João del-Rei

CURSO DE GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

DANIEL DE SOUZA GARCIA

**A INFLUÊNCIA DA NANOESTRUTURA DO ZnO ISOLADA E
REVESTIDA COM QUITOSANA NO FLUXO DIFUSIVO DE ZINCO
NOS SOLOS**

**Ouro Branco - MG
2025**

DANIEL DE SOUZA GARCIA

**A INFLUÊNCIA DA NANOESTRUTURA DO ZnO ISOLADA E
REVESTIDA COM QUITOSANA NO FLUXO DIFUSIVO DE ZINCO
NOS SOLOS**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado na Universidade Federal de São João
del-Rei com requisito básico para a conclusão do
Curso de Engenharia de Bioprocessos.

Orientador: Prof. Dr. Igor José Boggione Santos

**Ouro Branco - MG
2025**

DANIEL DE SOUZA GARCIA

**A INFLUÊNCIA DA NANOESTRUTURA DO ZnO ISOLADA E
REVESTIDA COM QUITOSANA NO FLUXO DIFUSIVO DE ZINCO
NOS SOLOS**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado na Universidade Federal de São João
del-Rei com requisito básico para a conclusão do
Curso de Engenharia de Bioprocessos.

Orientador: Prof. Dr. Igor José Boggione Santos

Ouro Branco, 11 de dezembro de 2025.

Banca examinadora:

Prof. Dra. Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo - UFSJ

M.e. Andersen Escobar Schlogl - UFSJ

Prof. Dr. Igor José Boggione Santos

**Ouro Branco - MG
2025**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Fernando e Jucineia, pelo apoio incondicional, pelo incentivo diário e por sempre acreditarem no meu potencial. A eles devo grande parte desta conquista.

Aos meus irmãos, Fernanda e Henrique, agradeço pelo companheirismo, carinho e por estarem sempre presentes nos momentos mais importantes da minha caminhada acadêmica.

Estendo meus agradecimentos aos amigos que fiz na UFSJ, que se tornaram parte fundamental da minha trajetória. O suporte, a companhia e a amizade de cada um tornaram essa experiência mais leve, enriquecedora e inesquecível.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Igor José Boggione Santos, pela orientação, pela confiança no meu trabalho e por todo o aprendizado proporcionado ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Por fim, deixo registrado meu agradecimento à Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), pela formação, pela estrutura oferecida e pelas oportunidades acadêmicas que contribuíram diretamente para minha evolução pessoal e profissional.

RESUMO

O zinco (Zn) é um micronutriente essencial para o metabolismo vegetal, porém sua disponibilidade no solo depende de fatores como pH e textura, sendo reduzida em ambientes mais alcalinos ou altamente argilosos. Para aumentar a eficiência do fornecimento desse nutriente, a nanotecnologia tem avançado com o uso de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). Contudo, sua alta reatividade pode favorecer a aglomeração e limitar a difusão no solo. A quitosana surge como alternativa para modular essa liberação, atuando como biopolímero biodegradável capaz de estabilizar nanopartículas e controlar a disponibilização de Zn^{2+} . Este trabalho avaliou a difusão de nanopartículas de ZnO isoladas e revestidas com quitosana em solos arenoso e argiloso, utilizando o método do raio de difusão com detecção via ditizona. As nanoestruturas foram sintetizadas conforme metodologia adaptada e aplicadas em três tempos de incubação (1, 15 e 30 dias). Também foi determinado o pH de cada solo para relacionar sua influência na mobilidade do nutriente. Os resultados demonstraram que apenas o solo arenoso permitiu a detecção da difusão do zinco, com destaque para o tratamento ZnO:quitosana 1:1, que apresentou raio de difusão detectável nos dias 1 (6,29 mm) e 15 (9,2 mm). O ZnO macrométrico apresentou difusão apenas no primeiro dia. Já as amostras de ZnO nano isolado e os tratamentos 1:2 e 1:3 não apresentaram difusão em nenhum tempo. No solo argiloso, nenhuma fonte de zinco apresentou coloração rosa, observando-se apenas cores provenientes de interferências com outros metais (Fe, Mn, Cu e Ni), devido à alta capacidade de adsorção desse tipo de solo. Conclui-se que a textura e o pH são determinantes para a mobilidade do Zn no solo, e que o revestimento com quitosana influencia a liberação e difusão do ZnO, sendo o tratamento 1:1 o mais eficiente entre os avaliados. Os dados apontam o potencial do uso de nanopartículas de ZnO revestida com quitosana para liberação controlada de micronutrientes, especialmente em solos de menor retenção.

