

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAILSON DE MATOS

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE NANO-ESTRUTURADO PARA  
LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO**



CURITIBA

2017

MAILSON DE MATOS

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE NANO-ESTRUTURADO PARA  
LIBERAÇÃO LENTA DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves  
Magalhães

CURITIBA

2017

---

M433d

Matos, Mallson de

Desenvolvimento de fertilizante nano-estruturado para liberação lenta de nitrogênio / Mallson de Matos. – Curitiba, 2017.  
91 f. : il. color. ; 30 cm.

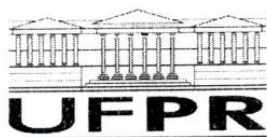
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Washington Lutz Esteves Magalhães.  
Bibliografia: p. 80-89.

1. Fertilizantes. 2. Nitrogênio. 3. Alginato. 4. Celulose. 5. Silica.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Magalhães, Washington Lutz Esteves  
III. Título.

CDD: 631.8

---




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor TECNOLOGIA  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ATA Nº329

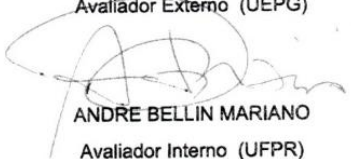
## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e tres de Fevereiro de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala Auditório Léo Gossmann, UFPR Campus Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando **MAILSON DE MATOS** para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada **Desenvolvimento de fertilizante nano-estruturado para liberação lenta de Nitrogênio**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES (UFPR), BENJAMIM DE MELO CARVALHO (UEPG), ANDRE BELLIN MARIANO (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2017.

  
WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
BENJAMIM DE MELO CARVALHO  
Avaliador Externo (UEPG)

  
ANDRE BELLIN MARIANO  
Avaliador Interno (UFPR)

*Dedico esse trabalho a todos de que de alguma forma estiveram presentes em  
minha vida durante sua realização.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço:

À UFPR e a EMBRAPA FLORESTAS pela estrutura física.

Ao apoio financeiro do CNPq e da CAPES.

Ao CME – Centro de microscopia eletrônica pela realização das medidas de MEV e EDS.

À causa primordial de todas as coisas.

Aos meus pais, Carmelina e Elias, pelo apoio durante minha formação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Washington, pela orientação, acompanhamento, paciência, incentivo e principalmente pelos puxões de orelha.

Ao Humberto, pelo amor, por todos os momentos ótimos e por me aturar e me apoiar nos momentos de mais angustia e nervosismo.

Aos amigos e colegas da Embrapa, que tornaram o trabalho ainda mais gratificante, em especial à Francine por todas as angustias compartilhadas e por ouvir as perguntas que eu fazia já sabendo a resposta, à Tainise por solucionar minhas inúmeras dúvidas em estatística, e ao Bruno por todo o auxílio prestado, as dicas, orientações, etc.

À Tieli por ser a Tiélidy, pois isso já basta.

À Ana Paula Kaucz, que me acompanha desde a graduação, pela amizade e por compartilhar os momentos mais assustadores.

À Carol por rir comigo das desventuras da vida.

*“Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar, porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir”*

*Cora Coralina*

## RESUMO

A nível mundial, um total de 9 bilhões de habitantes é estimado em 2050, que irá colocar uma forte pressão no sentido de um aumento do rendimento da produção de cereais. Sistemas inteligentes para a entrega de nutrientes são estratégias interessantes para aumentar a produtividade das terras cultivadas. Alginato, celulose e nanopartículas de sílica biogênicas foram escolhidos para preparar grânulos para encapsular nitrogênio e controlar a sua liberação. Resumidamente, as esferas foram sintetizadas como se segue: as misturas que continham nitrato de amônio, alginato de sódio, nanofibrilas de celulose e de sílica biogênica foram preparados. Cada mistura foi adicionada gota a gota a uma solução de reticulação, composta por de cloreto de cálcio. Após a reação de formação do grão, o material obtido foi filtrado e seco a 60°C. Os grânulos são formados por N (14-21 %), Cl (12-16 %), Ca (~ 6 %), Si (0-15 %), além da matéria orgânica. Difractogramas de raios-X indicaram a transformação de nitrato de amônio em cloreto de amônio. As imagens de SEM-EDS mostram a morfologia dos grânulos que variam de acordo com o teor de sílica, que foi principalmente relacionado com a formação da casca ou não. A área de superfície específica dos grânulos aumenta com o teor aumento do teor de sílica. Os ensaios de liberação foram efetuados utilizando a norma adequada. Realizados os ensaios, foi observado que o baixo teor de sílica apresentou liberação controlada do nitrogênio. Nessas composições os sistemas seguem os critérios de efeitos de liberação lenta, ou seja, no máximo 15% de liberação em 24 horas e menos de 75% em 28 dias. Portanto, esses fertilizantes possuem potencial para aplicação na agricultura, visando mitigar o impacto ambiental causado pela liberação descontrolada de fertilizantes comuns no solo.

**Palavras-chave:** alginato, nanofibrilas de celulose, sílica biogênica, nitrogênio, agricultura.



## ABSTRACT

*A total of 9 billion inhabitants is estimated by 2050, which will put a heavy pressure towards an increased cereal yield. Smart systems for nutrient delivery are intelligent strategies to increase the cropland productivity. Alginate, cellulose and biogenic silica nanoparticles were chosen to prepare all-green beads to encapsulate nitrogen and control its release. Briefly, the beads were synthesized as follows: mixtures containing ammonium nitrate, sodium alginate, cellulose nanofibrils and biogenic silica were prepared. Each mixture was dropwise added into a concentrated calcium chloride crosslinking solution. After the bead-forming reaction, the obtained material was filtered off and dried at 60°C. The beads are composed by N (14-21 wt.%), Cl (12-16wt.%), Ca (~6wt.%), Si (0-15%), besides organic matter. X-ray diffractograms stated the transformation of ammonium nitrate into ammonium chloride. SEM-EDS images showed the morphology of the beads varying according to silica content, which was mostly related to the shell formation or not. The specific surface area of the beads increased by increasing the silica content. The release tests were carried out using the appropriated standard. By doing so, the low silica content was better to control the release of nitrogen. At these compositions the systems follow the criteria of slow-release purposes, i.e., 15% released after 24h and less than 75% after 28 days. Therefore, these fertilizers have potential for application in agriculture aimed at mitigating the environmental impact caused by the uncontrolled release of common fertilizers in the soil.*

**Keywords:** *alginate, cellulose nanofibrils, biogenic silica, nitrogen, agriculture.*

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO NITROGÊNIO. ....	22
FIGURA 2 - ESTRUTURA DO ALGINATO E SUA LIGAÇÃO COM O CÁTION DO CÁLCIO NA FORMA "EGG-BOX" .....	27
FIGURA 3 - ESPECTROS COLETADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO DAS SOLUÇÕES PREPARADAS, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO. ....	39
FIGURA 4 - REGIÃO DOS ESPECTROS COM RELEVÂNCIA ESTATÍSTICA NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO EM FUNÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS .....	40
FIGURA 5 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA CADA COMPRIMENTO DE ONDA UTILIZADO NA ELABORAÇÃO DO MODELO .....	41
FIGURA 6 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE N PREPARADAS VERSUS VALORES PREDITOS PELO MODELO PLS A .....	42
FIGURA 7 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE N PREPARADAS VERSUS VALORES PREDITOS PELO MODELO PLS B .....	44
FIGURA 8 - CONCENTRAÇÃO DE N DETERMINADA COM MÉTODO KJELDHAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE N DETERMINADA PELOS MODELOS PLS .....	45
FIGURA 9 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM CELULOSE NO PRIMEIRO DIA.....	48
FIGURA 10 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM CELULOSE .....	48
FIGURA 11 - PERFIL DE LIBERAÇÃO NO PRIMEIRO DIA DAS AMOSTRAS SEM A ADIÇÃO DE CELULOSE.....	49
FIGURA 12 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM CELULOSE.....	50
FIGURA 13 - CURVAS DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM SÍLICA .....	52
FIGURA 14 - CURVAS DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM 5% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	52
FIGURA 15 - CURVAS DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM 10% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	53
FIGURA 16 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA SEM ADIÇÃO DE NANOFIBRILAS E NANOPARTÍCULAS .....	54
FIGURA 17 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA COM CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA .....	54
FIGURA 18 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E 1% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	55
FIGURA 19 - FERTILIZANTE SRF1C.....	58
FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO (a) DIÓXIDO DE SILÍCIO (b) ALGINATO DE SÓDIO.....	59
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS.....	59
FIGURA 22 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS PRECURSORES.....	61
FIGURA 23 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS .....	63
FIGURA 24 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA SEM A ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E DE NANOFIBRILAS (SRF0) .....	64

FIGURA 25 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE SÍLICA (SRF0C) .....	65
FIGURA 26 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 1% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF1C).....	66
FIGURA 27 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 5% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF5C).....	67
FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 10% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF10C).....	68
FIGURA 29 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA SEM A ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E DE NANOFIBRILAS (SRF0) .....	69
FIGURA 30 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE SÍLICA (SRF0C).....	70
FIGURA 31 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 1% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF1C).....	70
FIGURA 32 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 5% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF5C) .....	71
FIGURA 33 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 10% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF10C).....	72
FIGURA 34 - TGA E DTG DO ALGINATO DE SÓDIO .....	73
FIGURA 35 - TGA E DTG DA CELULOSE .....	74
FIGURA 36 - TGA E DTG DO NITRATO DE AMÔNIO.....	74
FIGURA 37 - TGA E DTG DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS.....	75
FIGURA 38 - TGA E DTG DO ALGINATO DE CÁLCIO.....	76

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EQUAÇÕES PARA CURVA CRÍTICA DE EXTRAÇÃO DE N PARA ALGUMAS CULTURAS .....	25
TABELA 2 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS .....	34
TABELA 3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA OS GRUPOS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E PREDIÇÃO, PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO USANDO MODELO PLS A.....	43
TABELA 4 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA OS GRUPOS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E PREDIÇÃO, PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO USANDO MODELO PLS B.....	44
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO LIBERADA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A AMOSTRA SRF0 DETERMINADA POR NIR E PELO MÉTODO KJELDHAL .....	45
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO MÁSSICA TOTAL DE NITROGÊNIO.....	46
TABELA 7 - TESTE DE DIFERENÇAS DE TUKEY PARA AS AMOSTRAS SEM CELULOSE .....	51
TABELA 8 - TESTE DE DIFERENÇAS DE TUKEY PARA AMOSTRAS COM MESMOS TEORES DE SÍLICA .....	51
TABELA 9 - PARÂMETROS DOS MODELOS AJUSTADOS .....	56
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL EM MASSA DOS FERTILIZANTES..	57
TABELA 11 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS FERTILIZANTES .....	57

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIGLAS E SÍMBOLOS

- b..... Fração de nutriente libertada no tempo zero;
- B<sub>0</sub>..... Coeficiente independente;
- C..... Condutividade elétrica da solução referência;
- C<sub>a</sub>..... Condutividade elétrica da amostra;
- Ca..... Cálcio;
- CEN..... Comitê europeu de normalização;
- Cl..... Cloreto;
- CRF..... Fertilizante de liberação controlada;
- DTG..... Análise termogravimétrica Derivada;
- EDS..... Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- FTIR..... Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio com transformada de Fourier;
- K..... Potássio;
- K<sub>0</sub>..... Constante cinética de zero ordem;
- K<sub>1</sub>..... Constante cinética da parte difusiva;
- K<sub>2</sub>..... Constante cinética do mecanismo por relaxamento da estrutura;
- K<sub>h</sub>..... Constante cinética do modelo de Higuchi;
- K<sub>kp</sub>..... Constante cinética de Korsmeyer-Peppas;
- MEV..... Microscopia Eletrônica de Varredura;
- N..... Nitrogênio;
- NaAlg..... Alginato de sódio;
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>..... Amônio;
- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>..... Nitrato de amônio;
- NIR..... Espectroscopia no infravermelho próximo;
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>..... Nitrato;
- P..... Fósforo;
- PLS..... Mínimos quadrados parciais;
- Q..... Fração de nutriente liberada ao longo do tempo;
- R<sup>2</sup>..... Coeficiente de determinação;
- RDP..... Razão de performance;

RMSE..... Erro quadrático médio;  
SD..... Desvio padrão;  
SE..... Erro padrão;  
Si..... Silício;  
SRF..... Fertilizante de liberação lenta;  
SRF0..... Fertilizante sem celulose e sem sílica;  
SRF0C..... Fertilizante com celulose e sem sílica;  
SRF1C..... Fertilizante com celulose e 1% de sílica na solução precursora;  
SRF5C..... Fertilizante com celulose e 5% de sílica na solução precursora;  
SRF10C..... Fertilizante com celulose e 10% de sílica na solução precursora;  
t..... Tempo;  
TGA..... Análise termogravimétrica;

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1 FERTILIZANTES .....	19
2.1.1 Características físicas .....	20
2.1.2 Características físico-químicas .....	20
2.2 NUTRIENTES.....	21
2.2.1 Nitrogênio.....	21
2.2.2 Outros nutrientes.....	23
2.3 O MERCADO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS .....	23
2.4 FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA.....	24
2.5 MATRIZ DE ENCAPSULAMENTO.....	26
2.5.1 Alginato .....	26
2.5.2 Celulose .....	27
2.5.3 Sílica .....	28
2.6 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO.....	29
2.6.1 Modelo de Korsmeyer-Peppas.....	29
2.6.2 Modelo cinético de ordem zero .....	29
2.6.3 Modelo de Higuchi .....	30
2.6.4 Modelo de Peppas-Sahlin .....	30
2.7 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO POR NIR .....	30
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
3.1 OBJETIVO GERAL.....	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
4.1 SÍNTESE DA NANOSSÍLICA BIOGÊNICA .....	33
4.2 PRODUÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE .....	33
4.3 SÍNTESE DOS FERTILIZANTES .....	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES .....	34
4.4.1 Determinação de nitrogênio total .....	34
4.4.2 Determinação de cloro .....	34

4.4.3	Determinação de cálcio.....	35
4.4.4	Determinação de sódio .....	35
4.4.5	Determinação de silício.....	35
4.5	ENSAIOS DE LIBERAÇÃO DOS FERTILIZANTES .....	36
4.5.1	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) .....	36
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS.....	37
4.6.1	Análise granulométrica dos fertilizantes .....	37
4.6.2	Difração de raios X (DRX).....	37
4.6.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	38
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	38
4.6.5	Análise térmica termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>39</b>
5.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR NIR .....	39
5.1.1	Modelo PLS A .....	39
5.1.2	Modelo PLS B .....	43
5.1.3	Comparação entre os dados de concentração obtidos por NIR e por Kjeldhal.....	44
5.2	CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL NOS FERTILIZANTES .....	46
5.3	CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE.....	46
5.3.1	Resultados de liberação para as amostras com celulose .....	46
5.3.2	Resultados de liberação para as amostras sem celulose .....	49
5.3.3	Avaliação da influência da adição de celulose nos grânulos de fertilizante .....	51
5.3.4	Perfil Cinético dos Fertilizantes Escolhidos.....	53
5.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS .....	57
5.5	GRANULOMETRIA .....	57
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	58



5.7 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	60
5.8 ANÁLISES MORFOLÓGICAS.....	63
5.9 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	72
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO A: PROPOSTA PARA PLANO DE NEGÓCIOS.....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O rápido aumento da população mundial, que pode chegar ao patamar de 9 bilhões em 2050 (Maxmen, 2013), requer uma maior produtividade agrícola para suprir as necessidades alimentares globais, para isso deve-se dobrar a produção de alimentos (Brown *et al.*, 2009; Foley *et al.*, 2011). Para atender essa crescente demanda, o setor agrícola é obrigado a empregar enormes quantidades de fertilizantes, o que acarreta em impactos ambientais indesejáveis, pois dissolvem-se no solo muito mais rápido do que as plantas podem absorvê-los, e os consequentes escoamentos causados pelas chuvas resultam na perda de fertilizantes e contaminação da bacia circundante. Por isso, é de suma importância o desenvolvimento de sistemas que aumentem a produção e reduzam os problemas ambientais (Chien *et al.*, 2009)

A fim de melhorar a eficiência de fertilizantes químicos e reduzir a perda dos nutrientes que fornecem, a atenção centrou-se no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta ou controlada (SRF ou CRF), que tentam minimizar esta diferença entre a solubilidade e absorção. Os meios de produzir ou sintetizar SRF e CRF incluem métodos físicos, tais como a dispersão de fertilizante comum por toda uma matriz e métodos químicos tais como encapsular os fertilizantes. O método de encapsulação, utilizado para produzir SRF, envolve a formação de um revestimento sobre a superfície de grânulos de fertilizante.

Neste contexto, este estudo visa desenvolver um fertilizante nitrogenado de liberação lenta encapsulado em uma matriz polimérica composta por matérias de fontes verdes e renováveis. No presente trabalho a matriz de encapsulamento é composta por nanofibrilas de celulose, nanopartículas de sílica e alginato, sendo que não foram encontrados em literatura, trabalhos que apresentassem esses três materiais, em conjunto, na produção de fertilizantes de liberação lenta.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FERTILIZANTES

Na legislação brasileira, os fertilizantes estão definidos pelo Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, como: “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Têm como função repor os elementos retirados do solo em cada colheita, sua participação é crucial para o aumento da produtividade agrícola (Dias e Fernandes, 2006; Heringer, 2015).

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes são divididos em duas categorias, conforme a quantidade ou proporção, sendo elas: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto). Caso ocorra a deficiência de qualquer um dos nutrientes citados, há prejuízo no crescimento e desenvolvimento da planta. As faltas mais comuns são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (Dias e Fernandes, 2006).

Segundo Dias e Fernandes (2006) os fertilizantes podem ser classificados em três tipos:

- Fertilizante mineral: possui natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico.
- Fertilizante orgânico: de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, com base em matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal.
- Fertilizante organomineral: produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos.

Segundo Alcarde *et al.* (1998), alguns critérios permitem analisar a qualidade do fertilizante, sendo eles:

### 2.1.1 Características físicas

São consideradas características físicas dos fertilizantes os itens citados a seguir:

- *Estado físico*: podem ser sólidos, soluções e suspensões, sendo os sólidos os mais utilizados;
- *Granulometria*: determinada pelo tamanho e pela forma de suas partículas, sendo expressa quantitativamente por meio dos resultados de uma análise granulométrica. Tem importância na previsão da velocidade de dissolução do fertilizante;
- *Consistência*: Consistência significa o grau de dureza ou resistência a quebra ou abrasão do grânulo de fertilizante. Quando os grânulos são frágeis ocorre a quebra e ou a formação de pó, que resulta em partículas desuniformes;
- *Fluidez*: capacidade de livre escoamento pelos sistemas mecânicos de aplicação. A tendência de escoamento dos fertilizantes é avaliada pelo parâmetro ângulo de repouso; quanto menor este, maior a fluidez;
- *Densidade*: relaciona massa e volume do produto. O conhecimento da densidade é importante no dimensionamento de áreas de armazenamento e de embalagens.

### 2.1.2 Características físico-químicas

- *Higroscopicidade*: É a tendência que os materiais apresentam em absorver água do ar atmosférico. É expressa pelo parâmetro umidade relativa crítica, definida como a umidade relativa máxima a que o fertilizante pode ser exposto sem absorver umidade;

- *Empedramento*: é a cimentação das partículas de fertilizante para formar massas de dimensões muito maiores que as das partículas originais;
- *Índice salino*: informa sobre sua capacidade em aumentar a pressão osmótica da solução do solo. O aumento de salinidade do solo, prejudica as culturas, pois existe a tendência de a água migrar para fora da célula do vegetal, causando murchamento.

## 2.2 NUTRIENTES

### 2.2.1 Nitrogênio

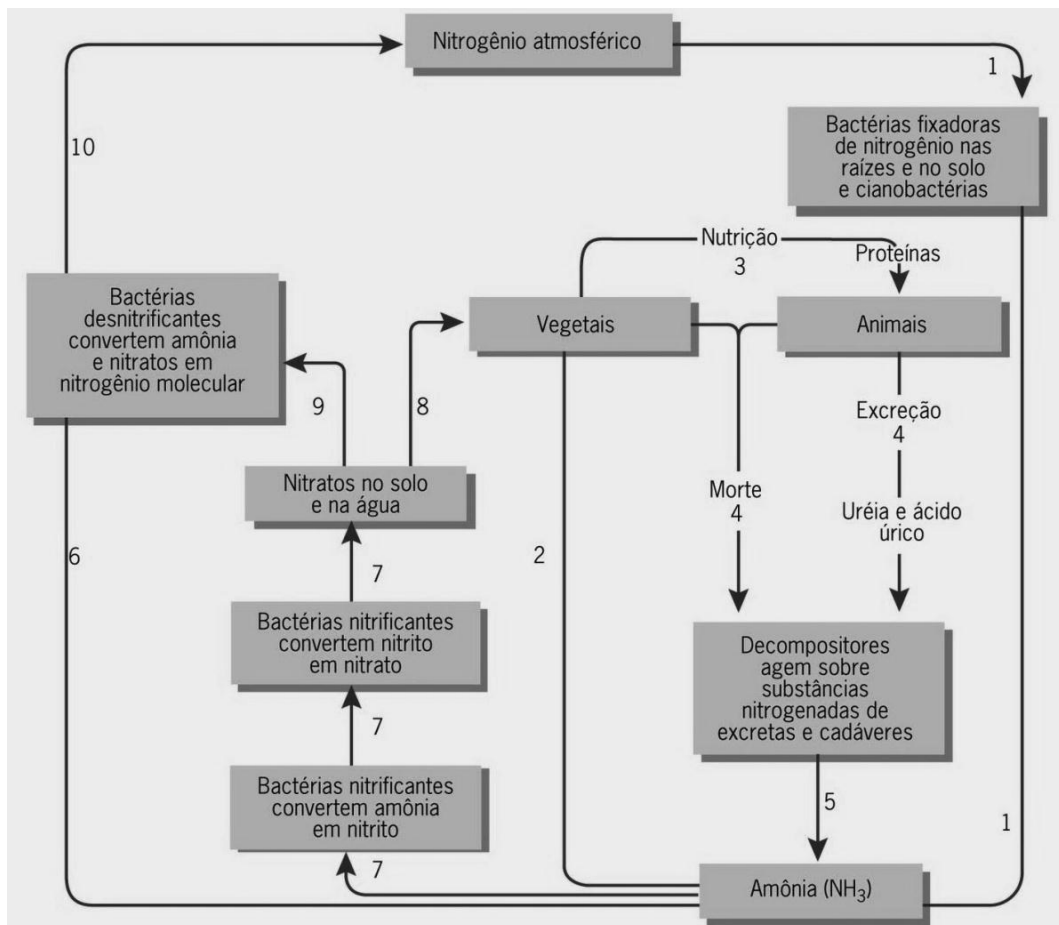
O nitrogênio (depois do carbono, hidrogênio e oxigênio) é o elemento mais demandado pelos vegetais (Ni *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2013; Xiaoyu *et al.*, 2013). Parte da quantidade de N requerido pelas culturas pode ser suprida pelo solo, no entanto, em muitas situações o solo é incapaz de atender toda a demanda por N, tornando-se necessária a fertilização nitrogenada (Giracca e Nunes, 2013).