Palavras-chave: Nanoestrutura de ZnO; quitosana; difusão de zinco; fertilizantes de liberação controlada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	8
2.1 GERAL.....	8
2.2 ESPECÍFICOS.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 MICRONUTRIENTES NOS SOLOS.....	8
3.2 ZINCO E A DISPONIBILIDADE NO SOLO.....	10
3.3 NANOTECNOLOGIA NA AGRICULTURA: O USO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO ENCAPSULADA EM QUITOSANA.....	11
4. METODOLOGIA.....	13
4.1 MATERIAIS.....	13
4.2 MÉTODOS.....	13
4.2.1 PREPARO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO ISOLADA E REVESTIDA COM QUITOSANA.....	13
4.2.2 INCUBAÇÃO.....	13
4.2.3 ENSAIO DE DIFUSÃO.....	14
4.2.4 pH DOS SOLOS.....	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
5.1 DIFUSÃO DO ZnO EM SOLO ARENOSO.....	14
5.2 DIFUSÃO DO ZnO EM SOLO ARGILOSO.....	17
6. CONCLUSÃO.....	18
7. REFERÊNCIAS.....	19

1. INTRODUÇÃO

O zinco (Zn) é um micronutriente que está ligado diretamente com a qualidade nutricional das plantas, sendo encontrado em várias concentrações em diferentes solos. Apesar de ser exigido pelas plantas em menores quantidades, diferente dos macronutrientes como nitrogênio, fósforo e o potássio, ele exerce funções importantes para o desenvolvimento das plantas como a ativação de enzimas que são responsáveis pela síntese de proteínas, regulação do crescimento e produção de clorofila (MALAVOLTA, 2006). O zinco é um elemento essencial em sistemas biológicos, sendo o único metal identificado em sítios catalíticos ou estruturais de enzimas de todas as seis classes enzimáticas descritas na literatura: oxidoredutases, transferases, hidrolases, liases, isomerases e ligases (BAHR *et al.*, 2023). No Brasil, o zinco é um limitante para as colheitas, principalmente, para as colheitas de grãos (FAGERIA *et al.*, 2002) devido ao cultivo intenso causado pela alta demanda de produtos agrícolas (FAGERIA *et al.*, 2002) e o pH, sendo mais disponíveis em solos ácidos. Solos com pH acima de 5,5 apresentam baixa disponibilidade de zinco, pois ele é adsorvido pelo hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e hidróxido de manganês ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) (MORAGHAN, MASCAGNI, 1991) e essa limitação prejudica a qualidade da planta (ALLOWAY, 2004).

O tamanho das partículas e as interações com outros nutrientes interferem na solubilidade e dispersão do zinco nos solos (GOWARIKER, 2009). Na agricultura para suprir as necessidades desse micronutriente, são utilizadas partículas de óxidos de zinco (ZnO), porém os tamanhos das partículas micrométricas ocasionam pouca dispersão (HAYA *et al.*, 2007). Como alternativa de aumentar a eficiência desses fertilizantes, estão sendo utilizadas novas técnicas como ZnO nanoparticulados, aumentando a dispersão e a nutrição das plantas por esse micronutriente (BROADLEY, 2007). Porém, é importante relatar que a disponibilidade de nutrientes precisa ser de forma controlada, pois o excesso de zinco pode causar toxicidade nas plantas. Dessa forma, para ocasionar uma liberação controlada de nutrientes nos solos, muitos estudos tem relatado o uso de polímeros biodegradáveis (NAZ e SULAIMAN, 2016) (BARBOSA, 2021) (MAIA, 2023).

O uso de polímeros biodegradáveis na agricultura tem se destacado como uma alternativa promissora para aprimorar as práticas de plantio, aumentar a produção de culturas e reduzir o impacto ambiental (LIMA *et al.*, 2022). A quitosana, um biopolímero em evidência, é considerado o segundo polímero mais abundante na natureza, sendo o

componente principal do exoesqueleto de crustáceos (AZEVEDO *et al.*, 2007). Devido às suas propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade, a quitosana emerge como uma solução eficaz, conforme destacado por Berger *et al.* (2011). Sua estrutura química confere à quitosana a capacidade de interagir com diversas moléculas e íons (KURITA, 2008), tornando-a um biopolímero promissor para o revestimento de fertilizantes, proporcionando a liberação desses nutrientes de maneira lenta e controlada.

Portanto, o objetivo deste trabalho é verificar a dispersão do zinco em solos arenosos e argilosos, utilizando a nanopartículas de ZnO isolada e revestida com quitosana.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar a difusão das nanopartículas de ZnO isoladas e revestidas com quitosana em solos arenosos e argilosos.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a difusão de ZnO nanoparticulado pelo método proposto por DEGRYSE *et al.* (2015);
- Avaliar o efeito na difusão em solo de nanoestrutura de ZnO revestida com quitosana;
- Analisar a disponibilidade de zinco em diferentes solos através da medição do raio de difusão;
- Comparar os resultados do fertilizante nano-particulado isolado e revestido e por quitosana com a micropartícula de ZnO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MICRONUTRIENTES NOS SOLOS

O desenvolvimento saudável das plantas, desde a germinação até a maturidade, é diretamente influenciado pela disponibilidade de micronutrientes. Durante a fase reprodutiva, a insuficiência de micronutrientes pode ter consequências severas, afetando negativamente tanto a produtividade da cultura quanto a qualidade fisiológica das sementes. Em contrapartida, uma nutrição equilibrada com micronutrientes fortalece as defesas naturais das plantas, aumentando sua capacidade de resistir a adversidades bióticas, como infestações de pragas e doenças, bem como a estresses abióticos (TAVANTI *et al.*, 2021).