Este nutriente atua como importante componente de aminoácidos, proteínas, enzimas, RNA, DNA, ATP, clorofila entre outras partes da estrutura das plantas (Dias e Fernandes, 2006). Quando deficiente, as plantas desenvolvem folhas amarelas ou pálidas e seu crescimento é atrofiado (Embrapa Algodão, 2005).

O nitrogênio é o nutriente mineral absorvido em maiores quantidades pela maioria das culturas, sendo que amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) são importantes formas de nitrogênio (N) absorvidos pelas plantas, e os seus valores de absorção consistem em cerca de 70% do total dos cátions e ânions (Caicedo *et al.*, 2000). Ambas as formas podem ser absorvidas e utilizadas pelas plantas, porém a maioria, exceto as aquáticas, como arroz, absorve mais  $\text{NO}_3^-$  do que  $\text{NH}_4^+$ . Muitas culturas, especialmente fumo, batata e tomate, preferem  $\text{NO}_3^-$  como fonte de N, devido ao íon acompanhante do  $\text{NO}_3^-$  usualmente ser um cátion que também é um nutriente essencial para a cultura. Tanto as formas aniônica como catiônica exercem um sinergismo na absorção de nutrientes, favorecendo o aumento da produtividade e a qualidade final dos produtos (Giracca e Nunes, 2013). Devido a preferência das plantas pelo amônio e principalmente pelo nitrato, os fertilizantes orgânicos, como a ureia, precisam passar

por algumas etapas do ciclo do nitrogênio (FIGURA 1), que tornam o nitrogênio disponível. Primeiro ocorre a amonificação, a qual é realizada pela ação de microrganismos decompositores sobre as substâncias nitrogenadas produzindo amônia, em seguida ocorre a segunda etapa que é nitrificação, onde as bactérias nitrificantes do solo, transformam amônia em nitrito e posteriormente o nitrito em nitrato.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO CICLO DO NITROGÊNIO.



Fonte: Adaptado de Silva Jr e Sasson (2002)

A agricultura é um dos fatores que interferem no ciclo natural do nitrogênio, as grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados aplicados nas culturas vegetais, causam a contaminação do solo e da bacia hidrográfica circundante, pelas emissões de NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O (Shaviv, 2005). As perdas de nitrogênio variam de acordo com a forma de aplicação, podendo variar de 30 e 80% do total aplicado (Lopes e Guilherme, 2000). Portanto, é de grande relevância o desenvolvimento de tecnologias, como fertilizantes

de liberação lenta, para redução dessas perdas, e conseqüentemente, a redução do impacto ambiental causado pelo lançamento descontrolado de compostos nitrogenados.

### 2.2.2 Outros nutrientes

O fertilizante produzido neste trabalho também apresenta micronutrientes, tais como: cálcio (Ca), cloro (Cl) e silício (Si).

O cálcio é absorvido pelas plantas como  $\text{Ca}^{2+}$ , e tem importância nas funções estruturais, sendo imprescindível no crescimento vertical, tanto do meristema das raízes como da parte aérea, possui também funções osmóticas e de mensageiro citoplasmático (Marschner, 1986; White, 1998).

Na adubação e no solo, o cloro ocorre predominantemente na forma do ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sendo um micronutriente essencial para as plantas (Broyer *et al.*, 1954), exercendo grande importância no crescimento, fotossíntese, e ativação enzimática das plantas (White e Broadley, 2001; Hänsch e Mendel, 2009). Sua deficiência causa, principalmente: redução da área superficial da folha, murcha da planta, e formação de sistemas de raiz altamente ramificados (Hänsch e Mendel, 2009)

O silício, absorvido pelas plantas na forma de ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) (Matychenkov *et al.*, 1995), é apontado como importante na melhora da resistência a pragas e patógenos, à seca e na tolerância à metais pesados, em uma grande variedade de plantas (Richmond e Sussman, 2003; Fauteux *et al.*, 2005). A falta de Si pode reduzir a capacidade da planta em resistir às condições adversas do ambiente (Rafi *et al.*, 1997). Esse nutriente foi incluído na lista de elementos essenciais no Brasil em 2004, sendo apontado como elemento benéfico às plantas (De França, 2014).

## 2.3 O MERCADO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS

Em nível mundial, a aplicação de fertilizantes nitrogenados (N) tem aumentado rapidamente nas últimas décadas, de 32 milhões de toneladas em 1970 para cerca de 100 milhões de toneladas em 2010; espera-se que aumente para 130-150 milhões

de toneladas por ano até 2050 (Ni *et al.*, 2011). O Brasil é o 4º maior consumidor mundial de fertilizantes, responsável por 6,25% do consumo, ficando atrás da China, Índia e Estados Unidos da América. Em 2014 o Brasil utilizou 3,8 milhões de toneladas de fertilizantes a base de nitrogênio, sendo que 90 % desse montante importado (Ifa, 2016). A maior parte dos fertilizantes nitrogenados, no Brasil, é destinada à produção de cereais (Heffer, 2013). Uma das fontes de nitrogênio mais utilizadas é o nitrato de amônio, sendo o mais utilizado na Europa, representando 43% do total de nitrogênio utilizado para fertilizantes (Ahlgren *et al.*, 2008).

## 2.4 FERTILIZANTE DE LIBERAÇÃO LENTA

Fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada liberam os nutrientes de uma forma que atrasa a sua disponibilidade para absorção pelas plantas, ou que estende a sua disponibilidade para a planta, de forma que a liberação entre em sincronia com as necessidades nutricionais da planta. Assim, eles fornecem a eficiência na utilização de nutrientes reforçada com a melhoria de rendimentos de produção, associada a redução da perda de nutrientes por lixiviação, volatilização, imobilização, desnitrificação, entre outras (Shaviv, 2005). Esse atraso da disponibilidade inicial ou tempo prolongado de disponibilidade dos nutrientes pode ocorrer por uma variedade de mecanismos. Estes incluem a solubilidade controlada em água do material por revestimentos semipermeáveis, oclusão em um substrato insolúvel, ou de outras formas químicas, por hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água, ou por outros meios desconhecidos (Trenkel, 2010). Esses fertilizantes associados à nanoestruturas podem ser a solução para aumentar o rendimento das culturas, reduzindo a poluição ambiental causada pelas emissões perigosas (por exemplo:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) dos fertilizantes aplicados atualmente (Shaviv, 2005).

De acordo com a *Association of American Plant Food Control Officials* (1997) não há diferenciação oficial entre fertilizantes de liberação lenta e de liberação controlada, mas de acordo Shaviv (2005): fertilizantes de liberação controlada (*controlled-release fertilizers* – CRFs) possuem ritmo, padrão e duração da liberação dos nutrientes bem conhecidas e controláveis, já os fertilizantes de liberação lenta



(*slow-release fertilizers* - SRFs) possuem um ritmo de liberação mais lento do que o habitual, mas a taxa, padrão e duração da liberação não são bem controlados.

O Comitê europeu de normalização (CEN) propôs que, para um fertilizante ser declarado como de liberação lenta, a liberação do nutriente ou dos nutrientes contidos no fertilizante, devem, sob condições definidas, seguir os seguintes critérios: liberação de no máximo 15% em 24 horas; liberação de no máximo 75% em 28 dias; liberação de pelo menos 75% no tempo de liberação declarado (Kloth, 1996). No entanto, para encontrar o fertilizante de liberação lenta ou controlada, se faz necessária a previsão da taxa de liberação de nutrientes (Trenkel, 2010). Os padrões de liberação desses fertilizantes variam de liberação parabólica, liberação linear e liberação sigmoidal, podendo ou não apresentar liberação instantânea de uma parte do nutriente. Os padrões de liberação sigmoidal e lineares, são preferidos, pois sincronizam melhor a liberação com a absorção dos nutrientes pelas plantas do que a liberação parabólica (Shaviv, 2001; 2005).

Os padrões de liberação dos nutrientes, pelos fertilizantes, devem se aproximar os padrões de absorção dos nutrientes pelas plantas. O padrão de absorção dos nutrientes pelas plantas é baseado na curva crítica de extração, essa curva é explicada, fisiologicamente, por um modelo que considera as dinâmicas de crescimento do compartimento metabólico e estrutural da planta. Essa curva ajusta-se a um modelo estatístico do tipo potencial, com a seguinte expressão matemática:  $N = aMS^{(1-b)}$ , onde: N é a quantidade de nitrogênio extraídas pelas culturas dada em kg/ha; a e b são os coeficientes de ajuste do modelo; MS a massa de matéria seca da parte aérea, em t/ha (Andriolo *et al.*, 2006). As equações para a curva crítica de extração para algumas culturas estão dispostas na TABELA 1.

TABELA 1 - EQUAÇÕES PARA CURVA CRÍTICA DE EXTRAÇÃO DE N PARA ALGUMAS CULTURAS

Cultura	Equação
Arroz	$N = 3,33MS^{0,74}$ (Wang <i>et al.</i> , 2016)
Batata	$N = 36MS^{0,63}$ (Andriolo <i>et al.</i> , 2006)
Gramíneas	$N = 3,6MS^{0,66}$ (Da Costa, 2003)
Melão	$N = 5,16MS^{0,37}$ (Fogaça <i>et al.</i> , 2008)
Milho	$N = 32,1MS^{0,69}$ (Orioli Jr, 2013)
Trigo	$N = 3,06MS^{0,84}$ (Yao <i>et al.</i> , 2014)

## 2.5 MATRIZ DE ENCAPSULAMENTO

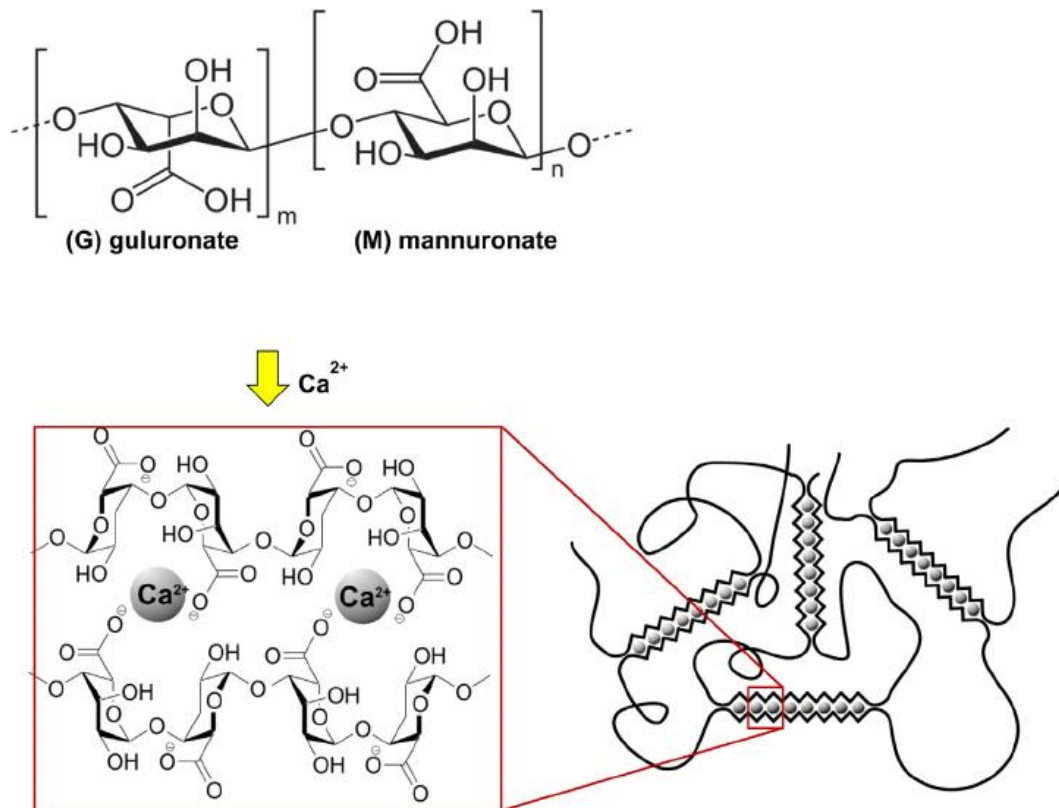
Para a produção de fertilizantes de liberação lenta por meio de encapsulamento em matriz polimérica, a escolha do material adequado é um dos passos primordiais. A definição do material da matriz deve ser realizada com base nas características que se deseja obter. Um material ideal para esse tipo de processo necessita ser emulsificante e favorecer a adequada liberação do nutriente após a confecção do grânulo de fertilizante (Finotelli, 2002; Ascheri *et al.*, 2003; Pierucci, 2005). Carboidratos, celulose, lipídeos, gomas e proteínas estão entre os polímeros naturais mais utilizados como matriz de revestimento e encapsulamento (Bertolini *et al.*, 2001).

### 2.5.1 Alginato

O alginato de sódio é um polissacarídeo natural extraído das algas marrons, é polímero biodegradável geralmente considerado como uma substância segura (Schoebitz *et al.*, 2013; He *et al.*, 2015). Devido suas propriedades atóxicas, fácil manuseio, sendo amplamente utilizado na síntese de medicamentos de liberação controlada (Liew *et al.*, 2006; Kevadiya *et al.*, 2011) e de fertilizantes de liberação lenta e fertilizantes de liberação controlada (Xie *et al.*, 2012; Rashidzadeh e Olad, 2014).

Os meios mais comuns para encapsulamentos com alginato, envolvem um procedimento de gotejamento de uma solução de alginato de sódio, contendo os materiais a serem encapsulados, numa solução de cátions bivalentes, tais como  $\text{Ca}^{2+}$ , que atuam como agentes de reticulação entre cadeias de carboxilato do polissacarídeo (Barbotin e Navasucedo, 1996; Poncelet *et al.*, 2000), formando um polímero insolúvel em água (Coultata, 1984; Fennema, 1993), que possui um estrutura conhecida como “egg-box” (FIGURA 2) (Santacruz *et al.*, 2002; Khan *et al.*, 2004).

FIGURA 2 - ESTRUTURA DO ALGINATO E SUA LIGAÇÃO COM O CÁTION DO CÁLCIO NA FORMA "EGG-BOX"



### 2.5.2 Celulose

O uso de polímeros naturais e os seus derivados, como materiais de revestimento tem recebido um interesse considerável com base nas propriedades características das moléculas poliméricas. A celulose é o polímero natural mais abundante e uma matéria-prima muito promissora a baixo custo (Edgar *et al.*, 2011), e seu uso ganha cada vez mais atenção, seja no campo acadêmico ou industrial devido suas propriedades ambientalmente sustentáveis e biodegradabilidade (Kono e Fujita, 2012; Wang *et al.*, 2013). Segundo Qiao *et al.* (2016) celulose está sendo utilizada como material de revestimento alternativo para melhorar o desempenho de fertilizantes de liberação lenta.

Ni *et al.* (2011) desenvolveram um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, revestido quimicamente por hidrogel de celulose modificada, visando controlar a taxa de liberação de nutrientes. Bognola *et al.* (2014) encapsularam fertilizante potássico

com nanofibrilas de celulose afim de reduzir a taxa de solubilização do nutriente. Li *et al.* (2016) produziram um fertilizante de liberação controlada de nitrogênio e fósforo, com matriz de celulose, por polimerização *in situ*.

### 2.5.3 Sílica

A planta “cavalinha”, cujo nome científico é *Equisetum arvense L* da família *Equisetophyta*, é um vegetal natural de determinadas regiões do Brasil e de fácil cultivo (Michielin *et al.*, 2002). O extrato do caule da “cavalinha” é utilizado como diurético em fitoterapia (Da Silva *et al.*, 2007). As espécies do gênero *Equisetum* são conhecidas como uma das plantas com maior acúmulo de silício (sílica biogênica) (Sapei *et al.*, 2007), sendo que o caule queimado possui em torno de 9% de sílica (% em peso seco) (Da Silva *et al.*, 2007), podendo chegar a atingir cerca de 25% do seu peso seco em algumas espécies (Timell, 1964).

A sílica oriunda de fontes vegetais tem um grande potencial sustentável, com baixo custo e apresenta grande perspectiva para a produção de novos materiais (Carneiro, 2012).

A sílica tem recebido atenção no campo de liberação lenta e controlada de fertilizantes como agente de enchimento, por causa do seu pequeno tamanho de partícula e hidrofiliçidade. A sílica com agente de enchimento geralmente age como agente de reticulação ligando-se covalentemente ao polímero que compõe a matriz (Swantomio *et al.*, 2014).

A sílica amorfa foi utilizada por: De França (2014) para produzir fertilizantes para liberação lenta de potássio e silício por via hidrotérmica, onde uma solução de silicato de potássio foi reagida com uma solução de aluminato de potássio e o aluminossilicato obtido foi calcinado, obtendo uma redução na liberação do íon K<sup>+</sup>. O autor também realizou o encapsulamento de cloreto de potássio em sílica por via mecanoquímica; Yuan e Zhang (2014) sintetizaram um fertilizante para liberação lenta de potássio, por meio de processo mecanoquímico, utilizando como matérias-primas: hidróxido de potássio, óxido de cálcio e sílica amorfa.

## 2.6 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO

A liberação dos nutrientes pode depender de diversos mecanismos, tais como: dessorção da superfície; difusão através da matriz; dissolução; erosão da matriz; relaxamento da matriz (Polakovič *et al.*, 1999; Schaffazick *et al.*, 2003; Lopes *et al.*, 2005). Portanto, para o melhor entendimento de como ocorre a liberação a partir dos grânulos de fertilizante, aplica-se modelos cinéticos.

### 2.6.1 Modelo de Korsmeyer-Peppas

Korsmeyer *et al.* (1983) desenvolveram um modelo cinético semi-empírico que relaciona exponencialmente a liberação com o tempo:

$$Q = K_{kp} \cdot t^n + b \quad (1)$$

Onde  $Q$  é a fração liberada no tempo  $t$ ,  $K_{kp}$  é a constante cinética de Korsmeyer-Peppas, a qual incorpora características estruturais e geométricas do material;  $b$  refere-se à quantidade de nutriente libertado abruptamente no início do processo;  $n$  é o expoente de liberação, sendo:  $n=0,5$  indica mecanismo de transporte se dá por difusão Fickiana;  $n=1,0$  indica transporte dominado por relaxamento da estrutura do material; valores entre 0,5 e 1,0 indicam que ocorre uma mistura dos mecanismos difusivo e por relaxamento, portanto transporte do tipo anômalo.

### 2.6.2 Modelo cinético de ordem zero

Este modelo aplica-se a materiais que não desagreguem e que liberam os compostos lentamente, desde que não se atinjam condições de equilíbrio. O mecanismo de liberação neste modelo é por relaxamento da matriz (Costa e Lobo, 2001).

$$Q = K_0 \cdot t + b \quad (2)$$

Onde:  $Q$  é a fração de nutriente liberada num tempo  $t$ .  $K_0$  é a constante cinética. Desta maneira, um gráfico da fração de composto dissolvido em função do tempo será linear.

### 2.6.3 Modelo de Higuchi

Esse modelo descreve a liberação do nutriente como um processo de difusão baseado na lei de Fick, conforme a equação abaixo, onde  $Q$  é a fração liberada no tempo  $t$ , e  $b$  é a fração liberada imediatamente (tempo zero) (Higuchi, 1963).

$$Q = K_h \cdot t^{0,5} + b \quad (3)$$

### 2.6.4 Modelo de Peppas-Sahlin

O modelo proposto por Peppas e Sahlin (1989) é aplicado em sistemas que possuem mecanismo anômalo, afim de determinar qual mecanismo, difusão ou relaxamento, é predominante na processo de liberação, isso se dá pelo valores das constantes cinéticas, sendo  $K_1$  a constante cinética parte difusiva e  $K_2$  a constante cinética para o mecanismo de liberação por relaxamento, conforme equação:

$$Q = K_1 \cdot t^{0,5} + K_2 \cdot t + b \quad (4)$$

## 2.7 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO POR NIR

O método tradicionalmente empregado para a determinação da liberação de nitrogênio em fertilizantes é o *Kjeldahl* (Da Silva, 2009; Mapa, 2013). Esta técnica requer uma série de processos para a destilação do nitrogênio contido na solução, os quais usam elevada quantidade de reagentes químicos e, por consequência gera um grande volume de resíduos.