Portanto, apesar de serem necessários em quantidades muito inferiores quando comparados aos macronutrientes, os micronutrientes desempenham papéis importantes e falta de apenas um desses elementos pode se tornar um fator limitante para o crescimento e a produção, conforme ilustra a Lei do Mínimo de Liebig (SCHAEFER *et al.*, 2023). Segundo este princípio fundamental da agronomia, o rendimento de uma cultura será determinado pelo nutriente em menor oferta, independentemente da abundância dos demais (LIEBIG, 1840).

Além de atuarem em processos metabólicos essenciais, a deficiência de micronutrientes está diretamente associada ao surgimento de doenças nutricionais em plantas, as quais se manifestam por sintomas visuais e fisiológicos que comprometem o desenvolvimento e a produtividade das culturas. Entre os sintomas mais frequentes destacam-se clorose internerval, redução do crescimento vegetativo, encurtamento de entrenós, deformações foliares e necrose de tecidos, variando conforme o elemento deficiente e a espécie vegetal (HAVLIN *et al.*, 2021).

Figura 1 – Sintomas de deficiência de micronutrientes em folhas de mudas de



Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, (2009)

A deficiência de zinco, por exemplo, é considerada uma das mais limitantes à produção agrícola mundial, afetando culturas como milho, arroz, trigo e soja. Estima-se que aproximadamente 30% dos solos agrícolas do mundo apresentem baixos teores de zinco disponível, o que pode resultar em perdas de produtividade entre 10% e 30%, dependendo das condições edafoclimáticas e do manejo nutricional adotado (ALLOWAY, 2022; THAPA *et al.*, 2021).

No Brasil, essas perdas são particularmente relevantes em solos altamente intemperizados, nos quais a disponibilidade de micronutrientes é reduzida devido à elevada adsorção por óxidos de ferro e alumínio. Segundo estudos recentes, a deficiência de

micronutrientes pode comprometer não apenas o rendimento das culturas, mas também a qualidade fisiológica e nutricional dos produtos agrícolas, impactando diretamente a segurança alimentar e a sustentabilidade dos sistemas produtivos (SCHAEFER *et al.*, 2023; SARASWAT *et al.*, 2024).

Nesse contexto, a ocorrência de doenças nutricionais reforça a aplicabilidade de estratégias que visem aumentar a eficiência do fornecimento de micronutrientes ao solo, como o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada e o uso de nanoestruturas, capazes de reduzir perdas e disponibilizar os nutrientes de forma mais adequada às exigências das plantas.

3.2 ZINCO E A DISPONIBILIDADE NO SOLO

O zinco (Zn) figura como um micronutriente essencial para o metabolismo vegetal, atuando como componente estrutural ou cofator catalítico de mais de 300 enzimas (BROADLEY *et al.*, 2007). Sua participação é vital em processos fisiológicos cruciais, incluindo a síntese de triptofano (precursor de auxinas), o metabolismo de carboidratos, a integridade de membranas e a defesa contra estresses oxidativos.

Para nutrientes como o zinco, que são absorvidos em pequenas quantidades e se encontram em baixas concentrações na solução do solo, o transporte até a superfície das raízes ocorre, majoritariamente, por difusão. Este processo se destaca como a principal via de suprimento para esses elementos, em contraste com o fluxo de massa e a interceptação radicular, que são os outros dois mecanismos de movimentação iônica no solo (MALAVOLTA, 2006).

A biodisponibilidade do zinco no solo é fortemente regulada pelo pH, atingindo seu ponto máximo na faixa de 5,0 a 6,5. Acima de pH 6,5, a disponibilidade do nutriente diminui drasticamente, o que pode levar à sua deficiência, uma condição que também pode ser induzida pela aplicação de doses elevadas de fertilizantes fosfatados (DOS SANTOS *et al.*, 2021). Além disso, fatores climáticos, como baixas temperaturas e umidade elevada, podem favorecer o aparecimento de sintomas de deficiência. Isso ocorre porque o zinco é eficientemente adsorvido pelos colóides do solo, o que reduz sua perda por lixiviação e aumenta seu efeito residual. Contudo, em solos arenosos sob regime de chuvas intensas, a deficiência de zinco pode ocorrer devido à baixa capacidade de retenção.

Segundo o estudo de SANTOS *et al.* (2019), o óxido de zinco (ZnO) é reconhecido como uma fonte de zinco muito concentrada, tornando-se uma opção atraente e economicamente viável para uso como fertilizante. No entanto, sua eficácia depende muito de sua capacidade de se dissolver no solo e se mover até as raízes das plantas. A pesquisa indica que a solubilidade do ZnO aumenta em solos mais ácidos (com pH baixo), o que facilita a sua difusão e a posterior absorção pelas plantas (DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Portanto, mesmo o ZnO sendo uma fonte rica de zinco, a sua aplicação requer uma avaliação cuidadosa das características do solo para garantir que as plantas possam, de fato, se beneficiar do nutriente.

3.3 NANOTECNOLOGIA NA AGRICULTURA: O USO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO ENCAPSULADA EM QUITOSANA

Para contextualizar a aplicação de nanomateriais no manejo agrícola, é importante compreender o conceito de agricultura de precisão. Trata-se de uma estratégia de gestão da produção agropecuária que coleta, processa e analisa dados temporais e espaciais para apoiar a tomada de decisões considerando a variabilidade dentro das áreas de cultivo. Esse enfoque permite otimizar o uso de insumos (como água, fertilizantes e defensivos), melhorar a produtividade, a rentabilidade e reduzir os impactos ambientais, promovendo maior sustentabilidade dos sistemas produtivos. A agricultura de precisão integra tecnologias avançadas como sensoriamento remoto, sistemas de posicionamento global, análises geoespaciais e ferramentas de monitoramento em tempo real para ajustar as práticas de manejo conforme as necessidades específicas de cada talhão ou planta (RODRIGUES, 2022).

A otimização da nutrição vegetal em sistemas de agricultura de precisão representa um desafio fundamental para a produção agrícola sustentável. A aplicação de nanopartículas de óxido de zinco tem se mostrado uma estratégia promissora para o fornecimento de micronutrientes, minimizando perdas por lixiviação e volatilização (SARASWAT *et al.*, 2024). Contudo, a alta reatividade e a tendência de aglomeração do ZnO, impulsionadas pela sua elevada área superficial, podem comprometer a eficiência de sua aplicação (BARBOSA *et al.*, 2021). Para superar essa limitação, a nanotecnologia tem explorado a incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas, resultando na formação de nanocompósitos (SARASWAT *et al.*, 2024).

Uma abordagem inovadora para a estabilização do ZnO é seu encapsulamento em quitosana (CH), um biopolímero catiônico derivado da desacetilação da quitina (KUMAR,

2000). A quitosana se destaca por suas propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e a presença de grupos funcionais reativos, como aminas ($-NH_2$) e hidroxilas ($-OH$), que lhe conferem alta afinidade com as nanopartículas de óxido de zinco. A interação entre a quitosana e o ZnO ocorre primariamente por ligações entre os grupos amina do polímero e os íons de zinco (Zn^{2+}) na superfície das nanopartículas, além de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila de ambos os materiais. Essa sinergia de interações químicas resulta na estabilização do nanocompósito quitosana-óxido de zinco (CH-ZnO), prevenindo a aglomeração e controlando a sua solubilidade no meio (RAHMAN *et al.*, 2018).

A matriz de quitosana desempenha um papel crucial na modulação da liberação de íons de zinco, garantindo um fornecimento gradual e prolongado do nutriente ao longo do ciclo da cultura. Estudos recentes, como o de Saraswat *et al.* (2024), demonstraram a eficácia dessa tecnologia em milho (*Zea mays L.*) cultivado em solo deficiente em zinco. Os resultados indicaram que a aplicação do nanocompósito de CH-ZnO promoveu um crescimento superior, maior acúmulo de biomassa e uma concentração significativamente mais elevada de zinco nos tecidos foliares das plantas, quando comparado ao tratamento convencional com sulfato de zinco. Esses achados corroboram o potencial da encapsulação como uma alternativa eficiente para a nutrição de plantas, contribuindo para o aumento da produtividade e a biofortificação de culturas de importância econômica. A liberação controlada de zinco, aliada à degradação gradual da quitosana pela microbiota do solo, otimiza a eficiência de uso do fertilizante, reduz a lixiviação e mitiga os riscos de fitotoxicidade associados à liberação abrupta de altas concentrações de nutrientes.

Apesar dos avanços já descritos na literatura sobre as propriedades e aplicações do ZnO em escala nanométrica, ainda existem lacunas relevantes. A escala nanométrica refere-se à ordem de magnitude de 1 a 100 nanômetros (nm), onde um nanômetro equivale a uma bilionésima parte do metro (10^{-9}). Nessa escala, os materiais frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas distintas daquelas observadas em escala macroscópica. Não há estudos suficientes sobre a variabilidade da difusão dessas nanopartículas em diferentes tipos de solos, o que limita a compreensão do seu comportamento em diferentes ambientes. Além disso, o método de síntese da nanoestrutura de ZnO influencia diretamente suas características físico-químicas. Dessa forma, torna-se necessário aprofundar as pesquisas desse sistema para ampliar a aplicabilidade da nanoestrutura de ZnO isolada e revestida por biopolímeros.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

O experimento foi realizado na Universidade Federal de São João del-Rei - UFSJ, no campus Alto Paraopeba. Os solos franco arenoso e argiloso latossolo vermelho distrófico foram enviados pelo Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ, Campus Sete Lagoas, devidamente preparados para aplicação de plantio.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO ISOLADA E REVESTIDA COM QUITOSANA

A obtenção da nanoestrutura de óxido de zinco (ZnO) segue um método baseado nas contribuições de Aghababazadeh *et al.* (2006) e ao *et al.* (2006), com modificações implementadas por Costa *et al.*, 2023.