Entre os métodos existentes para a determinação de nitrogênio, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near-Infrared*), região com comprimentos de onda entre 780 e 2500 nm, possui potencial para a substituição do método *Kdjelhal* (Da Silva, 2009). Nessa região as bandas de absorção são harmônicas ou combinações das bandas fundamentais do infravermelho médio (Pereira, 2011).

A espectroscopia NIR apresenta sobreposições e bandas de combinações, ao contrário da espectroscopia no infravermelho médio em que as bandas surgem com

picos definidos e com interpretação direta. Isto deve-se ao fato de que no infravermelho médio apenas ocorrerem transições de vibração fundamentais. No caso da espectroscopia NIR, como os espectros são complexos, portanto se trata de uma metodologia indireta, é necessário recorrer a métodos estatísticos, realizando uma calibração multivariada, que utiliza vários comprimentos de onda na determinação de uma propriedade (Almeida, 2009; Nardo *et al.*, 2012). Essa calibração pode ser realizada usando modelos de calibração matemáticos multivariados baseados em mínimos quadrados parciais (PLS) (Sprana, 2015).

A radiação NIR possui baixa energia e a sua interação com a matéria produz apenas transições e excitação dentro do mesmo estado fundamental de vibração. As bandas de absorção mais proeminentes que ocorrem na região do NIR estão relacionadas com as alterações do momento dipolar de uma molécula. Por isso, moléculas diatômicas homonucleares não são detectáveis num espectro de NIR enquanto compostos com ligações químicas heteronucleares são, em geral, facilmente detectados na região espectral NIR (Magalhães, 2014).

A espectroscopia de NIR é uma ferramenta analítica muito versátil, pois a maior parte dos componentes químicos possuem bandas de absorção nessa gama de comprimentos de onda, permitindo análises quantitativas e qualitativas de múltiplas espécies químicas. Entre as vantagens da aplicação do NIR incluem a economia, praticidade e agilidade para análise de grande número de amostras (Lupoi *et al.*, 2014)

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar fertilizante nano-estruturado para liberação lenta de nitrogênio, utilizando como matéria-prima: Nitrato de amônio, nanossílica biogênica, nanofibrilas de celulose vegetal e alginato de sódio.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos abrangem:

- i. Sintetizar e caracterizar os fertilizantes nitrogenados;
- ii. Avaliar qual a influência da adição de nanossílica biogênica na liberação do nitrogênio;
- iii. Avaliar o comportamento cinético da liberação do nitrogênio em água;



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DA NANOSSÍLICA BIOGÊNICA

Para a síntese da nanossílica seguiu-se a metodologia proposta por Mattos *et al.* (2016). Em resumo a planta cavalinha foi seca em estufa a 50°C, até se obter peso constante. Após a secagem, os caules foram moídos e submetidos a uma extração sólido-líquido, onde são retirados os flavonoides e outros compostos que possuem potencial para serem utilizados como medicamentos, neste processo utilizou-se uma solução água: etanol (1:1) em volume. O sólido resultante foi seco em estufa a 100°C, após a secagem esta torta sofreu um processo de hidrólise ácida, com uso de uma solução de ácido sulfúrico 2% (v/v), na proporção de 100g de sólidos para 1L de solução ácida, este processo foi realizado a 100°C por duas horas. Terminada a hidrólise o sólido foi filtrado e queimado em mufla a 250°C para a obtenção das cinzas, essas cinzas passaram por um processo de moagem e foram calcinadas em mufla a 700°C por 4 horas, obtendo-se assim a sílica.

### 4.2 PRODUÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE

As nanofibrilas de celulose foram produzidas, por meio de cisalhamento mecânico das fibras, conforme método elaborado por Lengowski *et al.* (2013), numa concentração de 1% (m/v), utilizando polpa de celulose branqueada de *Pinus sp.*, em moinho *Super Masscoloider Masuko*, com um total de 20 passes, sendo cada passe uma passagem completa do material pelo moinho, ou até a obtenção de uma mistura com aspecto de gel.

### 4.3 SÍNTESE DOS FERTILIZANTES

Foram preparadas soluções contendo nitrato de amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) (10% m/v), alginato de sódio P.A. (NaAlg) (2% m/v) e com concentrações diferentes de nanossílica, com ou sem nanofibrilas de celulose, conforme TABELA 2.

Estas misturas foram adicionadas gota a gota, com auxílio de uma bureta em uma solução de agente de reticulação cloreto de cálcio (50% m/v). Após a reação de

formação de grânulos, as cápsulas obtidas foram filtradas e secas em estufa a 60°C, conforme até se obter peso constante. Em seguida os grânulos de fertilizantes obtidos foram acondicionados para posterior experimentação.

TABELA 2 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Amostra	% nanossílica	% nanocelulose
SRF0	0,0	0,0
SRF0C	0,0	1,0
SRF5	5,0	0,0
SRF5C	5,0	1,0
SRF10	10,0	0,0
SRF10C	10,0	1,0
SRF1C	1,0	1,0

Na nomenclatura das amostras o número se refere a concentração de nanopartículas de sílica na solução precursora, e o sufixo “C” é referente a presença de nanofibrilas de celulose na formulação, por exemplo: SRF1C, amostra com 1 % de nanopartículas de sílica e com nanofibrilas.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES

##### 4.4.1 Determinação de nitrogênio total

O nitrogênio presente na amostra foi determinado pelo método de *Kjeldahl*. Como essa técnica mede nitrogênio amoniacal, e as amostras possuem nitrogênio nítrico e amoniacal, primeiramente foi realizada amonificação da forma nítrica de nitrogênio, por meio de digestão com ácido sulfúrico e catalisadores. Em seguida foi realizada a destilação, em meio fortemente alcalino, da amônia, que é recebida em uma solução de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com uma solução ácida padrão e a concentração de nitrogênio é determinada por cálculos estequiométricos, com base na quantidade de amostra utilizada e no volume de solução ácida padrão gasto na titulação (Da Silva, 2009; Mapa, 2013).

##### 4.4.2 Determinação de cloro

A determinação de cloro, na forma de cloreto, foi realizada pelo método de Mohr, o qual consiste na solubilização em água do cloro contido no fertilizante, e titulação do cloreto com uma solução padronizada de nitrato de prata (Mapa, 2013).

Para a realização do procedimento, deve-se pesar 2,5 g da amostra, adicionar 200 mL de água quente (90-95 °C), manter sob agitação até que ocorra o resfriamento natural. A solução deve ser filtrada e avolumada para 250 mL. Retirar uma alíquota (que contenha até 50 mg de cloreto provável) dessa solução e ajustar para 100 mL adicionar a solução indicadora de cromato de potássio. Titular com solução padronizada de nitrato de prata, até a formação e persistência de um precipitado. Realizar uma prova em branco. Realizar os cálculos estequiométricos.

#### 4.4.3 Determinação de cálcio

O cálcio presente no fertilizante foi determinado pelo método espectrométrico por absorção atômica, que se baseia na extração do cálcio, por digestão ácida e determinação de sua concentração em espectrofotômetro de absorção atômica (Mapa, 2013).

Para a realizar o experimento, pesar 0,5 g de amostra, adicionar 10 mL de ácido clorídrico concentrado, ferver e evaporar até a próximo a secura. Acrescentar 20 mL de HCl 2 mol/L, ferver por 10 min, esfriar e filtrar, avolumar para 100 mL com água, realizar a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

#### 4.4.4 Determinação de sódio

O sódio presente na amostra foi determinado por fotometria de chama, que consiste na extração do sódio por digestão ácida e sua concentração é medida pela emissão em fotômetro de chama (Mapa, 2013).

#### 4.4.5 Determinação de silício

A determinação do silício presente no fertilizante foi feita pelo método espectrofotométrico no UV-visível do molibdato de amônio. A leitura em espectrofotômetro UV-Vis foi feita após extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. Esses ácidos fortes promovem a dissolução da amostra, liberando o tetrafluoreto de silício. Este reage com a água para formar os ácidos silícico e fluorsilícico, que interagem com o molibdato, formando os complexos sílico-

molíbdicos. O ácido bórico foi utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico e o ácido tartárico para eliminar interferências de ferro e fósforo (Mapa, 2013).

#### 4.5 ENSAIOS DE LIBERAÇÃO DOS FERTILIZANTES

Foi realizado um estudo da solubilidade dos fertilizantes produzidos, a fim de determinar quais amostras seriam caracterizadas. Este ensaio foi realizado em ambiente climatizado à 25°C, baseados na norma DIN 13266:2011 (Cne, 2011). Onde 1 g de cada amostra de fertilizante, foram adicionados em *Erlenmeyers*, distintos, com um volume conhecido de água destilada, e nos tempos de: 0, 2, 6 e 24 horas; 7, 14, 21, 28, 45 e 60 dias, as liberações foram realizadas em triplicata, totalizando 210 medidas. A concentração de nitrogênio total liberada foi determinada usando os dados espectrais recolhidos, por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), por meio de métodos de calibração matemáticos multivariados.

A partir dos resultados dos ensaios de liberação foram escolhidos para a caracterização completa as amostras com as 3 liberações mais lentas encontradas, o fertilizante com a liberação mais rápida e um fertilizante com liberação intermediária.

##### 4.5.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

Para a determinação da concentração de nitrogênio contido nas soluções, um modelo matemático, baseado em mínimos quadrados parciais foi previamente construído, utilizando os espectros coletados, no infravermelho próximo, de soluções com concentrações conhecidas de nitrogênio. As soluções foram preparadas com nitrato de amônio nas concentrações 0,0078; 0,0156; 0,0312; 0,0625; 0,1250; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 3,50 e 4,00 g/L, de modo que a concentração de nitrogênio nas soluções variou de 0,003 g/L a 1,400 g/L.

Os espectros foram coletados em duplicata na região do infravermelho próximo usando o equipamento FEMTO NIR 900. A resolução utilizada foi de 1 nm entre os comprimentos de onda 1.100 nm a 2.400 nm, no modo de absorbância. Foi utilizada uma cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 mm, como porta amostra. O modelo

matemático dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi construído com o uso do software *The Unscrambler X*<sup>®</sup> 10.3 (Camo, 2016). O algoritmo utilizado foi o NIPALS, com número de fatores igual a 3, utilizando o método de validação cruzada.

Para realização da validação externa foram preparadas com nitrato de amônio nas concentrações 0,0078; 0,0156; 0,0312; 0,0625; 0,1250; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 3,50 e 4,00 g/L. e coletado 1 espectro de cada concentração preparada na região do infravermelho próximo usando o equipamento FEMTO NIR 900.

Para confirmar, que o modelo apresenta os mesmos resultados que o método de *Kjeldahl* proporcionaria. A quantidade de nitrogênio liberada pela amostra foi determinada, pelo método de *Kjeldahl*, o qual foi descrito no item 4.4.1, e pelo modelo PLS simultaneamente e os resultados obtidos foram comparados afim de determinar se existe identidade entre os valores.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS

### 4.6.1 Análise granulométrica dos fertilizantes

As análises foram realizadas conforme metodologia indicada por (Mapa, 2013). A qual consiste no peneiramento de uma porção de amostra, que foi previamente pesada, num conjunto de peneiras com abertura de 4,8 mm, 2,0 mm e 1,0 mm, respectivamente. O agitação foi realizado por 10 minutos. A massa retida em cada peneira foi pesada e a porcentagem retida em cada peneira calculada. Os experimentos foram realizados em triplicata.

### 4.6.2 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram secas e transformadas em pó por moagem, e seus respectivos difratogramas foram coletados usando um difratômetro de raios-X equipado com alvo de Cu; o equipamento foi operado a 0,018° por passo, velocidade de varredura de 1,5 °/min, 2 $\theta$  de 5° a 65°, temperatura ambiente, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram analisados utilizando o software *X'pert*

*Highscore Plus (2004)*. A análise foi realizada no Laboratório de óptica de raios X da Universidade Federal do Paraná.

#### 4.6.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de IV da nanossílica, do nitrato de amônio, do alginato de sódio, e dos grânulos de fertilizante foram obtidos no modo de absorbância, com o uso do equipamento Bruker Tensor 37, localizado no Laboratório de Engenharia Florestal da UFPR. Os espectros foram obtidos a partir de discos de KBr contendo 2% em peso de amostra na gama de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varrimentos.

#### 4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de morfologia foram realizadas no Centro de Microscopia (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando o microscópio eletrônico de varredura *TESCAN VEGA3 LMU* com sistema de análise química tipo EDS acoplado. As amostras foram cortadas transversalmente, e foram obtidas imagens na parte externa e da parte interna dos grânulos. Para as imagens de MEV as amostras foram metalizadas com ouro.

#### 4.6.5 Análise térmica termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG)

As medidas de TGA foram realizadas simultaneamente no equipamento Shimadzu DTG-60H, localizado no Laboratório de produtos madeiráveis da Embrapa Florestas. As amostras foram colocadas em cadinho de alumina e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de nitrogênio de 100  $\text{mL}/\text{min}$ , no intervalo de temperatura de 30 a 550  $^{\circ}\text{C}$ . As análises foram realizadas, com o objetivo de avaliar as interações químicas que ocorreram na formação dos grânulos.

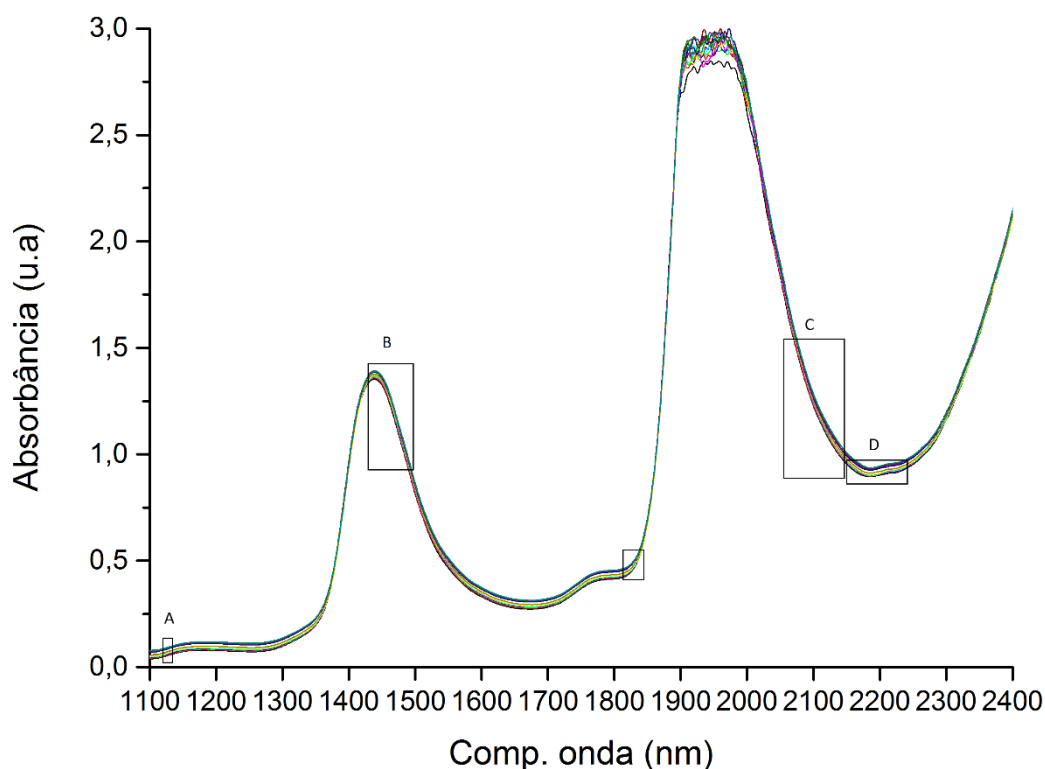
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR NIR

#### 5.1.1 Modelo PLS A

Os espectros de NIR obtidos para a realização da curva de calibração estão presentes na FIGURA 3, onde as áreas destacadas são as regiões do espectro onde existe diferença estatística entre absorbâncias, na determinação da concentração de nitrogênio, essas regiões foram utilizadas na construção do modelo PLS.

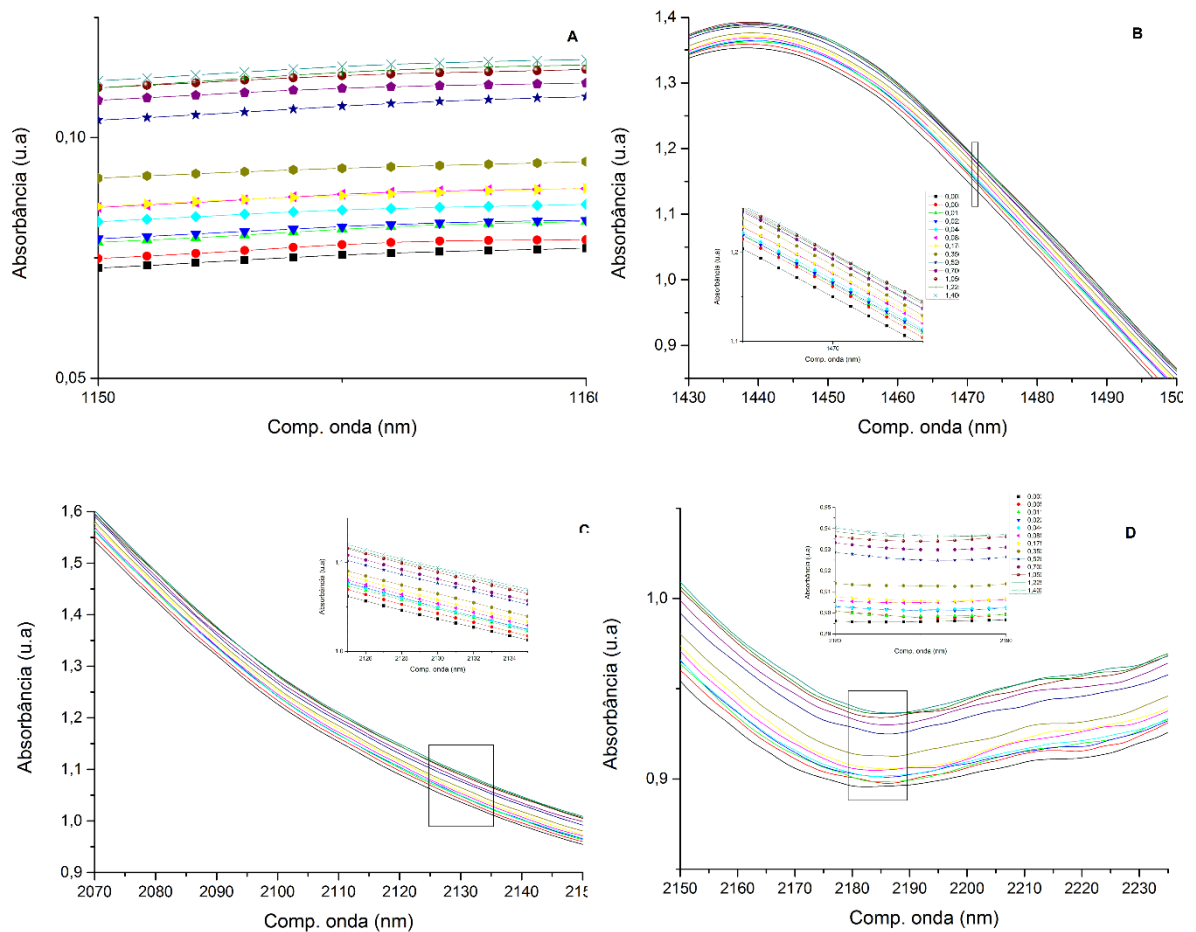
FIGURA 3 - ESPECTROS COLETADOS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO DAS SOLUÇÕES PREPARADAS, COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO.



As regiões destacadas na FIGURA 3, estão ampliadas na FIGURA 4, onde pode-se perceber que a absorvância aumenta conforme a concentração de nitrogênio na solução aumenta. A região em torno de  $1110\text{ cm}^{-1}$  é referente ao segundo harmônico do alongamento da ligação N-H, e do segundo harmônico do alongamento das ligações O-H. Já a região entre  $1400\text{ e }1500\text{ cm}^{-1}$  faz referência ao primeiro

harmônico do alongamento da ligação N-H e O-H, enquanto a região entre 2050 e 2230  $\text{cm}^{-1}$  é oriunda da combinação das vibrações de alongamento das ligações N-H e O-H, sendo as ligações N-H oriundas do íon amônio. Entretanto, a presença dos íons nitrato na solução causa mudança no modo vibratório das ligações O-H, devido a diferença entre os grupos funcionais vizinhos.