O processo inicia-se com a mistura dos reagentes ZnCl_2 , NaCl e Na_2CO_3 em uma proporção específica de 1:5,5:1. Posteriormente, a mistura será submetida a um tratamento térmico a 400 °C, utilizando um forno mufla, com duração de 30 minutos.

Após o tratamento térmico, a mistura passa por um processo de lavagem em água deionizada, seguido pela filtração à vácuo. O material sedimentado é então submetido a uma etapa de secagem em estufa a 50°C por 24h. Após essa fase, o material seco é macerado e passado por uma peneira de 250 *mesh*. E por final o material é armazenado e pronto para ser utilizado nos experimentos.

Após a nanoestrutura de ZnO pronta será realizado a mistura com a quitosana em diferentes proporções mássicas sendo 1:1, 1:2 e 1:3, para avaliar a influência da quitosana no fluxo difusivo do zinco nos solos. A solução de quitosana foi preparada a partir de quitosana comercial de média massa molecular, com grau de desacetilação superior a 75%, previamente descrita na literatura como adequada para aplicações agrícolas (LIMA *et al.*, 2022; SARASWAT *et al.*, 2024).

4.2.2 INCUBAÇÃO

A incubação foi realizada de acordo com a metodologia proposta por DEGRYSE *et al.* (2015). As amostras de solo foram colocadas em quantidades iguais 20 cm³ em placas de petri de 50 mm de diâmetro e 10 mm de altura, para cada tipo de solo arenoso e argiloso. Foi

aplicado em suspensão 15 µL contendo a mesma dose de ZnO (66,3 mg/dm³) a uma profundidade de aproximadamente 0,5 cm, com o tempo de incubação entre 1, 15 e 30 dias. Em seguida as placas de petri foram umedecidas com água e seladas com *parafilm* para manter a umidade e a aeração dos solos durante o tempo de incubação.

4.2.3 ENSAIO DE DIFUSÃO

Para avaliar a difusão de zinco nos solos foi realizado através do método de raio de difusão proposto por DEGRYSE *et al.*(2015). Nesse método é utilizado papéis filtros com carbonato de cálcio (CaCO₃), colocados sobre as amostras para que os zínco possam aderir ao papel. Depois de 2 horas os papéis filtros serão coloridos com 1 mL de ditizona e depois de 30 minutos, os papéis foram secados e através da área (A) encontrada de cor rosa é realizado o cálculo do raio de difusão através da seguinte fórmula:

$$RD = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

4.2.4 pH DOS SOLOS

Para avaliar o pH das amostras foram coletadas uma parte do solo e misturadas com duas partes de água destilada, deixando descansar por 24 horas e realizou-se uma filtragem e por fim fazer a medição do pH da solução no pHmêtro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFUSÃO DO ZnO EM SOLO ARENOSO

A difusão do zinco nos solos arenoso e argiloso é mostrado na Tabela 1. O resultado apresentou diferenças em função da fonte aplicada e do tempo de incubação, revelando a influência simultânea da textura do solo, do pH e das interações químicas entre as nanoestruturas, o revestimento polimérico e a matriz do solo. Os resultados obtidos confirmam o comportamento esperado do ZnO em diferentes condições edáficas, conforme relatado na literatura (DEGRYSE *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2019).

Tabela 1: Dados obtidos experimentalmente no solo arenoso

Amostra	Dias	Média da área (mm)	RD (mm)
ZnOmacro isolado	1	202,2± 4,46	8,02±0,09
	15	0	0
	30	0	0
ZnOnano : Quitosana	1	124,5±0,51	6,29±0,01

1:1	15	265,9±0,95	9,2±0,02
	30	0	0
ZnOnano : Quitosana 1:2	1	0	0
	15	0	0
	30	0	0
ZnOnano : Quitosana 1:3	1	0	0
	15	0	0
	30	0	0

Fonte: Autor

No solo arenoso, observou-se que o ZnO macrométrico apresentou coloração rosa apenas no primeiro dia, com um raio de difusão de aproximadamente 8,02 mm, deixando de ser detectado nos tempos de 15 e 30 dias. Esse comportamento é coerente com a baixa solubilidade do ZnO em pH próximo da neutralidade, especialmente em partículas maiores, cuja dissolução é lenta e limitada (DOS SANTOS *et al.*, 2021).

O pH encontrado para o solo arenoso (6,30) se aproxima da faixa em que a disponibilidade de zinco começa a diminuir drasticamente, devido à maior adsorção do Zn^{2+} por hidróxidos metálicos como $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ e $Mn(OH)_2$ (MORAGHAN; MASCAGNI, 1991). Assim, é plausível que, após a curta liberação inicial, o zinco tenha sido rapidamente adsorvido por outros hidróxidos metálicos presentes no solo ou precipitado em hidróxido de zinco ($ZnO(OH)_2$), tornando-se indisponível para reação com a ditizona.