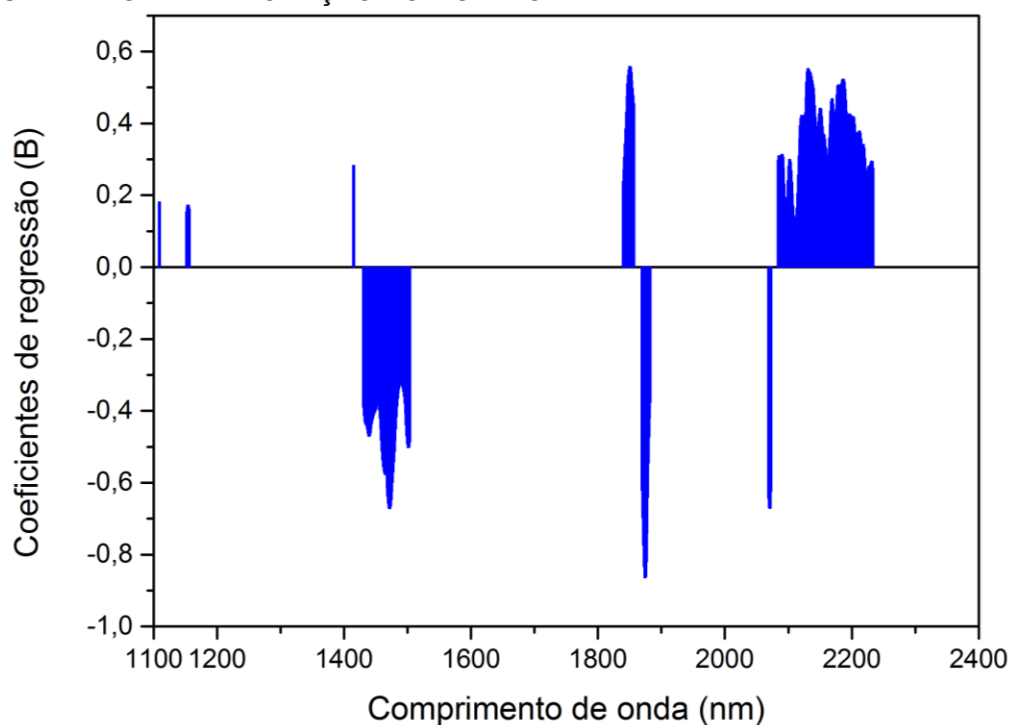
FIGURA 4 - REGIÃO DOS ESPECTROS COM RELEVÂNCIA ESTATÍSTICA NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO EM FUNÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS



A FIGURA 5 mostra os coeficientes de regressão para os comprimentos de onda que possuem significância estatística na determinação da concentração de nitrogênio, os quais fazem parte das regiões destacadas nas figuras anteriores. Esses coeficientes de regressão são utilizados pelo modelo para prever a concentração de nitrogênio em uma solução a partir do valor de absorbância nos respectivos comprimentos de onda.



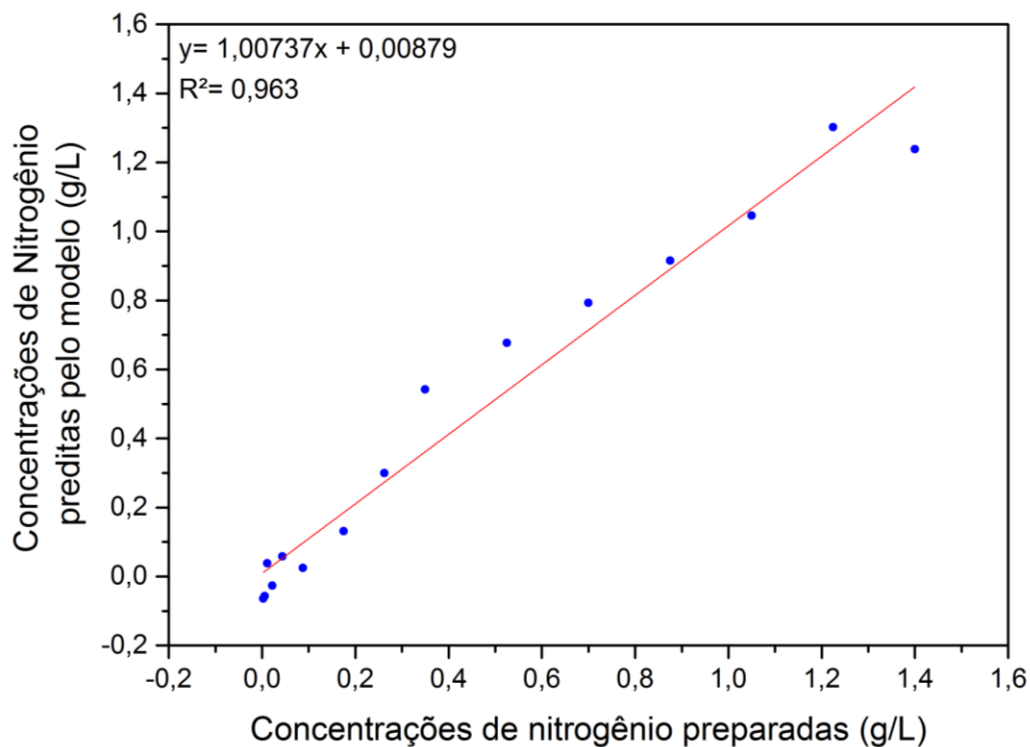
FIGURA 5 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA CADA COMPRIMENTO DE ONDA UTILIZADO NA ELABORAÇÃO DO MODELO



O coeficiente independente  $B_0$  é igual a  $-4,08$  g/L, com o uso de três fatores. A curva de calibração construída usando PLS apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,988 e o erro padrão foi cerca de 0,056 g/L, a validação cruzada apontou  $R^2$  de 0,981 e erro padrão de 0,071 g/L. A FIGURA 6 mostra os valores das concentrações de N preparadas em comparação com os valores obtidos pelo modelo PLS, a partir dos espectros de NIR. O teste da curva de calibração foi realizado com os um terço das amostras que não participaram da construção do modelo matemático (FIGURA 6), portanto, uma validação externa. O erro padrão de predição foi de 0,09 g/L, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,963, com o uso de 15 amostras na

validação. Os principais parâmetros do modelo elaborado e da validação externa estão descritos na TABELA 3.

FIGURA 6 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE N PREPARADAS VERSUS VALORES PREDITOS PELO MODELO PLS A



Pode-se observar na TABELA 3 que o valor da razão de performance, que é a razão entre o desvio padrão da amostra e o erro de predição fornecido pelo método quimiométrico, é maior que 1,5 em todos os grupos. Isso indica, segundo Schimleck *et al.* (2003), que o erro de estimativa da concentração de nitrogênio é muito menor que o desvio padrão das amostras, portanto a técnica pode distinguir a concentração de nitrogênio em amostras diferentes.

Considerando que todos os grupos apresentaram boa correlação, bom RDP e erro padrão de até 0,090 g/L, pode-se afirmar que o modelo prediz concentrações de nitrogênio acima desse erro.

TABELA 3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA OS GRUPOS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E PREDIÇÃO, PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO USANDO MODELO PLS A

Parâmetros	Grupo de calibração	Grupo de validação cruzada	Grupo de predição externa
Número de amostras	24	24	15
Mínimo (g/L)	0,005	0,005	0,003
Máximo (g/L)	1,400	1,400	1,400
Média (g/L)	0,495	0,495	0,449
SD (g/L)	0,506	0,506	0,486
R <sup>2</sup>	0,988	0,981	0,963
RMSE (g/L)	0,055	0,070	0,090
SE (g/L)	0,056	0,071	0,090
RDP (SD/SE)	9,028	7,121	5,396

SD: desvio padrão; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; RMSE: erro quadrático médio; SE: erro padrão; RDP: razão de performance.

### 5.1.2 Modelo PLS B

O erro padrão apresentado pelo Modelo PLS A pode chegar a 0,090 g/L. Portanto, o erro associado seja elevado em pequenas concentrações, que no caso deste trabalho podem ocorrer nas primeiras horas de liberação do nutriente. Para resolver isso elaborou-se um modelo para concentrações baixas de nitrogênio, o qual foi usado quando a concentração de nutriente liberado determinada pelo Modelo PLS A, apontou concentrações próximas a 0,100 g/L. O coeficiente independente B<sub>0</sub> encontrado é igual a -4,57 g/L, com o uso de quatro fatores. A curva de calibração construída usando PLS apresentou coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,973 e o erro padrão foi cerca de 0,012 g/L, a validação cruzada apontou R<sup>2</sup> de 0,931 e erro padrão de 0,019 g/L.

O teste da curva de calibração foi realizado com as amostras que não participaram da construção do modelo matemático. O erro padrão de predição foi de 0,01 g/L, com coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,973, com o uso de 11 amostras na validação. A FIGURA 7 mostra os valores das concentrações de nitrogênio, abaixo de 0,2 g/L, preparadas em comparação com os valores obtidos pelo modelo PLS, a partir dos espectros de NIR. Os principais parâmetros do modelo elaborado e da validação externa estão descritos na TABELA 4. Pelo coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>

= 0,973), pelo RDP acima de 1,5 e pelo erro padrão de 0,010 g/L, pode-se afirmar que o modelo PLS B, prediz com segurança baixas concentrações de nitrogênio.

FIGURA 7 - VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE N PREPARADAS VERSUS VALORES PREDITOS PELO MODELO PLS B

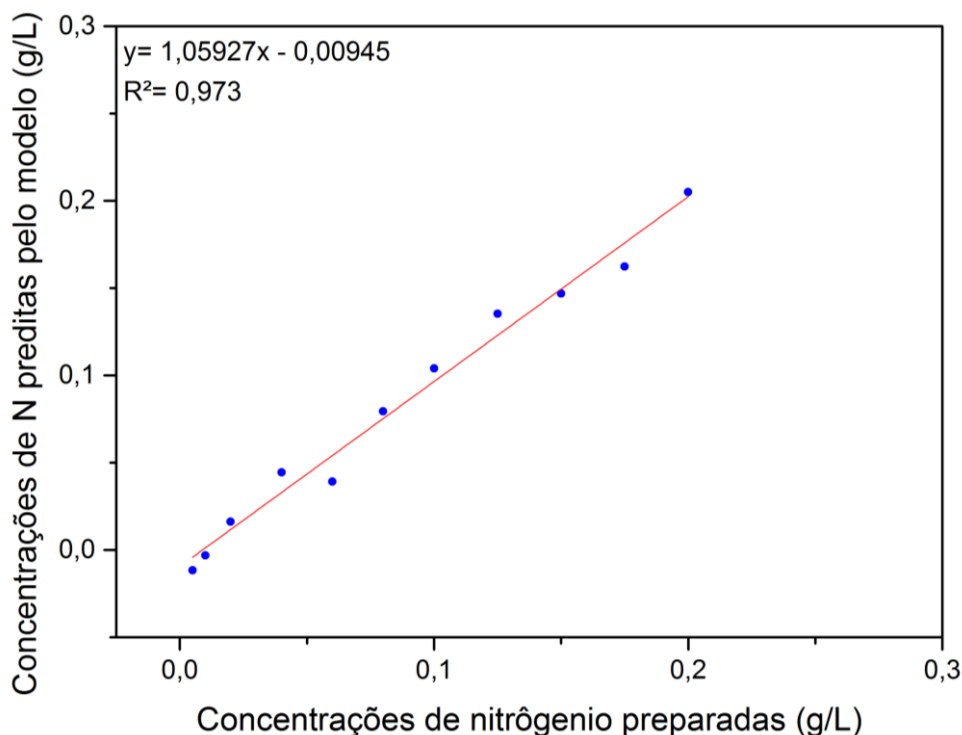


TABELA 4 - RESULTADOS DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS PARA OS GRUPOS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E PREDIÇÃO, PARA AS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO USANDO MODELO PLS B

Parâmetros	Grupo de calibração	Grupo de validação cruzada	Grupo de validação externa
Número de amostras	19	19	11
Mínimo (g/L)	0,005	0,005	0,005
Máximo (g/L)	0,200	0,200	0,200
Média (g/L)	0,089	0,089	0,088
SD (g/L)	0,071	0,071	0,068
R <sup>2</sup>	0,973	0,931	0,973
RMSE (g/L)	0,011	0,019	0,011
SE (g/L)	0,012	0,019	0,010
RDP (SD/SE)	6,089	3,635	6,731

### 5.1.3 Comparação entre os dados de concentração obtidos por NIR e por Kjeldhal

A TABELA 5 apresenta os dados de liberação de nitrogênio ao longo do tempo obtidos pelo método *Kjeldhal* e pelos modelos PLS elaborados para a predição da

concentração de nitrogênio a partir dos espectros de NIR. Esses dados foram utilizados para plotar o gráfico presente na FIGURA 8, afim de verificar se há igualdade entre eles. Para isso aplicou-se o modelo de regressão linear, obtendo coeficiente de determinação ajustado igual a 0,930. Portanto pode-se afirmar que pelo elevado  $R^2$  existe identidade entre as medidas feitas pelos dois métodos, logo o uso de o método matemático multivariado a partir de espectros de NIR, pode ser utilizado com segurança para substituir o método de determinação de nitrogênio usual (*Kjeldhal*).

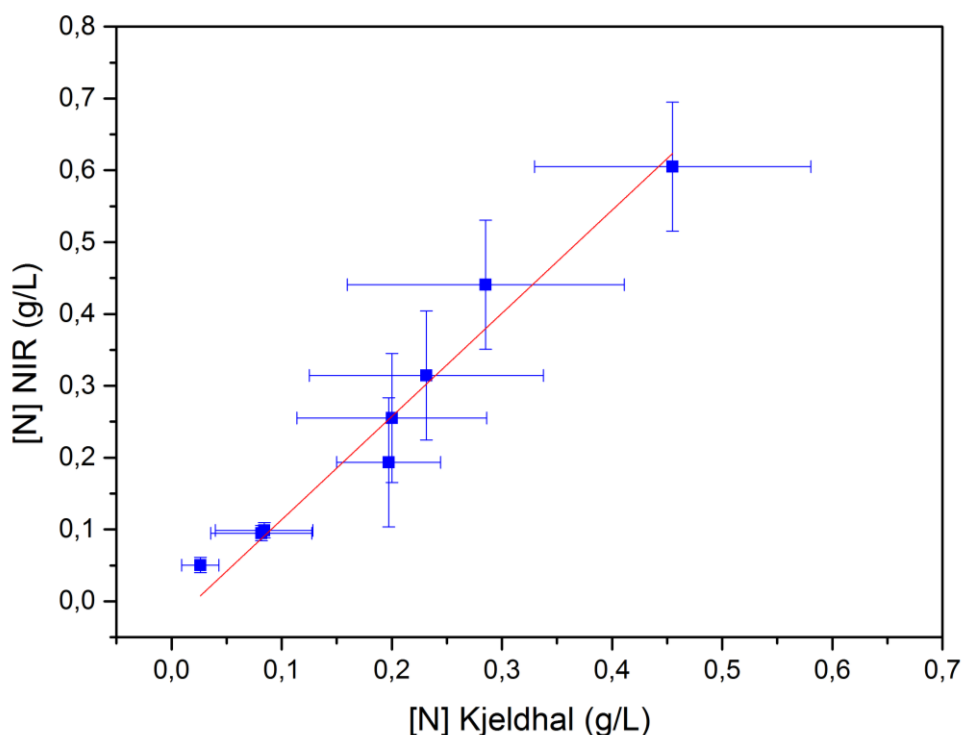
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO LIBERADA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A AMOSTRA SRF0 DETERMINADA POR NIR E PELO MÉTODO KJELDHAL

Tempo (dias)	[N] Kjeldhal (g/L)	[N] NIR (g/L)
0,00	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,01 B
0,08	0,08 ± 0,05	0,09 ± 0,01 B
0,25	0,08 ± 0,04	0,10 ± 0,01 B
1,00	0,20 ± 0,05	0,19 ± 0,09 A
7,00	0,20 ± 0,09	0,26 ± 0,09 A
14,00	0,23 ± 0,11	0,31 ± 0,09 A
21,00	0,29 ± 0,13	0,44 ± 0,09 A
28,00	0,45 ± 0,13	0,61 ± 0,09 A

A: valores determinados pelo modelo PLS A

B: valores determinados pelo modelo PLS B.

FIGURA 8 - CONCENTRAÇÃO DE N DETERMINADA COM MÉTODO KJELDHAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE N DETERMINADA PELOS MODELOS PLS



## 5.2 CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL NOS FERTILIZANTES

A determinação na quantidade de nitrogênio total presente nos fertilizantes foi necessária para realizar as análises de liberação, os resultados obtidos são apresentados em concentração mássica na TABELA 6. A eficiência de imobilização do nitrogênio não foi calculada, pois ocorrem várias reações químicas, durante o processo de produção e secagem dos grânulos, as quais não se sabe suas respectivas eficiências.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO MÁSSICA TOTAL DE NITROGÊNIO

Amostra	N %
SRF0	21 ± 3
SRF5	14 ± 1
SRF10	16 ± 2
SRF0C	18 ± 2
SRF1C	18 ± 2
SRF5C	15 ± 1
SRF10C	14 ± 2

## 5.3 CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO NUTRIENTE

### 5.3.1 Resultados de liberação para as amostras com celulose

Considerando que os sais de nitrato e de amônio são altamente solúveis em água, observa-se que ocorreu uma grande redução na taxa com que o sal se solubiliza, levando em torno de 60 dias para a solubilização total do nitrogênio contido nas amostras SRF0C e SRF1C, e em torno de 28 dias para as amostras SRF5C e SRF10C.

Pode ser observado na FIGURA 9, a qual mostra liberação de nitrogênio nas primeiras 24 horas, e na FIGURA 10, que mostra o perfil completo de liberação no nutriente das amostras preparadas com a adição de celulose, que a amostra preparada sem a adição de nanossílica apresentou liberação de 21 ± 10%; 33 ± 10%; 51 ± 10%; no primeiro dia, em uma semana e em um mês, respectivamente. Enquanto a amostra com o maior teor de nanossílica adicionado (SRF10C) apresentou liberação de 32 ± 13% no primeiro dia, 39 ± 13% na primeira semana e liberação total do nitrogênio em um mês. Observando o comportamento de liberação da amostra com

menor teor de nanossílica (SRF1C) e da amostra com teor intermediário (SRF5C), e comparando com a o perfil de liberação das amostras SRF0C e SRF10C, pode-se afirmar que a porcentagem de liberação do nitrogênio, no primeiro dia, foi a mesma para todas amostras, considerando o erro associado. Esse fenômeno já não ocorre quando se avalia os dados de liberação em uma semana, onde a amostra SRF5C apresentou taxa de liberação superior as demais, e a amostra SRF10C apresentou a mesma liberação da SRF5C no limite da faixa de erro.

Nota-se que uma pequena adição de nanossílica biogênica, como no caso da amostra SRF1C, causa uma diminuição considerável do “*burst*” inicial, que ficou em  $3 \pm 1$  % do nitrogênio contido na amostra.

Com os resultados observados pode-se afirmar que o aumento da quantidade de nanossílica nas amostras causou um aumento na taxa de liberação, principalmente após a primeira semana, isso pode ser explicado pela porosidade dos grânulos que aumentou nas amostras com maiores teores de nanossílica, como mostrado pelas análises morfológicas e pelo aumento da área superficial. Conforme mostrado por Tomaszewska e Jarosiewicz (2004; 2006); Naz e Sulaiman (2016) o aumento da porosidade faz com que o solvente penetre com mais facilidade na estrutura do material, causando assim um aumento na taxa de solubilização dos compostos solúveis.

Observando o comportamento da liberação das amostras SRF0C e SRF1C, no primeiro dia e no vigésimo oitavo dia, pode se afirmar que a liberação do nitrogênio contido nos grânulos se aproximou do caráter de liberação lenta, conforme os critérios para liberação lenta de fertilizantes da norma DIN EN 13266, que estabelece que para um fertilizante seja considerado de liberação lenta deve apresentar liberação de no máximo 15% no nutriente em questão nas primeiras 24 horas e no máximo 75% nos primeiros 28 dias (Cne, 2011).

FIGURA 9 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM CELULOSE NO PRIMEIRO DIA

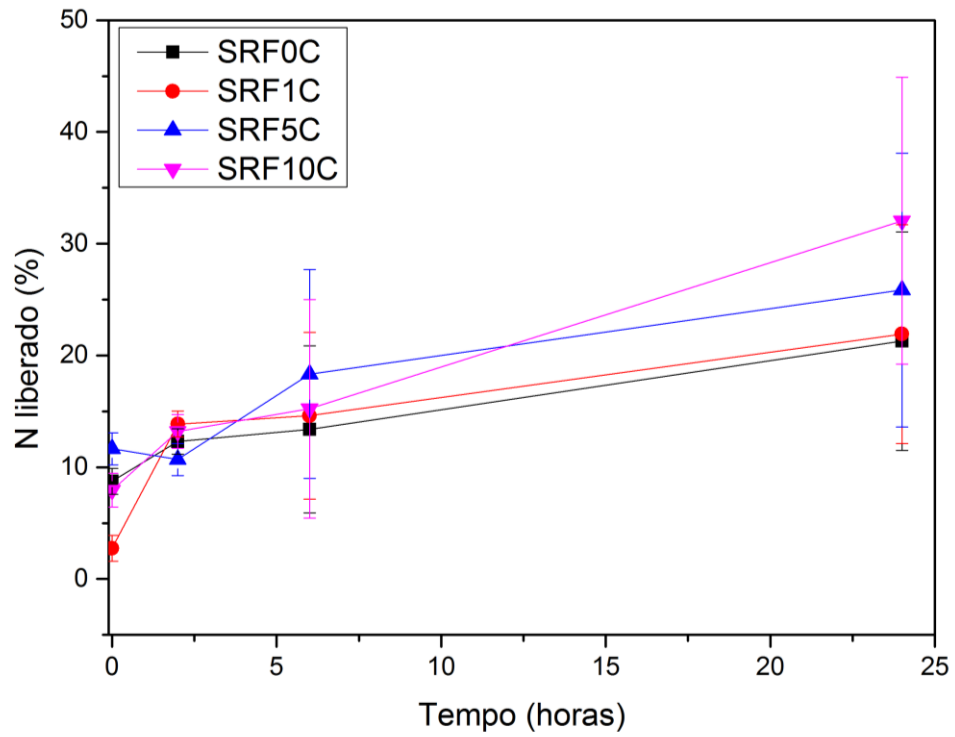
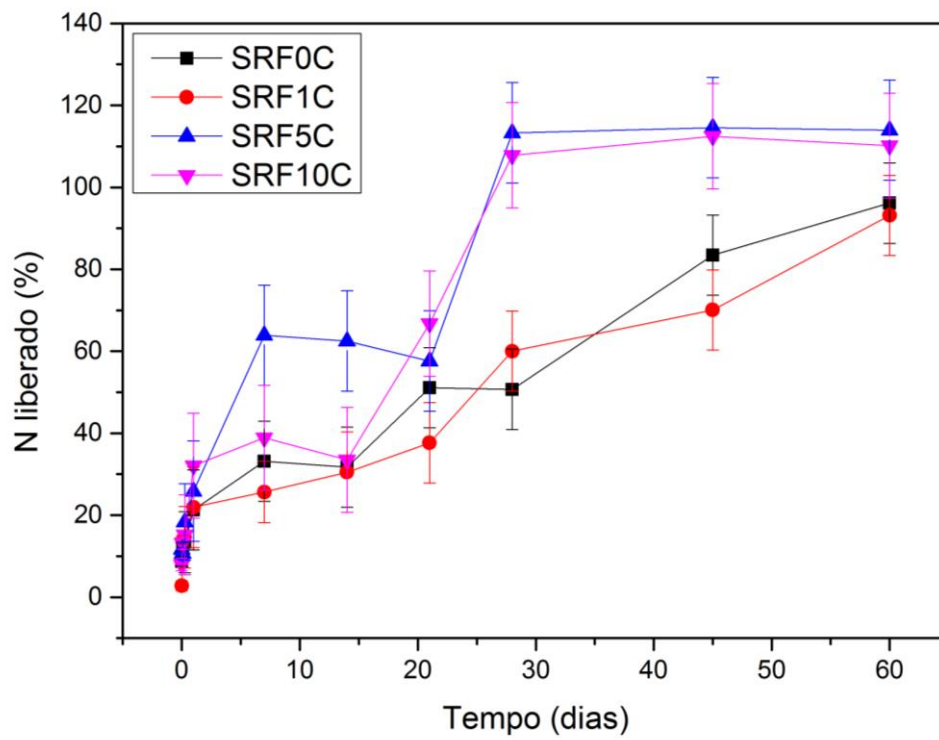


FIGURA 10 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM CELULOSE





### 5.3.2 Resultados de liberação para as amostras sem celulose

O perfil de liberação das amostras sem a adição de nanofibrilas de celulose para o primeiro dia é apresentado na FIGURA 11, e o perfil completo de liberação na FIGURA 12.