A análise da composição química do solo arenoso, detalhada na Tabela 2, fornece suporte adicional para este comportamento. O solo franco arenoso é caracterizado por ser Baixo a Médio em Ferro (Fe) e Baixo a Médio em Manganês (Mn), além de possuir um teor de Matéria Orgânica (MO) Baixa (10 a < 25 g/kg). No entanto, seu teor de Alumínio Trocável (Al^{3+}) é classificado como Baixo a Moderado. Esses fatores, combinados com o pH de 6,30, indicam que, apesar de não ser um solo argiloso, a presença de óxidos e hidróxidos desses metais (Fe e Al) ainda é suficiente para promover a adsorção ou precipitação do Zn^{2+} rapidamente após sua liberação inicial.

Em paralelo, a baixa Matéria Orgânica e o alto risco de Lixiviação conforme indicado na Tabela 2 para o solo franco arenoso, também justificam a ausência de detecção do ZnO macrométrico após 1 dia. Em solos arenosos e com pouca matéria orgânica, o Zn tende a se

mover por fluxo de massa e lixiviar rapidamente ou ser adsorvido em sítios de baixa energia, ao invés de ser retido. Essa dinâmica de transporte, onde o fluxo de massa é um dos mecanismos de movimentação iônica (juntamente com a difusão), é corroborada pelo estudo de Malavolta (2006). A baixa capacidade de retenção deste tipo de solo, aliada a esse mecanismo de transporte, faz com que o zinco seja removido rapidamente do local de aplicação, resultando em ausência de detecção da difusão nos dias subsequentes.

Tabela 2: Composição químicas dos solos latossolo vermelho distrófico e solo franco arenoso

Parâmetro Químico	Unidade	Latossolo Vermelho Distrófico (Argiloso)	Solo Franco-Arenoso (Arenoso)
Alumínio Trocável (Al ³⁺)	mg/dm ³	Alto (>45 a 135)	Baixo a Moderado (<45 a 90)
Cálcio (Ca ²⁺)	mg/dm ³	Baixo (<200)	Baixo (<200)
Magnésio (Mg ²⁺)	mg/dm ³	Baixo (<48)	Baixo (<48)
Potássio (K ⁺)	mg/dm ³	Baixo (<60)	Muito Baixo (<40)
Fósforo (P)	mg/dm ³	Muito Baixo (<5) - Alta Fixação	Baixo (<10) - Alta Lixiviação
Matéria Orgânica (MO)	g/kg	Moderada (25 a 45)	Baixa (10 a <25)
Ferro (Fe)	mg/dm ³	Alto a Muito Alto (>12)	Baixo a Médio (<6)
Manganês (Mn)	mg/dm ³	Médio a Alto (>3,0)	Baixo a Médio (<1,5)
Zinco (Zn)	mg/dm ³	Baixo (<0,6) - Alto risco de fixação	Baixo (<0,5) - Alto risco de lixiviação
Cobre (Cu)	mg/dm ³	Médio a Alto (>0,6)	Baixo (<0,4)
Boro (B)	mg/dm ³	Baixo (<0,3)	Muito Baixo (<0,2)

Fonte: Recomendação para o uso de fertilizantes em Minas Gerais - Universidade Federal de Viçosa

O comportamento observado para a amostra de ZnO nanoparticulado revestido com a quitosana na proporção 1:1 também corrobora essa interpretação, encontrando o valor de raio de difusão nos dias 1 e 15, de 6,29 e 9,2 mm, respectivamente. A difusão detectada no primeiro dia, ampliada aos 15 dias, indica uma liberação inicial eficiente, seguida por

retenção ou precipitação do nutriente. A quitosana tende a modular a liberação iônica por meio de interações amina- Zn^{2+} e pela degradação gradual do biopolímero (KURITA, 2008; RAHMAN *et al.*, 2018). Entretanto, mesmo com essa modulação, o pH do solo arenoso pode ter favorecido novamente a imobilização do zinco em formas pouco solúveis, justificando a ausência de coloração após 30 dias.

Por outro lado, as amostras de ZnO nanoparticulado isolado e de ZnO revestido nas proporções 1:2 e 1:3 não apresentaram coloração em nenhum dos tempos avaliados. Essa ausência de detecção pode ser explicada pela combinação de diversos fatores. A interação entre o ZnO e a quitosana pode ter sido termodinamicamente favorável, de tal forma que a interação entre o ZnO e a quitosana seja mais favorável do que o ZnO com o solo e, consequentemente, não ocorrer a difusão da nanoestrutura para o solo (KUMAR, 2000). Soma-se a isso o efeito do pH do solo, que limita a solubilidade das formas de zinco tanto na escala nano quanto micro, reduzindo ainda mais sua disponibilidade para difusão (ALLOWAY, 2004). A atuação simultânea desses fatores justifica a ausência de coloração rosa e, portanto, a não detecção da difusão do zinco nos papéis-filtro, mesmo com a manutenção da umidade adequada durante todo o experimento.

5.2 DIFUSÃO DO ZnO EM SOLO ARGILOSO

No solo argiloso, nenhuma das fontes de zinco apresentaram a coloração rosa em nenhum dos tempos de incubação. Em vez disso, surgiram cores como marrom, amarelo e verde nos papéis tratados com ditizona. De acordo com Degryse *et al.* (2015), isso pode acontecer porque, embora a ditizona seja eficaz para indicar a presença de Zn^{2+} , ela não é totalmente seletiva e também reage com outros metais, como cobre, níquel, ferro e manganês, que formam complexos com cores variadas. O perfil químico do Latossolo Vermelho Distrófico na Tabela 2 confirma a alta probabilidade de interferência de outros metais e a forte retenção do zinco. Este solo é classificado como Alto a Muito Alto em Ferro (Fe) e Médio a Alto em Manganês (Mn), além de ser Médio a Alto em Cobre (Cu). A alta concentração desses metais, que também reagem com a ditizona, levou à formação das cores interferentes, impedindo a detecção visual da difusão do zinco.

A ausência completa da coloração rosa é compatível com o comportamento típico dos solos argilosos, que possuem alta capacidade de adsorção dos micronutrientes e principalmente o zinco devido à grande área superficial e à presença de muitos colóides carregados negativamente (FAGERIA, 2002). Esses colóides acabam retendo o zinco, o que

reduz sua mobilidade e dificulta sua difusão até o papel-filtro. O pH do solo argiloso, que foi de 6,02, também contribui para esse processo, já que valores próximos à neutralidade diminuem a solubilidade do zinco, mesmo que esse pH seja um pouco mais favorável do que o encontrado no solo arenoso. Ainda assim, como destaca Broadley *et al.* (2007), a forte adsorção em solos argilosos tende a dominar o comportamento do micronutriente.

Outro fator importante é a possível competição entre o zinco e outros metais, principalmente ferro e manganês, que são comuns em solos mais argilosos. Esses metais podem competir pelos mesmos sítios de ligação no papel impregnado com carbonato de cálcio, interferindo na detecção do Zn^{2+} (MORAGHAN; MASCAGNI, 1991).

Dessa forma, mesmo que alguma quantidade de zinco tenha sido liberada pelas fontes aplicadas, é provável que ele tenha sido rapidamente retido pelos componentes do solo argiloso, ficando indisponível para se difundir e reagir com a ditizona no papel-filtro.

Para trabalhos futuros a fim de confirmar os resultados desse trabalho, seria interessante aplicar um tratamento prévio ao solo visando reduzir a interferência de outros metais que reagem com a ditizona, como Fe, Mn, Cu e Ni. Esse tratamento poderia incluir a lavagem do solo com soluções quelantes suaves ou extratores seletivos, permitindo minimizar a formação de complexos coloridos que dificultam a identificação do zinco. No caso específico do solo argiloso, recomenda-se também realizar um peneiramento prévio ou fracionamento granulométrico, já que a alta concentração de argilas e óxidos metálicos pode ter contribuído para a retenção excessiva do Zn^{2+} e a ausência de coloração rosa. Além disso, seria importante avaliar o desempenho do nanocompósito ZnO:quitosana 1:1 em condições reais de cultivo.

6. CONCLUSÃO

A avaliação da difusão das nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) isoladas e revestidas com quitosana demonstrou que a mobilidade do zinco no solo é controlada pela textura, pH e pela proporção do biopolímero.

No solo arenoso, o tratamento ZnO revestido com quitosana na proporção 1:1 foi o mais eficiente, resultando na única difusão detectável em tempos prolongados 1 e 15 dias. As demais proporções 1:2 e 1:3 e o ZnO nanoparticulado isolado não apresentaram difusão, sugerindo que o excesso de quitosana ou a aglomeração das partículas limitaram a

solubilização do micronutriente. No solo argiloso, a elevada capacidade de adsorção e a presença de metais interferentes impediram completamente a detecção da difusão de zinco.

Conclui-se que a nanoestrutura de ZnO revestida com quitosana na proporção 1:1 possui potencial para atuar como fertilizante de liberação controlada em solos com menor retenção de nutrientes, sendo a proporção de revestimento um fator crucial para otimizar a disponibilidade do zinco para as plantas.

7. REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. (2004). **Zinc in soils and crop nutrition**. International Zinc Association, Brussels.

ALVAREZ, VVH et al. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5º**. Centro de Ciências Agrárias Departamento de zootecnia Programa de Pós-Graduação em Zootecnia. p. 52, 2018.

AZEVEDO, V.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V.L.; COSTA, A. C. F. M. **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais**. Revista eletrônica de Materiais e processos, 2(3), 27-34, 2007.

BAHR, Guillermo; TOMATIS, Pablo Emiliano; VILA, Alejandro Jose. **The biochemistry and enzymology of zinc enzymes**. 2023.