Nota-se que ocorre uma liberação abrupta inicial nas três amostras, esse processo ocorre devido a dissolução de nutriente presente na superfície dos grânulos como apontado por Costa e Lobo (2001). Ao decorrer 6 horas de liberação observa-se que a amostra SRF0 possui uma média de liberação menor que as outras duas. Passados um dia de liberação a amostra SRF0 continua a apresentar liberação média menor do que as amostras que contém sílica.

Na FIGURA 12 pode-se observar que no decorrer de um mês de liberação as amostras com sílica liberam todo o nitrogênio nelas contido, enquanto a amostra sem sílica liberou  $57 \pm 8\%$ , liberando a totalidade do nutriente em apenas no sexagésimo dia, portanto a amostra SRF0 se enquadra como fertilizante de liberação lenta de acordo com Cne (2011).

FIGURA 11 - PERFIL DE LIBERAÇÃO NO PRIMEIRO DIA DAS AMOSTRAS SEM A ADIÇÃO DE CELULOSE

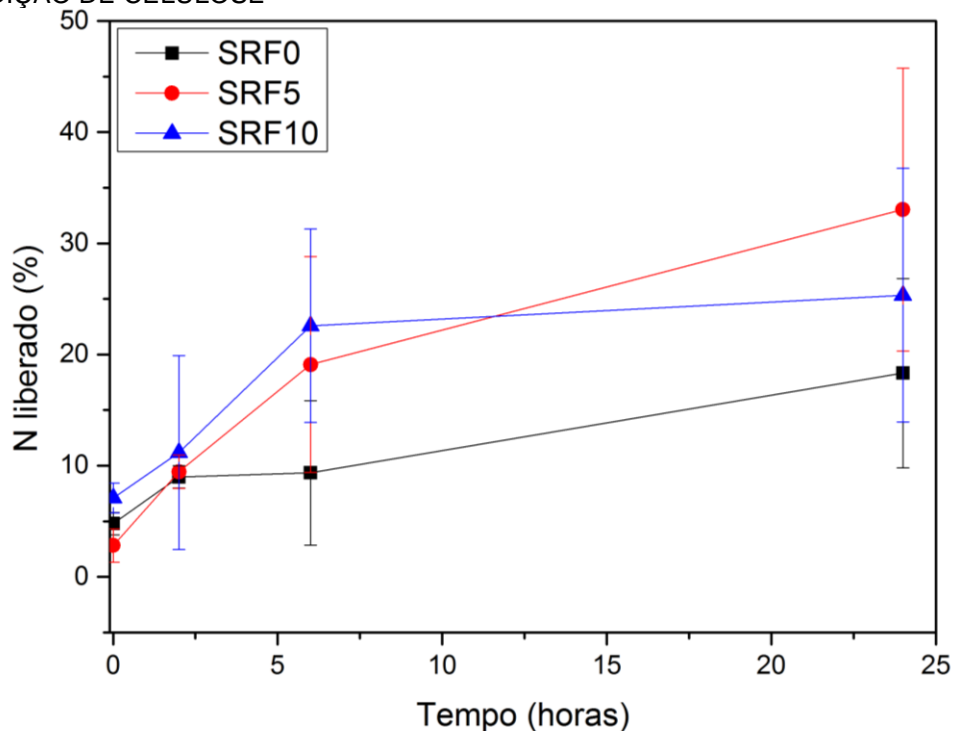
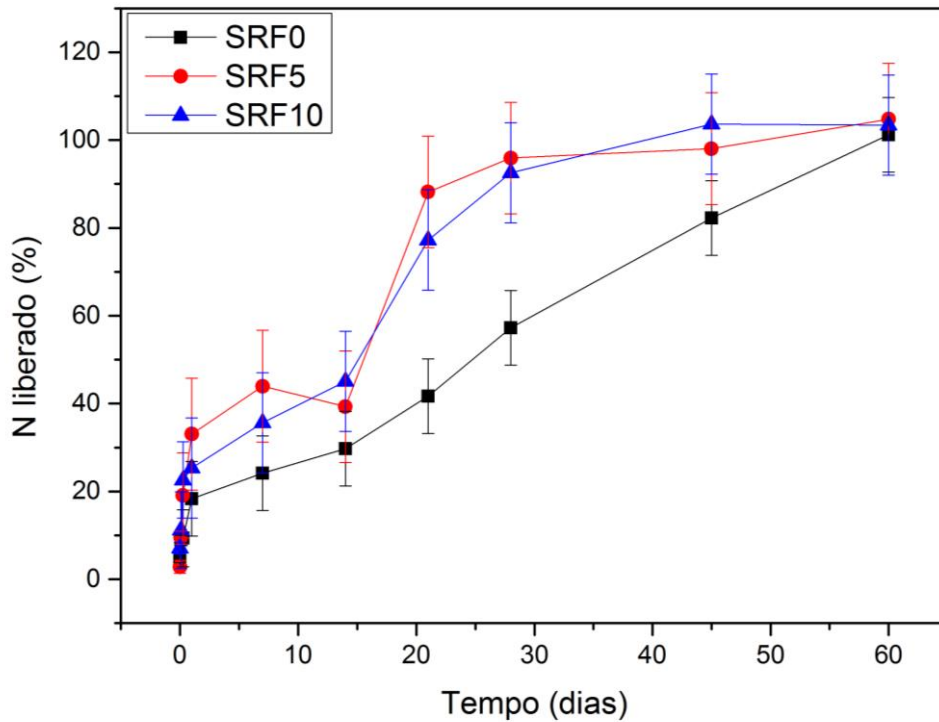


FIGURA 12 - PERFIL DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM CELULOSE



Aplicando o teste de diferenças de *Tukey* para os tempos 1, 14, 21 e 28 dias (TABELA 7), pode-se afirmar, com 95% de certeza, que o perfil de liberação das amostras é estatisticamente igual até o décimo quarto dia, sendo que a partir deste ponto as amostras SRF5 e SRF10 apresentaram um aumento em suas taxas de liberação, enquanto a amostra SRF0 apresenta um comportamento mais lento de liberação. O teste de diferenças também aponta que o perfil de liberação das amostras, SRF5 e SRF10, é estatisticamente igual.

Portanto pode-se afirmar que a adição de sílica faz com que a liberação do nutriente seja mais rápida, quando comparada com a liberação da amostra que não contém sílica, esse fenômeno deve-se ao aumento de porosidade das amostras causado pela adição de sílica, conforme mostrado pelas análises morfológicas. Porém a quantidade de sílica presente nas amostras não altera significativamente o comportamento da liberação.

TABELA 7 - TESTE DE DIFERENÇAS DE TUKEY PARA AS AMOSTRAS SEM CELULOSE

Níveis	P-valor			
	1 dia	14 dias	21 dias	28 dias
SRF5 - SRF0	0,302	0,571	0,005*	0,012*
SRF10 - SRF0	0,728	0,281	0,018*	0,018*
SRF10 - SRF5	0,685	0,705	0,488	0,927

\*95% de confiança que há diferença entres as médias

### 5.3.3 Avaliação da influência da adição de celulose nos grânulos de fertilizante

Analisando as FIGURAS 13, 14 e 15, quem apresentam as curvas de liberação dos fertilizantes, com e sem adição de celulose e adição de 0, 5 e 10%, de sílica na solução precursora; e observando os valores de p-valor obtidos pelo teste diferenças de *Tukey*, para amostras com mesmas quantidades de sílica (TABELA 8), pode-se afirmar com 95% de confiança que não há diferença estatística entre os perfis de liberação das amostras com ou sem celulose, portanto a adição da celulose não interfere significativamente na taxa de dissolução do nutriente, mas a adição de nanofibrilas de celulose na solução precursora faz com que os grânulos de fertilizante não grudem uns aos outros durante o processo de secagem; e não aumenta a taxa de liberação como ocorre na presença de sílica. Como a adição de celulose não altera significativamente a liberação ela pode ser utilizada para reduzir a quantidade alginato utilizada na confecção dos grânulos, pois apresenta um custo menor que o alginato (Edgar *et al.*, 2011).

TABELA 8 - TESTE DE DIFERENÇAS DE TUKEY PARA AMOSTRAS COM MESMOS TEORES DE SÍLICA

Níveis	P-valor			
	1 dia	14 dias	28 dias	60 dias
SRF0 - SRF0C	0,711	0,804	0,431	0,536
SRF5 - SRF5C	0,520	0,089	0,163	-
SRF10 - SRF10C	0,535	0,308	0,198	-

\*Nível de significância de 0,05

FIGURA 13 - CURVAS DE LIBRAÇÃO DAS AMOSTRAS SEM SÍLICA

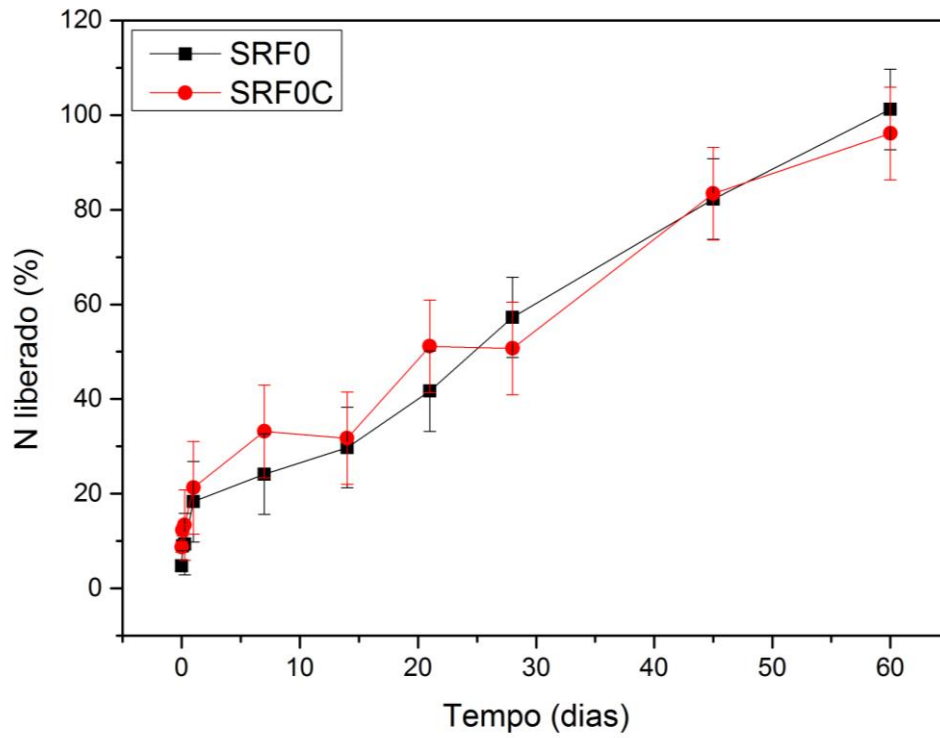


FIGURA 14 - CURVAS DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM 5% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA

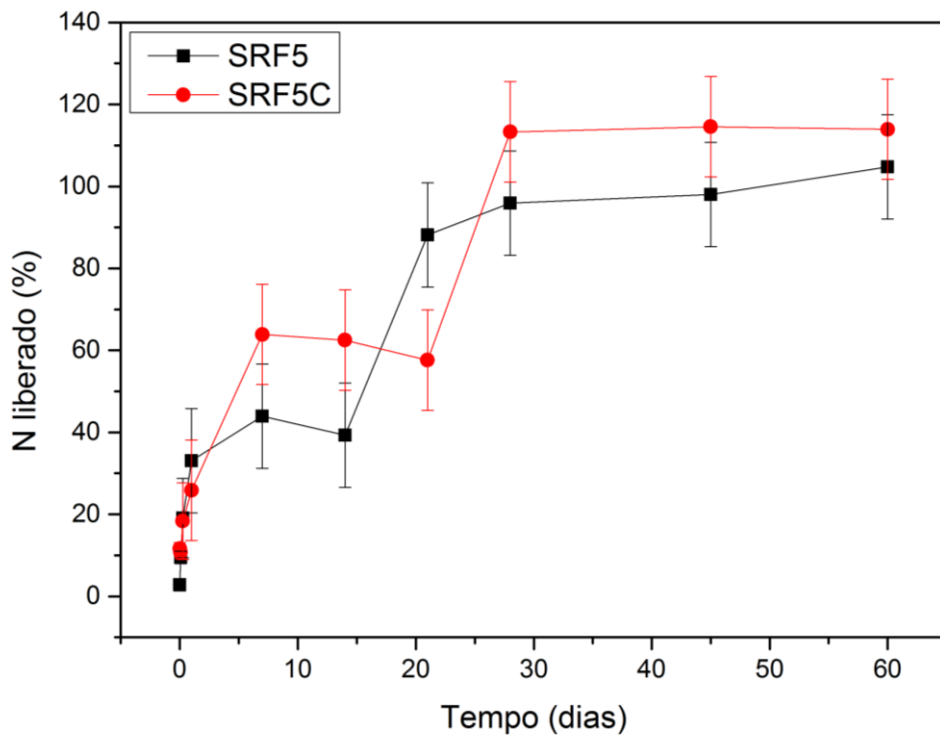
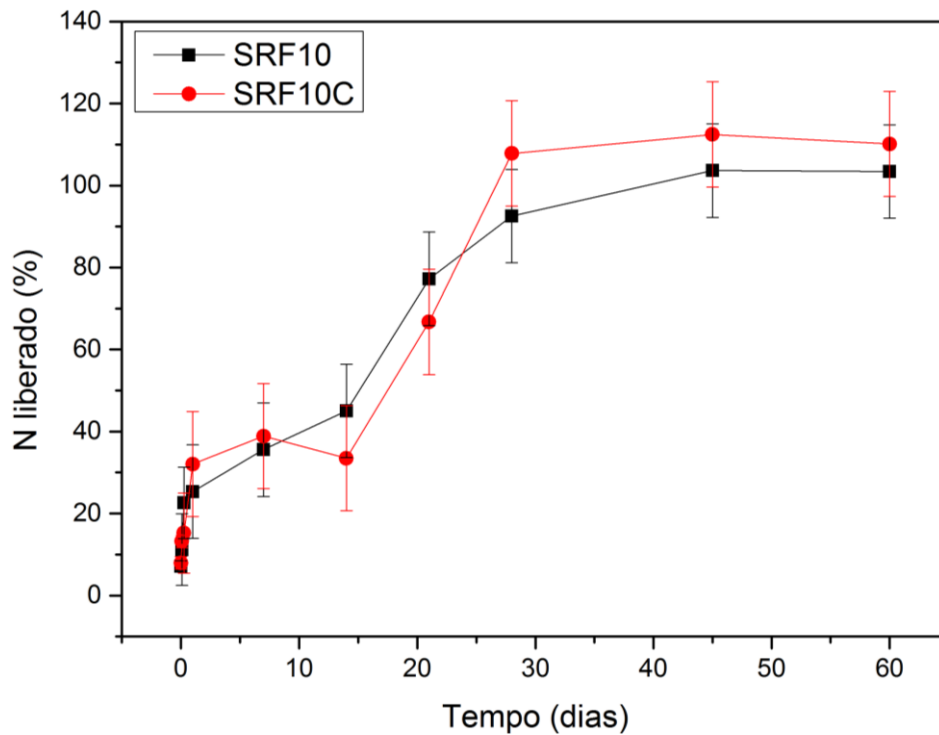


FIGURA 15 - CURVAS DE LIBERAÇÃO DAS AMOSTRAS COM 10% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA



#### 5.3.4 Perfil Cinético dos Fertilizantes Escolhidos

Para a caracterização completa do perfil cinético foram escolhidos os fertilizantes com a liberações mais lentas (SRF0, SRF0C e SRF1C), foram também caracterizados os fertilizantes SRF5C e SRF10C, os quais apresentaram liberação mais acelerada.

As FIGURAS 16, 17 e 18, representam, respectivamente, os ajustes dos modelos cinéticos: Korsmeyer-Peppas, ordem zero, Higuichi, Peppas-Sahlin; das amostras SRF0, SRF0C e SRF1C; e a TABELA 9 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos bem como o coeficiente de correlação de cada modelo, para as amostras SRF0, SRF0C, SRF1C, SRF5C e SRF10C.

FIGURA 16 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA SEM ADIÇÃO DE NANOFIBRILAS E NANOPARTÍCULAS

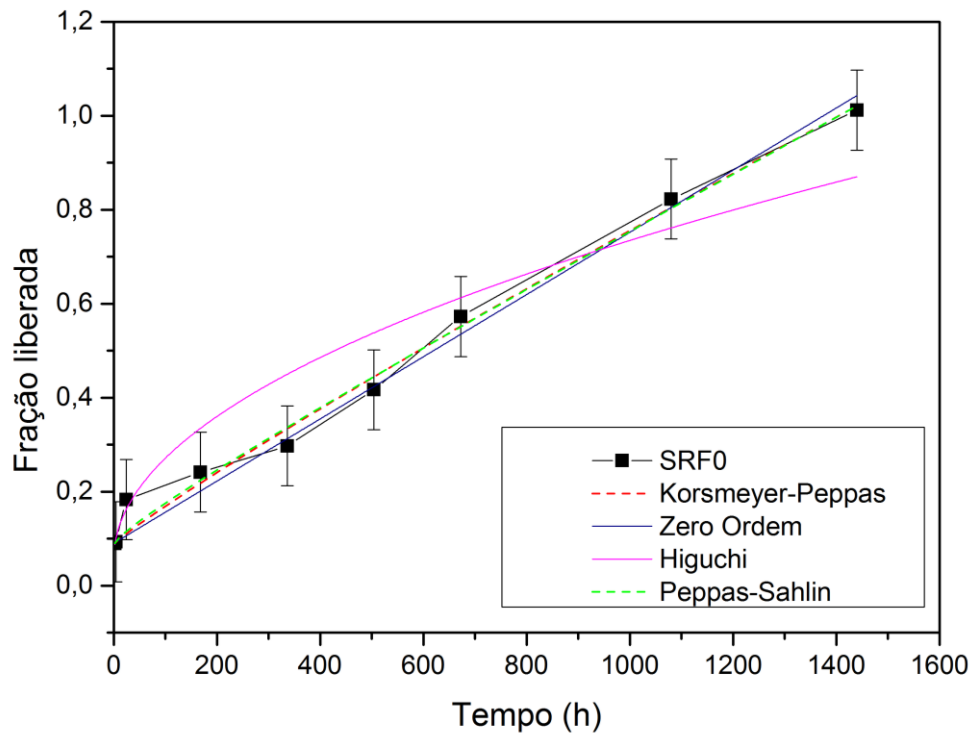


FIGURA 17 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA COM CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

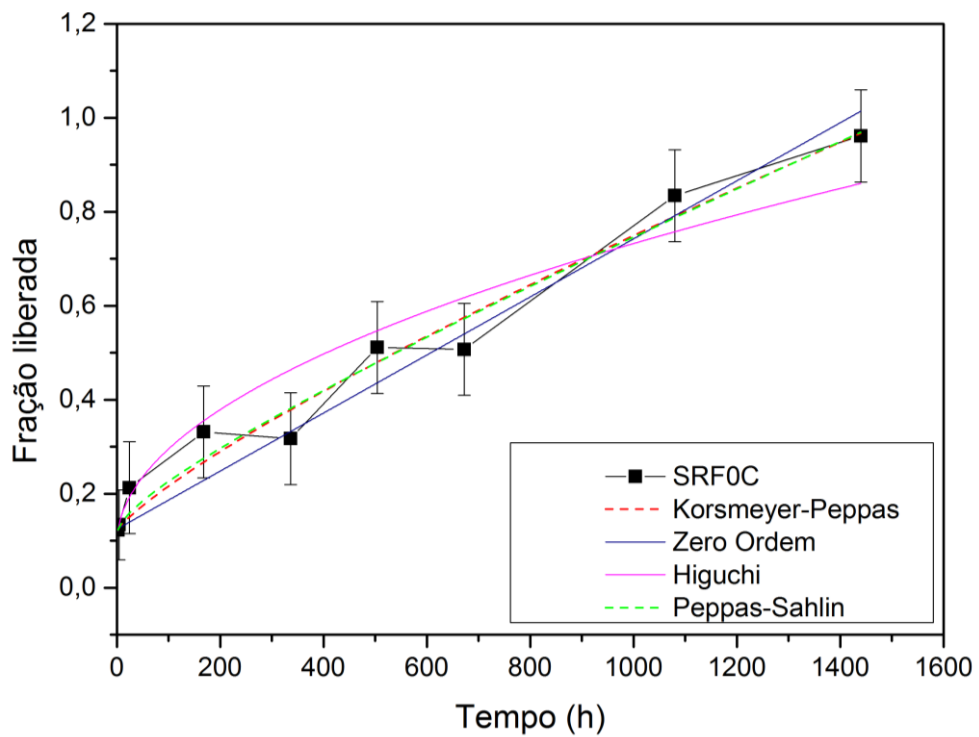
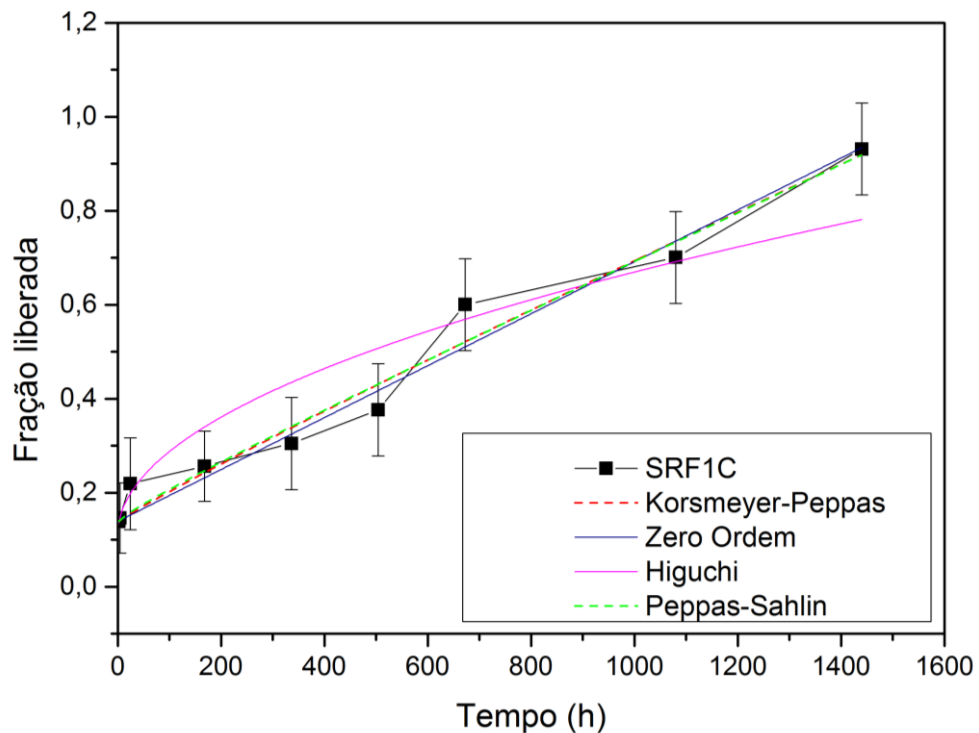


FIGURA 18 - AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS PARA A AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E 1% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO PRECURSORA



Analisando os dados observa-se que as amostras SRF0, SRF0C e SRF1C correlacionam-se com o modelo Korsmeyer-Peppas, apresentando coeficiente de difusão ( $n$ ) de  $0,9179 \pm 0,0666$ ;  $0,8151 \pm 0,0999$  e  $0,9351 \pm 0,1040$ , respectivamente, valores que indicam o comportamento de liberação anômalo, o qual trata-se de uma combinação o transporte por mecanismo difusivo e transporte por relaxamento da matriz (Korsmeyer *et al.*, 1983).

Os dados experimentais não se ajustaram ao modelo de Higuchi, portanto esse modelo sozinho não pode explicar o mecanismo de liberação das amostras em questão, pois apresenta fortes limitações na interpretação de mecanismos onde podem ocorrer processos de intumescimento (Costa e Lobo, 2001; Lopes *et al.*, 2005).

Pelos valores de coeficiente de correlação obtidos as amostras SRF0 e SRF1C possuem comportamento liberação que tende a aproximar-se de ordem zero, mas pela soma dos erros quadrados pode se afirmar que o modelo de Korsmeyer-Peppas é o que possui o melhor ajuste. Os valores do modelo  $K_1$  e  $K_2$  Peppas-Sahlin, das amostras SRF0, SRF0C e SRF1C, mostram o mecanismo de liberação por transporte

controlado por difusão, tem uma maior influência sobre a cinética liberação do nutriente do que o mecanismo de relaxamento da estrutura do grânulo. Nota-se também que os perfis de liberação desses fertilizantes são curvas sigmóides, assim como do perfil das curvas críticas de extração de nitrogênio apresentadas na TABELA 1. Contudo, para afirmar que a liberação no nitrogênio pelos fertilizantes entre em conformidade com a absorção do nutriente pela planta, se faz necessária a avaliação da liberação no nitrogênio contido nos fertilizantes em solo.

TABELA 9 - PARÂMETROS DOS MODELOS AJUSTADOS

Modelo	Parâmetro	SRF0	SRF0C	SRF1C	SRF5C	SRF10C
Korsmeyer-Peppas	R <sup>2</sup>	0,9931	0,9825	0,9819	0,8925	0,9116
	RSS	1,2202	2,0521	1,6918	8,4001	4,2893
	K <sub>kp</sub>	0,0118 ± 0,0005	0,0023 ± 0,0016	0,0009 ± 0,0006	0,0508 ± 0,1069	1,6e-5 ± 5,5e-5
	n	0,9172 ± 0,0666	0,8151 ± 0,0999	0,9351 ± 0,1040	0,4402 ± 0,3131	1,6797 ± 0,5182
	b	0,0885 ± 0,0047	0,1202 ± 0,0075	0,1378 ± 0,0063	0,0395 ± 0,1346	0,1360 ± 0,0154
Zero ordem	R <sup>2</sup>	0,9928	0,9784	0,9836	0,8797	0,911
	RSS	1,4870	2,9579	1,7862	11,7513	5,7063
	K <sub>0</sub>	0,0006 ± 2,0e-5	0,0006 ± 3,2e-5	0,0006 ± 2,5e-5	0,0014 ± 0,0002	0,0012 ± 0,0002
	b	0,0902 ± 0,0045	0,1247 ± 0,0073	0,1390 ± 0,0057	0,1098 ± 0,0217	0,1311 ± 0,0159
Higuichi	R <sup>2</sup>	0,9508	0,9603	0,9324	0,9135	0,8515
	RSS	10,1059	5,4365	7,363	8,4546	9,5177
	K <sub>H</sub>	0,0214 ± 0,0017	0,0202 ± 0,0014	0,0177 ± 0,0017	0,0341 ± 0,0043	0,0028 ± 0,0047
	b	0,0569 ± 0,0127	0,0928 ± 0,0107	0,1109 ± 0,0124	0,0605 ± 0,0207	0,0961 ± 0,0230
Peppas-Sahlin	R <sup>2</sup>	0,9935	0,984	0,9823	0,892	0,8926
	RSS	1,1411	1,8825	1,6498	8,4415	5,506
	K <sub>1</sub>	0,0036 ± 0,0027	0,0073 ± 0,0040	0,0024 ± 0,0034	0,0322 ± 0,0257	-0,0829 ± 0,0217
	K <sub>2</sub>	0,0005 ± 8,0e-5	0,0004 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	8,4e-5 ± 0,0011	0,0015 ± 0,0009
	b	0,0843 ± 0,0061	0,1127 ± 0,0090	0,1349 ± 0,0083	0,0633 ± 0,0425	0,1431 ± 0,0359

Note-se que nenhum dos modelos aplicados correlaciona-se com o perfil de liberação das amostras SRF5 e SRF10. A liberação de nutrientes nestas amostras ocorre de forma mais acentuada nas primeiras horas, seguida por uma velocidade mais lenta entre o décimo quinto dia e o vigésimo dia (FIGURA 10), onde se inicia



uma terceira fase, com uma taxa de liberação superior, estacionamento perto do trigésimo dia. Este perfil de liberação é tipicamente encontrado quando existe degradação e erosão da matriz (Bettini *et al.*, 1994).

#### 5.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS

Os resultados da análise da composição química das amostras disponíveis na TABELA 10, mostram que o nitrogênio foi efetivamente retido nos grânulos de fertilizante. A presença de cálcio e a baixa concentração de sódio, indica que ocorreu a reação de formação do alginato de cálcio, responsável pela formação da estrutura dos grânulos. No entanto, uma quantidade significativa de cloreto foi encontrada, o que pode ser devido à interação do cloreto presente na solução de agente de reticulação com os componentes da solução precursora.

TABELA 10 - COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL EM MASSA DOS FERTILIZANTES

Amostra	N %	Na %	Cl %	Ca %	Si %
SRF0	21,14 ± 2,91	1,42 ± 0,36	16,40 ± 0,55	5,14 ± 0,44	0,0
SRF0C	18,37 ± 2,36	0,95 ± 0,15	16,65 ± 0,34	6,68 ± 0,13	0,0
SRF1C	18,34 ± 1,65	1,31 ± 0,07	12,77 ± 0,74	5,49 ± 0,12	2,77 ± 0,06
SRF5C	14,68 ± 0,66	0,99 ± 0,06	13,15 ± 0,51	5,64 ± 0,11	10,17 ± 0,23
SRF10C	14,00 ± 1,65	1,16 ± 0,14	14,38 ± 0,44	5,87 ± 0,22	15,46 ± 0,36

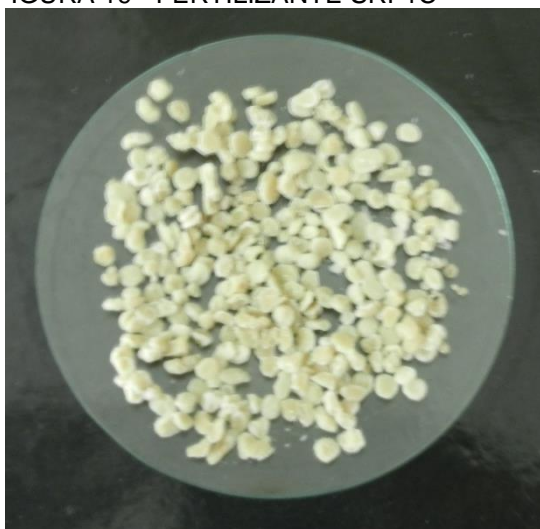
#### 5.5 GRANULOMETRIA

A TABELA 11 mostra a distribuição granulométrica dos fertilizantes SRF0, SRF0C e SRF1C, nela pode-se observar que a maioria dos grânulos se localiza na faixa entre 2,0 e 4,8 mm, portanto sendo classificados como fertilizantes do tipo granulado por Mapa (2014). A FIGURA 19 mostra os grânulos de fertilizante da amostra SRF1C. A dimensão do grão também tem importância na taxa de dissolução do fertilizante, sendo que fertilizantes com dimensões maiores dissolvem-se mais lentamente (Alcarde *et al.*, 1998).

TABELA 11 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS FERTILIZANTES

Tamanho do grânulo (x) (mm)	SRF0	SRF0C	SRF1C
$x \geq 4,8$	8,70%	7,62%	9,49%
$2,0 \leq x < 4,8$	88,98%	91,50%	90,03%
$1,0 \leq x < 2,0$	1,87%	0,60%	0,28%
$x < 1,0$	0,45%	0,28%	0,19%

FIGURA 19 - FERTILIZANTE SRF1C



## 5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de difração de raios-X (DRX) foi necessária para compreender a formação do grânulo e como os materiais precursores estão interagindo. A FIGURA 20 apresenta os difratogramas de raios X da sílica e do alginato de sódio, nela é possível observar o perfil amorfo da sílica obtida, conforme observado também por (Mattos *et al.*, 2016). No difratograma do alginato de sódio é possível observar dois picos característicos deste polímero, em aproximadamente  $13,6^\circ$  (Hua *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013) e  $21,2^\circ$  (Giracca e Nunes, 2013; Kuila e Ray, 2014).

A FIGURA 21 apresenta os difratogramas dos fertilizantes escolhidos para caracterização, os picos foram identificados com o uso do *software X'pert Highscore Plus (2004)*. Os padrões de DRX das amostras SRF5C e SRF10C mostraram um pico a  $21,8^\circ$ , referente a zona amorfa do dióxido de silício, o que confirma a presença da sílica nas amostras (Brindley, 1976; X'pert Highscore Plus, 2004). Os picos característicos de nitrato de amônio a  $17,9$ ,  $22,9$  e  $39,8^\circ$  (Swanson *et al.*, 1957; X'pert Highscore Plus, 2004) não foram observados. Isso ocorreu devido a interação dos íons  $\text{NH}_4^+$  com os íons  $\text{Cl}^-$ , oriundos da solução de agente de reticulação, e durante o processo de secagem dos grânulos cristalizou-se na forma de cloreto de amônio, que corrobora com os novos picos a  $47,0^\circ$  e  $58,3^\circ$  característicos de cloreto de amônio (Wycoff, 1930; X'pert Highscore Plus, 2004).

FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO (a) DIÓXIDO DE SILÍCIO (b) ALGINATO DE SÓDIO

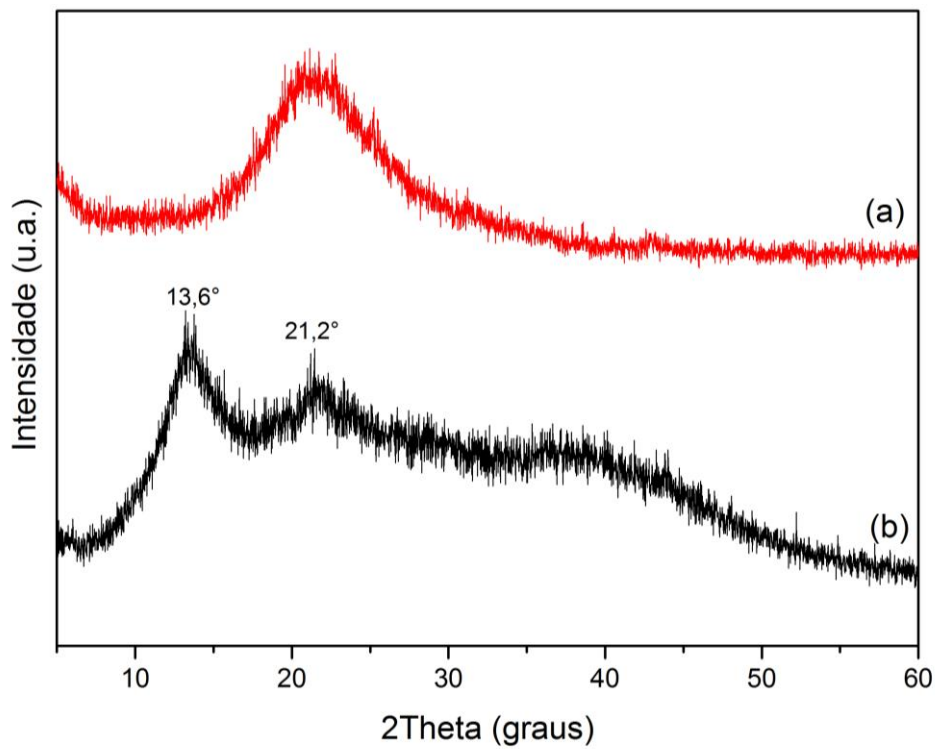
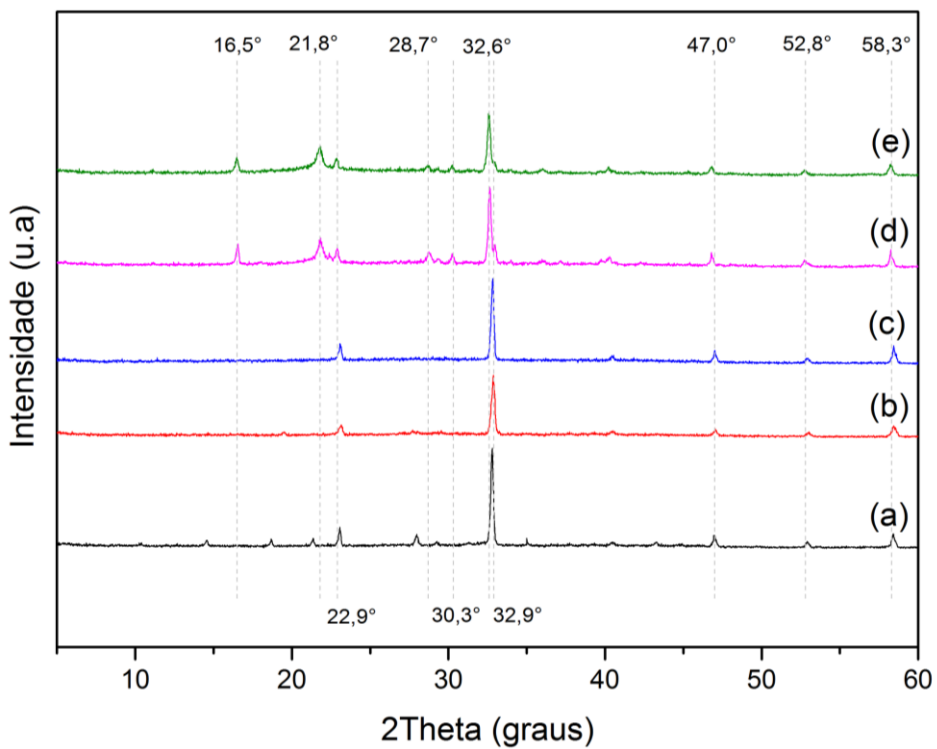


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS



(a) SRF0; (b) SRF0C; (c) SRF1C (d) SRF5C (e) SRF10C.

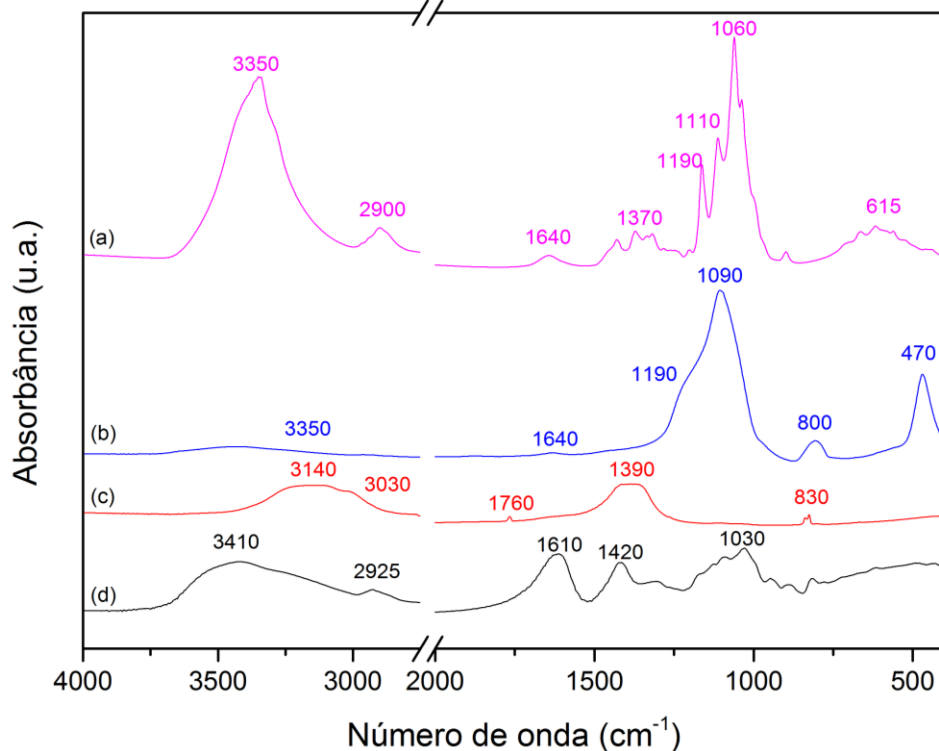
Todos os difratogramas apresentaram um pico 32,9°, no entanto, aparece na forma de ombro nas amostras SRF5C e SRF10C, que possuem pico intenso em 32,6°. O pico a 32,9° está relacionado com nitrato de amônio, (Swanson *et al.*, 1957; X'pert Highscore Plus, 2004), enquanto que o pico a 32,6° das amostras SRF5C e SRF10C pode estar relacionado com cloreto de amônio, que tem de difração de pico 32,6° (X'pert Highscore Plus, 2004). Isto pode indicar que há um aumento da formação de cloreto de amônio em amostras SRF5C e SRF10C, quando comparado com as outras amostras avaliadas. Os picos em 16,5, 28,7 e 30,3° são apontados pelo *software X'pert Highscore Plus (2004)* como picos de difração referentes a presença de silicato de sódio, o qual pode ter-se formado pela interação entre os íons sódio oriundos do alginato e a sílica adicionada, a qual sofre desprotonação devido ao pH da solução precursora, o qual é 5,20, nessa faixa de pH a nanossílica biogênica possui carga negativa (Mattos *et al.*, 2016).

## 5.7 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As matérias primas e os fertilizantes escolhidos foram submetidas à análise de FTIR, com o intuito de determinar as ligações presentes e os grupos funcionais. A FIGURA 22 apresenta os espectros dos materiais utilizados como precursores.