BARBOSA, Caio Magalhães et al. **Nanopartículas de quitosana: técnicas de obtenção e aplicações na indústria de alimentos**. AVANÇOS EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, v. 4, n. 1, p. 345-369, 2021.

BERGER, Lucia R. Ramos; STAMFORD, Thayza Ch Montenegro; STAMFORD, Newton Pereira. **Perspectivas para o uso da quitosana na agricultura**. Revista Iberoamericana de Polímeros, v. 12, n. 4, p. 195-215, 2011.

BROADLEY, M. R. et al., **Zinc in plants**. New Phytologist, v. 173, n.4, p. 677–702, 2007.

COSTA, Kelly Christine Barbosa et al. **Tara Gum Coating with Embedded ZnO Nanostructures for Increased Postharvest Guava Shelf Life**. ACS Food Science & Technology, v. 3, n. 4, p. 738-752, 2023.

DEGRYSE, Fien; BAIRD, Roslyn; MCLAUGHLIN, Mike J. **Diffusion and solubility control of fertilizer-applied zinc: chemical assessment and visualization**. Plant and soil, v. 386, p. 195-204, 2015.

DOS SANTOS, Fernanda Dias et al. **Fatores que afetam a disponibilidade de micronutrientes no solo**. Tecno-Lógica, v. 25, n. 2, p. 272-278, 2021.

FAGERIA, Nand Kumar. **Influence of micronutrients on dry matter yield and interaction with other nutrients in annual crops**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 37, p. 1765-1772, 2002.

GOWARIKER, V. **The fertilizer encyclopedia**. Wiley, 2009.

HAYA, I.; Nauen, R.; Horowitz, A.R., **Insecticides Design Using Advanced Technologies**. Netherlands: Springer, 2007.

KUMAR, M. N. R. **A review of chitin and chitosan applications**. Reactive and Functional Polymers, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

KURITA, K. **Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans**. Mar. Biotechnol. 8(3), p. 203-226, 2008.

LAGO, M. A. et al. **Compilation of analytical methods to characterize and determine chitosan, and main applications of the polymer in food active packaging** **Recopilación de métodos analíticos para la caracterización y determinación del quitosano y las principales aplicaciones del polímero en los envases activos alimentarios**. CyTA-Journal of Food, v. 9, n. 4, p. 319-328, 2011.

LIMA, Yasmin Chagas; BONILLA, Oriel Herrera; DE LUCENA, Eliseu Marlônio Pereira. **Uso da quitosana na agricultura: uma revisão com ênfase na aplicação em sementes**. Research, Society and Development, v. 11, n. 2, p. e39911225782-e39911225782, 2022.

LOPES, A.S. **Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica**. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA, 72 p. 1999.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638p.

MAIA, Hermógenes Bezerra. **Produção de fertilizantes sustentáveis de liberação lenta de ureia: utilização de biopolímeros, argila e serragem como matérias-primas**. 2023.

MORAGHAN, J. T.; MASCAGNI JR, H. J. **Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities**. Micronutrients in agriculture, v. 4, p. 371-425, 1991.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. **Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review**. Journal Of Controlled Release, v. 225, p. 109- 120, 2016.

RAHMAN, P. Mujeeb et al. **Chitosan/nano ZnO composite films: enhanced mechanical, antimicrobial and dielectric properties**. Arabian Journal of Chemistry, v. 11, n. 1, p. 120-127, 2018.

RODRIGUES, Gonçalo C. **Precision agriculture: Strategies and technology adoption**. Agriculture, v. 12, n. 9, p. 1474, 2022.

SANTOS, Wedisson Oliveira et al. **Zinc diffusion and availability affected by different sources in soils of contrasting textures**. Journal of Agricultural Science, v. 11, n. 5, p. 259, 2019.

SARASWAT, Anuj et al. **Synthesis and Characterization of Chitosan Encapsulated Zinc Oxide Nanoparticles and its Application in Maize under Zinc Deficit Soil.** International Journal of Plant & Soil Science, v. 36, p. 393-401, 2024.

SCHAEFER, Reginaldo Miguel et al. **Aplicação de micronutrientes e seus efeitos na produtividade e qualidade fisiológica de sementes de soja.** Revista Estudo & Debate, v. 30, n. 4, 2023.

SILVA, Enilson de Barros et al. **Sintomas visuais de deficiências nutricionais em pinhão-mansão.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 44, p. 392-397, 2009.

TAVANTI, T. R.; DE MELO, A. A. R.; MOREIRA, L. D. K.; SANCHEZ, D. E. J.; DOS SANTOS SILVA, R.; DA SILVA, R. M.; DOS REIS, A. R. **Micronutrient fertilization enhances ROS scavenging system for alleviation of abiotic stresses in plants.** Plant Physiology and Biochemistry, v. 160, p. 386-396, 2021.

THAPA, Sushil et al. **Managing micronutrients for improving soil fertility, health, and soybean yield.** Sustainability, v. 13, n. 21, p. 11766, 2021.