O espectro de infravermelho da celulose (FIGURA 22a) mostra uma banda larga, compreendida entre 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , com topo em 3350  $\text{cm}^{-1}$ , essa banda refere-se a muitos modos vibracionais dos grupos hidroxila. A banda situada entre 3000 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  relaciona-se ao estiramento das ligações C—H de grupos metílicos e de metoxila, as vibrações assimétricas e simétricas do grupo  $\text{CH}_2$  e assimétrica do grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$ . A banda 1640  $\text{cm}^{-1}$  é relativa à água adsorvida. As bandas localizadas entre 1500 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas à deformação das ligações: C—O—H,  $\text{CH}_2$ , C—H, C—OH; 1190  $\text{cm}^{-1}$  é referente a vibração assimétrica da ligação C—O—C; 1110  $\text{cm}^{-1}$  reproduz os estiramentos das ligações C—C e C—O; 1090  $\text{cm}^{-1}$  é devido a deformação das ligações C—O; 1060  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação C—O—C (Silverstein *et al.*, 2007).

FIGURA 22 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS PRECURSORES



(a) Celulose; (b) Sílica; (c) Nitrato de amônio; (d) Alginato de sódio.

O espectro da sílica biogênica (FIGURA 22b) mostra bandas em aproximadamente 1090 e 470  $\text{cm}^{-1}$  as quais se referem as vibrações da ligação Si—O—Si. As bandas em torno de 1640 e 800 são oriundas das vibrações do grupo silanol (Si—OH) (Mattos *et al.*, 2016).

No espectro obtido para a amostra de nitrato de amônio (FIGURA 22c) é possível observar bandas na região 3140, 3030 e 1760  $\text{cm}^{-1}$  as quais são referentes a vibração do íon  $\text{NH}_4^+$ ; As bandas 1390 e 830  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibração do ânion nitrato (Miller e Wilkins, 1952).

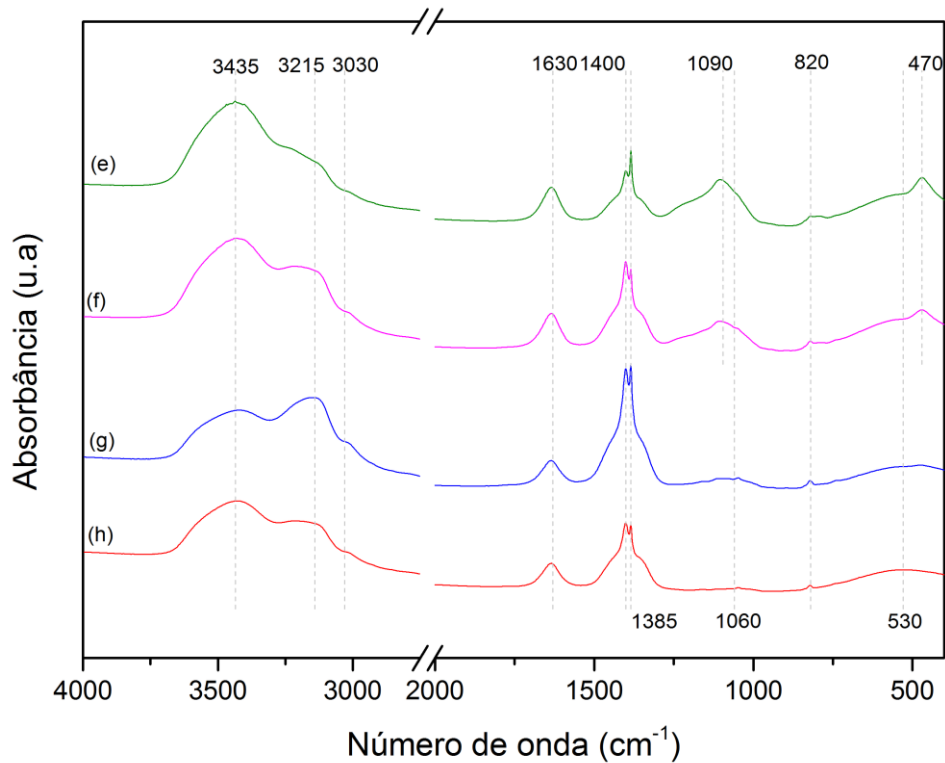
No espectro de infravermelho da amostra de alginato de sódio (FIGURA 22d), observa-se uma banda larga na região de 3410  $\text{cm}^{-1}$ , oriunda da deformação axial de —OH (Silverstein *et al.*, 2007; Islam e Karim, 2010). Na região de 2925  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda referente a deformação axial da ligação C—H (Silverstein *et al.*, 2007; Hua *et al.*, 2010). Percebe-se também a presença de duas bandas, uma 1420  $\text{cm}^{-1}$ , e outra em 1610  $\text{cm}^{-1}$ , resultante das deformações axiais simétrica e assimétrica, respectivamente, do íon —COOH<sup>-</sup> (Silverstein *et al.*, 2007; Santagapita *et al.*, 2012).

A banda localizada em  $1034\text{ cm}^{-1}$  é devida à deformação axial simétrica de C—O—C (Silverstein *et al.*, 2007).

A FIGURA 23 apresenta os espectros de FTIR das amostras de fertilizantes escolhidos, a banda presente na região de  $3435\text{ cm}^{-1}$  é relacionada aos diversos modos de vibração do grupo hidroxila. As bandas com alta intensidade na região de  $3140$  e  $3030$  são referentes as vibrações do íon amônio, comprovando que a presença de nitrogênio amoniacal da amostra. A banda presente em  $1630\text{ cm}^{-1}$  é referente a deformação assimétrica do íon carboxilato presente no alginato, o qual é deslocado para uma frequência maior devido a reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Hua *et al.*, 2010). A banda do íon nitrato em  $1390\text{ cm}^{-1}$  possui simetria  $D_{3h}$  (Newman e Jones, 1999; Chouillet *et al.*, 2004). No entanto, nas amostras sintetizadas a banda é dividida em duas, uma em  $1400$  e o outro em  $1385\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas são atribuídas ao alongamento assimétrico de  $-\text{NO}_2$  do íon nitrato com simetria  $C_{2v}$  (Arizaga *et al.*, 2008). Isto ocorre quando o nitrato está ligado a íons metálicos bivalentes (Newman e Jones, 1999; Chouillet *et al.*, 2004), neste caso, ligado aos íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Considerando que os difratogramas não indicaram a presença de nitrato de cálcio, pode-se sugerir que o nitrato foi ligado aos íons de cálcio que compõem a estrutura de alginato de cálcio, que fazem parte da matriz dos grânulos. Essa ligação química entre o nitrato e a matriz dos grânulos pode também ter colaborado para a liberação lenta do nitrogênio,

As bandas em  $1090$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  presentes apenas nas amostras SRF1C, SRF5C e SRF10C são referentes as ligações do tipo Si—O—Si da sílica. A banda em  $1060\text{ cm}^{-1}$  aparece com intensidade reduzida é a oriunda da sobreposição das ligações C—O—C, presentes no alginato e na celulose. A outra banda do nitrato aparece em  $820\text{ cm}^{-1}$ .

FIGURA 23 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS ESCOLHIDAS



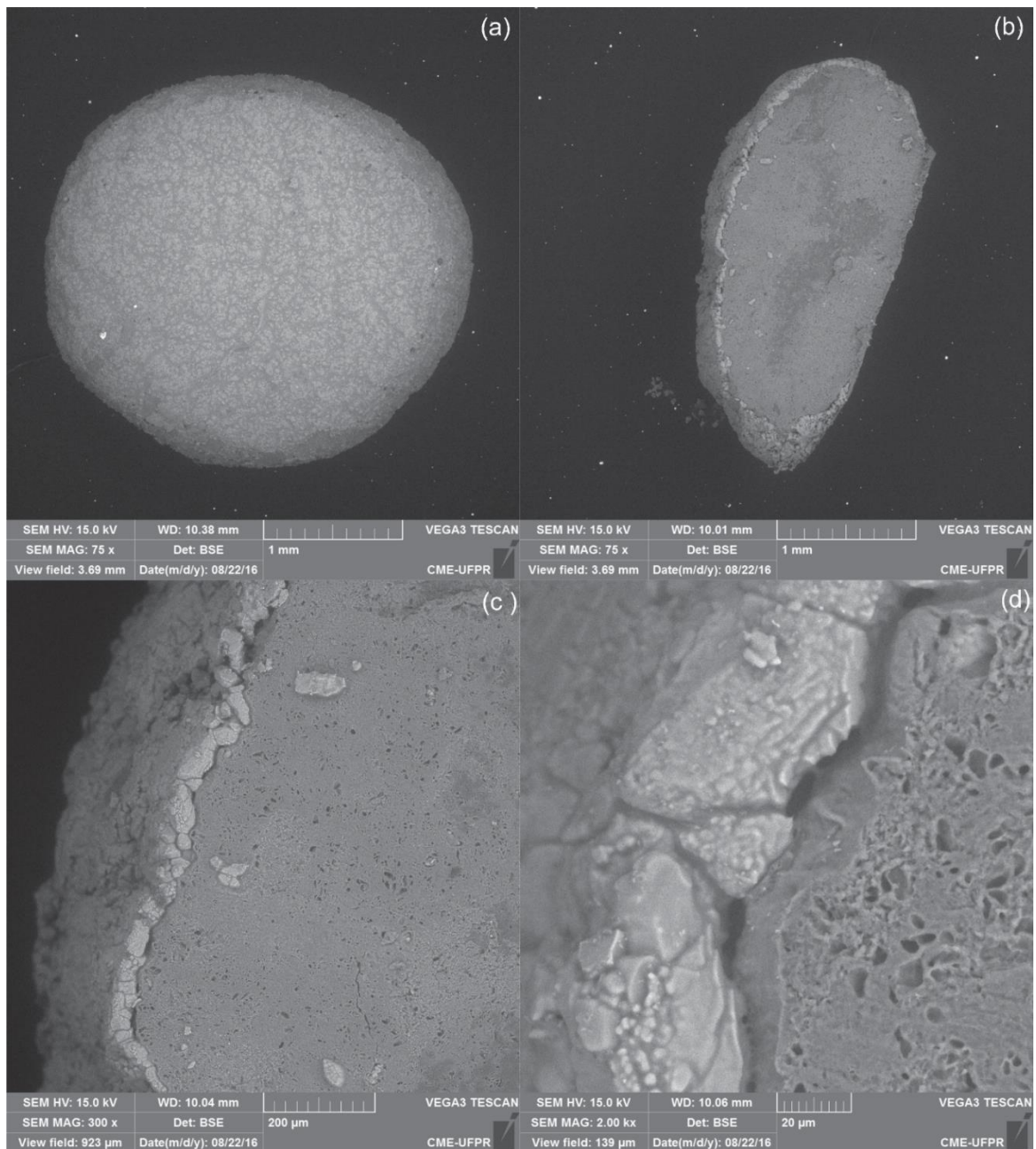
(a) SRF0; (b) SRF0C; (c) SRF1C; (d) SRF5C; (e) SRF10C.

## 5.8 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

As amostras de fertilizantes escolhidas foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para averiguação da morfologia dos grãos e da distribuição dos elementos químicos no interior dos grânulos.

A FIGURA 24 exhibe as imagens de microscopia para a amostra SRF0, a superfície (FIGURA 24a) mostrou-se: compacta, e pouco porosa, comparada as micrografias das outras amostras. Nas imagens da secção transversal (FIGURA 24 b, c e d) nota-se a presença de “casca” recobrimdo a amostra, percebe-se que o interior da amostra é compacto e não poroso.

FIGURA 24 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA SEM A ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E DE NANOFIBRILAS (SRF0)

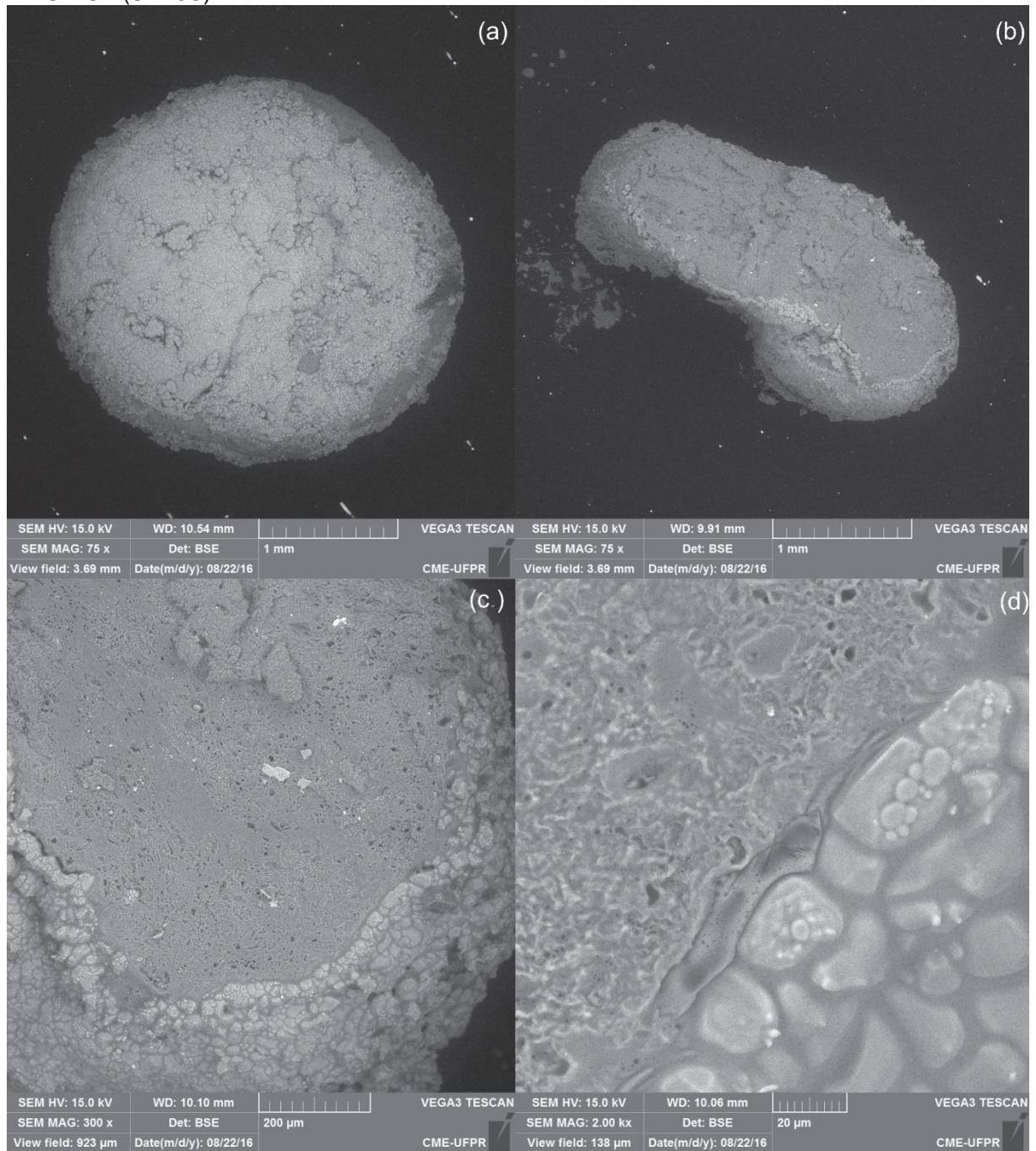


(a) magnificação: 75x; (b) corte transversal, magnificação: 75x; (c) corte transversal, magnificação: 300x; (d) corte transversal, magnificação: 2.000x.

Na FIGURA 25 são apresentadas a imagens de MEV dos grânulos de fertilizante SRF0C. Essa amostra apresentou uma superfície mais rugosa que a amostra SRF0. Também mostra a presença de um envoltório, e o interior compacto e não poroso.



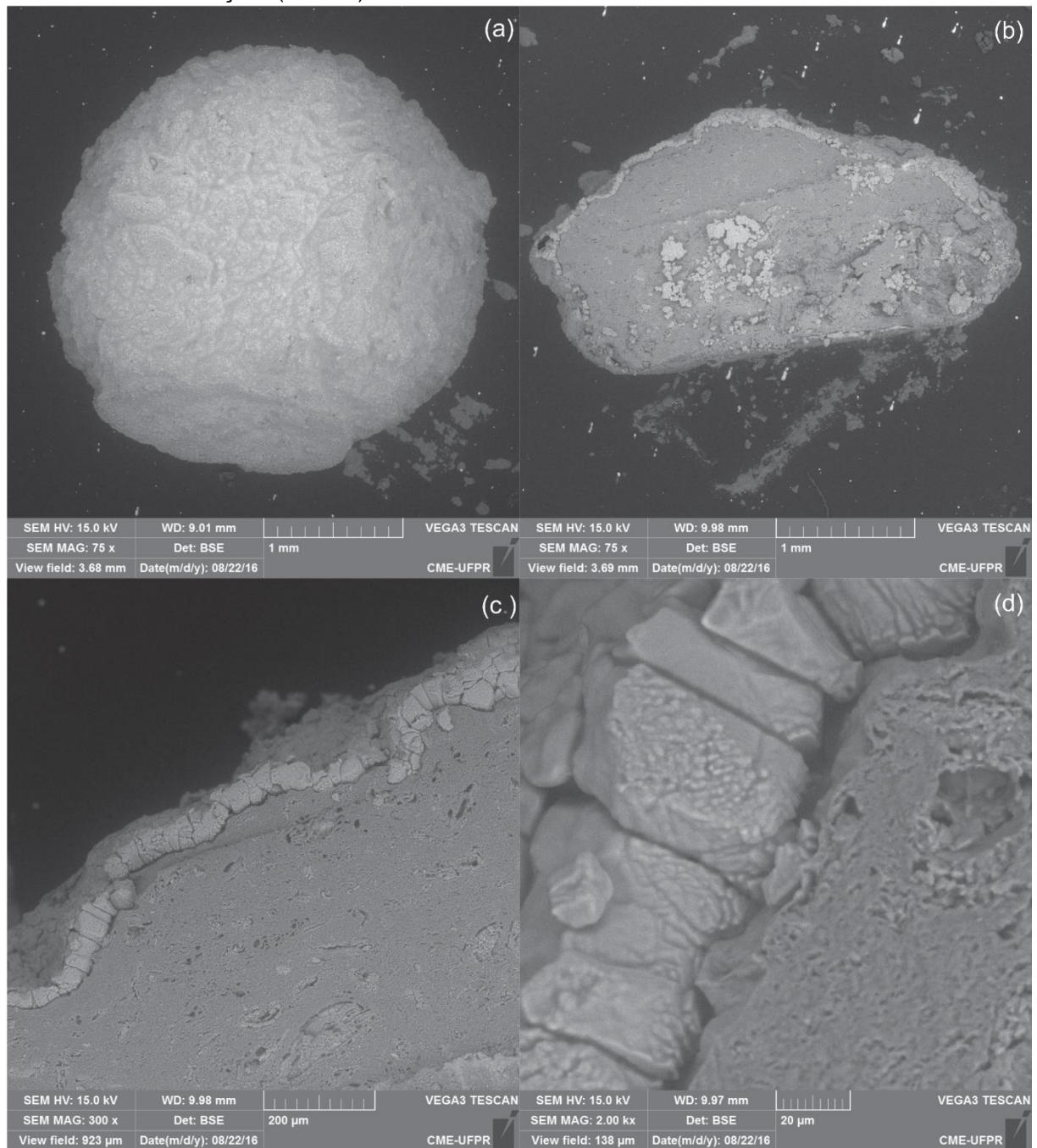
FIGURA 25 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE SÍLICA (SRF0C)



(a) magnificação: 75x; (b) corte transversal, magnificação: 75x; (c) corte transversal, magnificação: 300x; (d) corte transversal, magnificação: 2.000x.

A FIGURA 26 também apresenta uma capa envolvendo o grânulo, como as amostras anteriores, exibe interior não poroso. Essas características de estrutura compacta e pouco porosa, pode ajudar a retardar a eliminação do nitrogênio, contribuindo para a liberação lenta do nutriente.

FIGURA 26 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 1% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF1C).

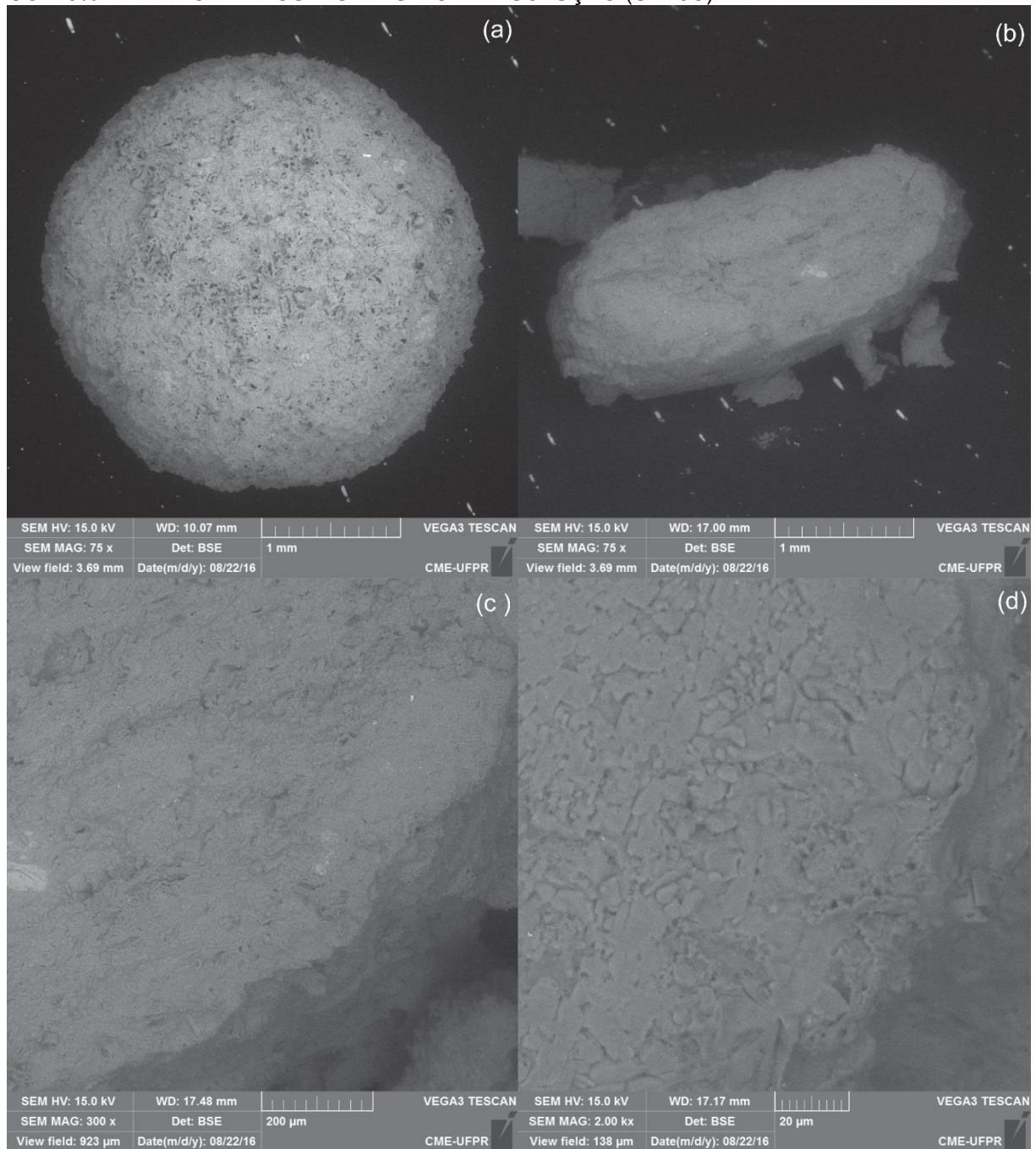


(a) magnificação: 75x; (b) corte transversal, magnificação: 75x; (c) corte transversal, magnificação: 300x; (d) corte transversal, magnificação: 2.000x.

Na FIGURA 27 são exibidas as imagens de MEV da amostra SRF5C, a qual apresentou superfície, mais porosa que a anteriores, não apresentou o envoltório observados nas amostras SRF0, SRF0C e SRF1C. exibiu interior mais poroso e menos compacto.



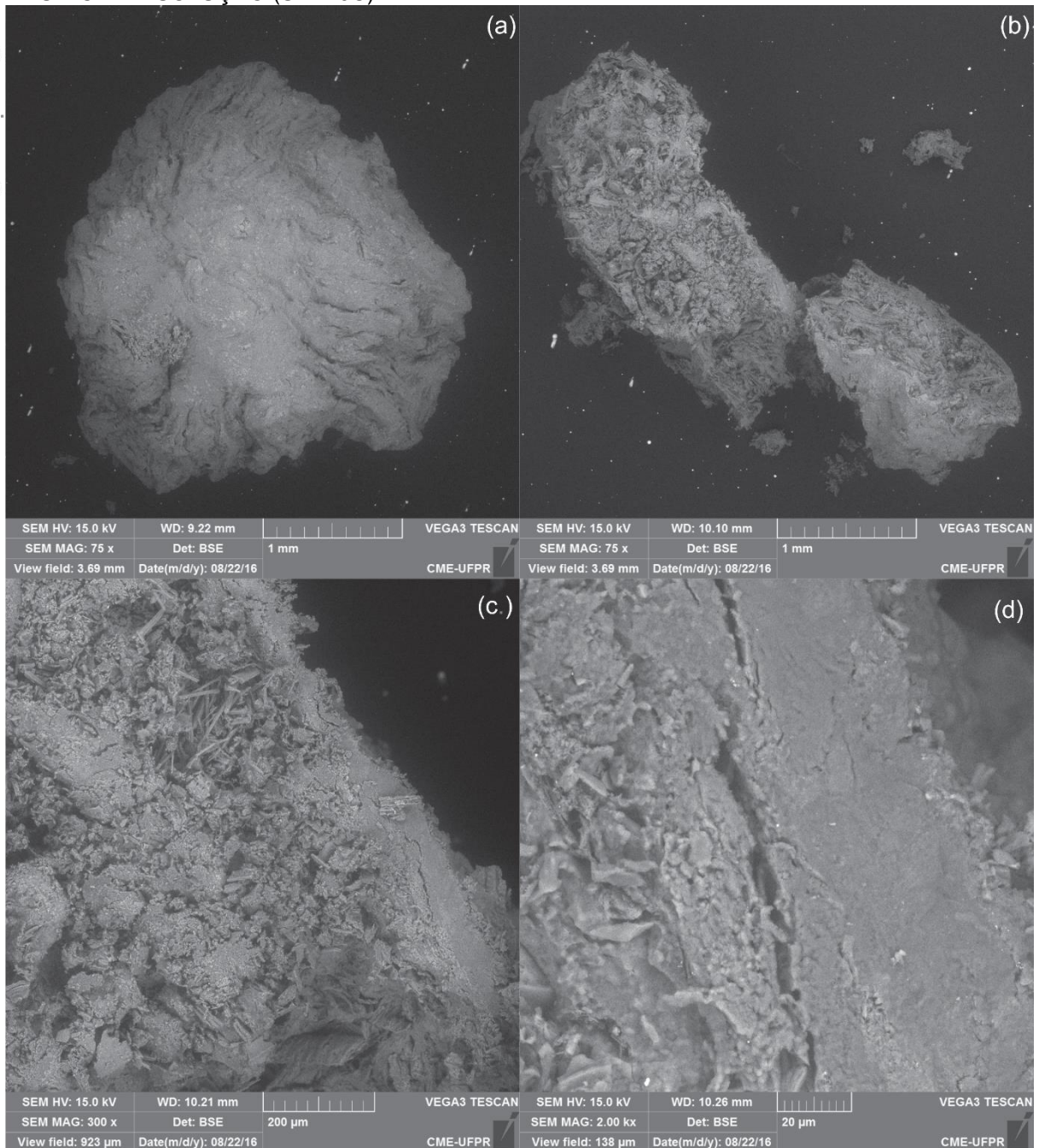
FIGURA 27 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 5% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF5C).



(a) magnificação: 75x; (b) corte transversal, magnificação: 75x; (c) corte transversal, magnificação: 300x; (d) corte transversal, magnificação: 2.000x.

Na FIGURA 28 observa-se as micrografias da amostra SRF10C, a qual apresentou superfície muito rugosa e perfurada, seu interior mostrou-se poroso e pouco compacto, sem a presença de casca recobrendo o grânulo.

FIGURA 28 - MICROGRAFIAS DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 10% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF10C).



(a) magnificação: 75x; (b) corte transversal, magnificação: 75x; (c) corte transversal, magnificação: 300x; (d) corte transversal, magnificação: 2.000x.

Como indicado nas micrografias apresentadas, as características morfológicas dos grânulos obtidos foram alteradas significativamente com o aumento do teor de sílica; as amostras SRF0, SRF0C e SRF1C mostraram superfície mais uniforme e podem ser classificadas como não-poroso, enquanto a amostra SRF5C parece ter furos na sua superfície. Além disso, os grânulos das formulações SRF0, SRF0C,



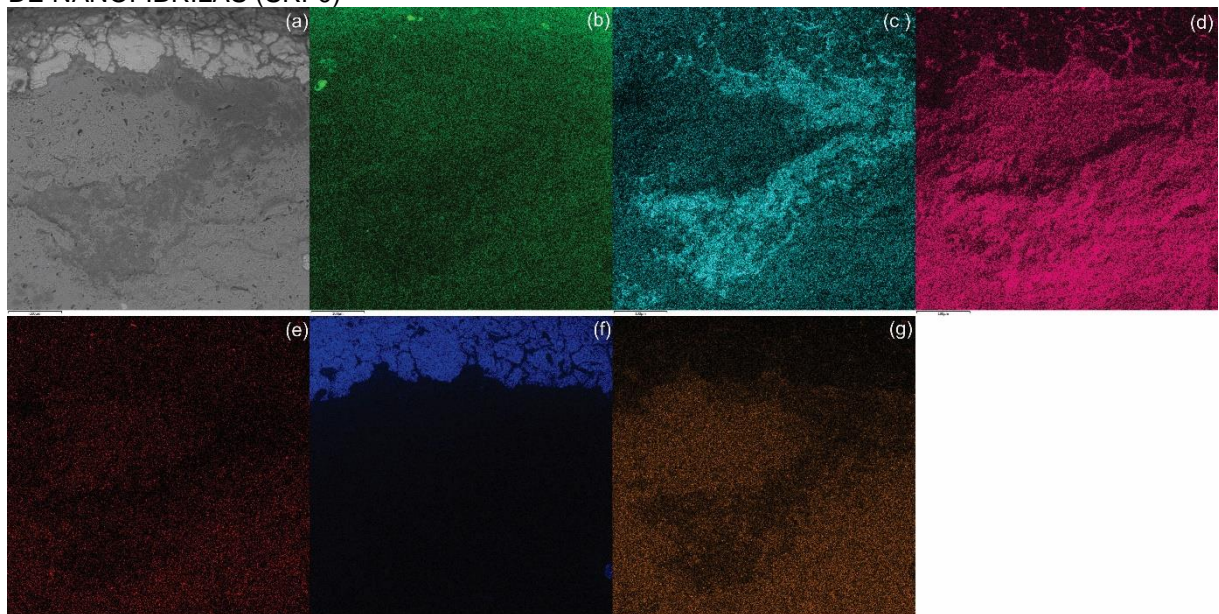
SRF1C e SRF5C têm forma que se aproxima uma esfera achatada, enquanto que a formulação SRF10 não possui forma definida.

A camada de revestimento bem definida foi observada para as formulações SRF0, SRF0C e SRF1C, e o mapeamento químico do corte transversal das amostras (FIGURA 29, FIGURA 30 e FIGURA 31) mostrou que este invólucro é rico em cloro, e estes grânulos com que possuem essa “casca” não têm quantidades significativas de cloreto no seu interior.

O mapeamento químico das amostras mostra que os elementos carbono, nitrogênio e sódio estão distribuídos por toda a extensão das amostras, sendo o sódio o elemento em menor quantidade nas amostras, corroborando com o mostrado nos resultados de composição química (item 0).

Nota-se que os elementos cálcio e oxigênio mostraram-se em menor quantidade na casca que recobre as amostras SRF0 (FIGURA 29 *d* e *g*), SRF0C (FIGURA 30 *d* e *g*) e SRF1C (FIGURA 31 *d* e *g*), indicando que a casca é formada basicamente por cloreto de amônio.

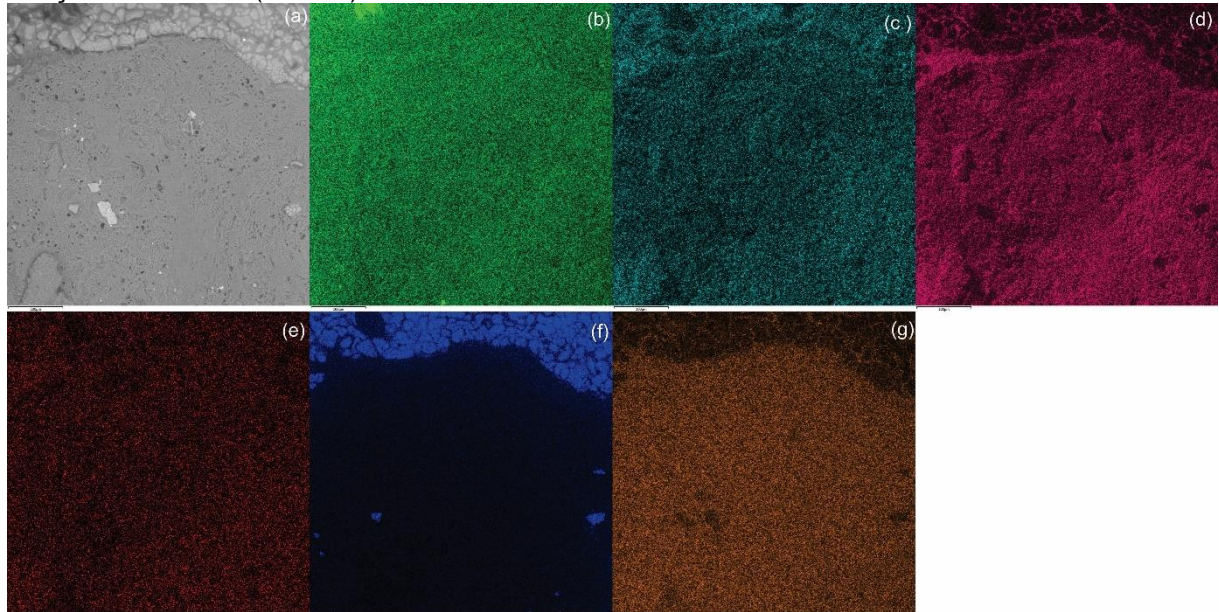
FIGURA 29 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA SEM A ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS E DE NANOFIBRILAS (SRF0)



(a) corte transversal, magnificação: 300x; (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) sódio; (f) cloro; (g) cálcio.



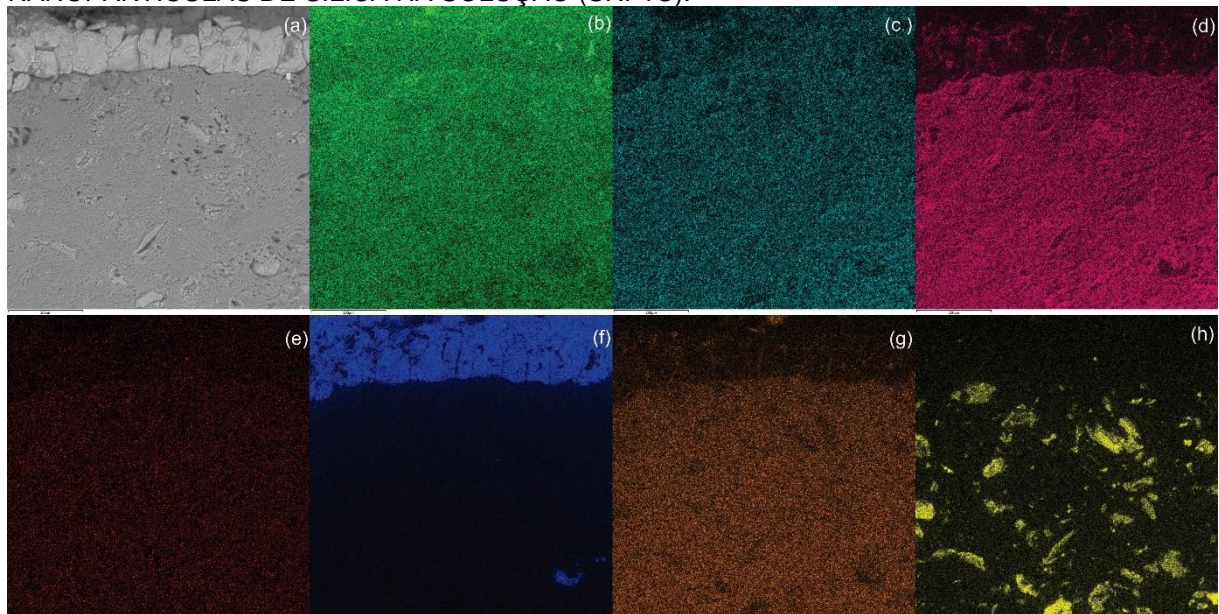
FIGURA 30 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE E SEM ADIÇÃO DE SÍLICA (SRF0C).



(a) corte transversal, magnificação: 300x; (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) sódio; (f) cloro; (g) cálcio.

As amostras SRF1C, SRF5C e SRF10C, apresentam o silício, oriundo da sílica adicionada, em pequenos aglomerados e esses aglomerados dispersos por toda matriz.

FIGURA 31 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 1% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF1C).

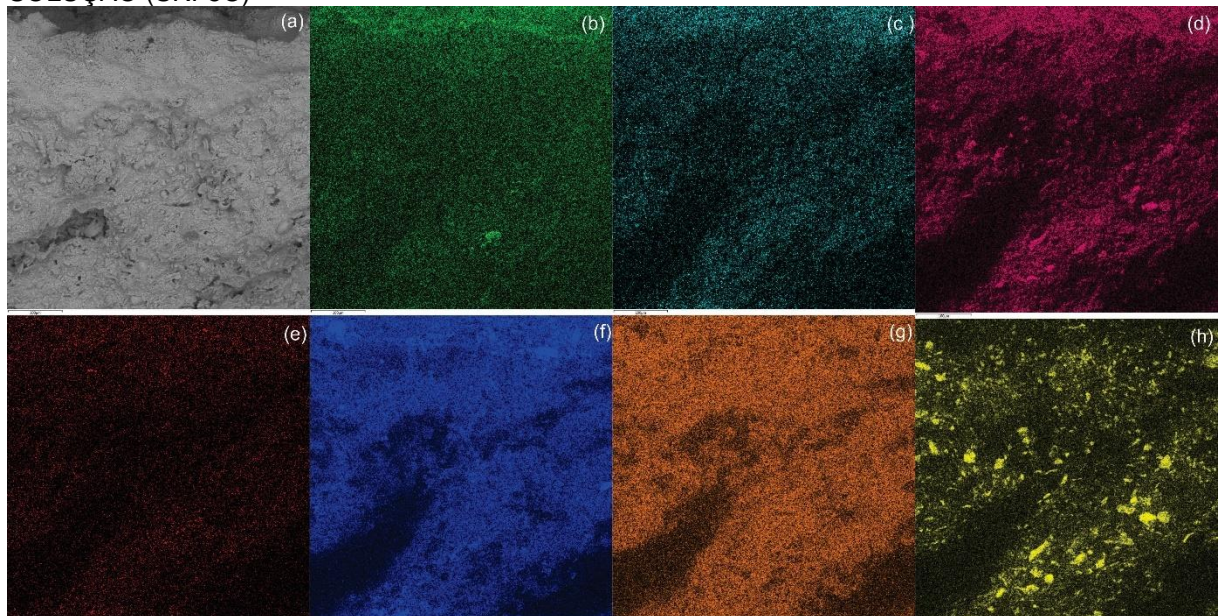


(a) corte transversal, magnificação: 300x; (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) sódio; (f) cloro; (g) cálcio; (h) silício.



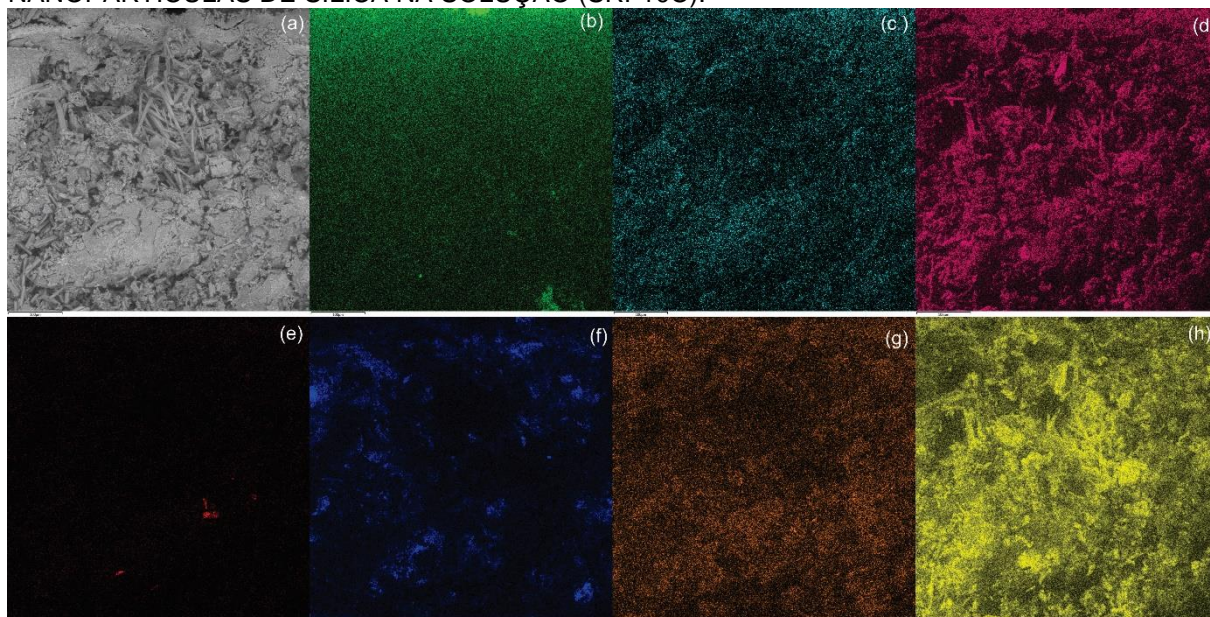
Amostras SRF5C e SRF10C, que não apresentaram a camada de invólucro, possuem o cloreto disperso por toda a matriz (FIGURA 32f e FIGURA 33f). Isto aconteceu porque aumentando o teor de sílica na formulação aumenta a porosidade como consequência, o que facilita o fluxo de cloreto de (oriundo da solução de agente de reticulação) na rede de alginato/celulose/sílica. A penetração no cloreto para o interior da amostra pode ter colaborado para uma maior formação de cloreto de amônio nessas amostras, corroborando com o mostrado nas análises de difração de Raios-X item 5.5)

FIGURA 32 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 5% DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF5C)



a) corte transversal, magnificação: 300x; (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) sódio; (f) cloro; (g) cálcio; (h) silício.

FIGURA 33 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA COM CELULOSE E COM 10% DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA SOLUÇÃO (SRF10C).



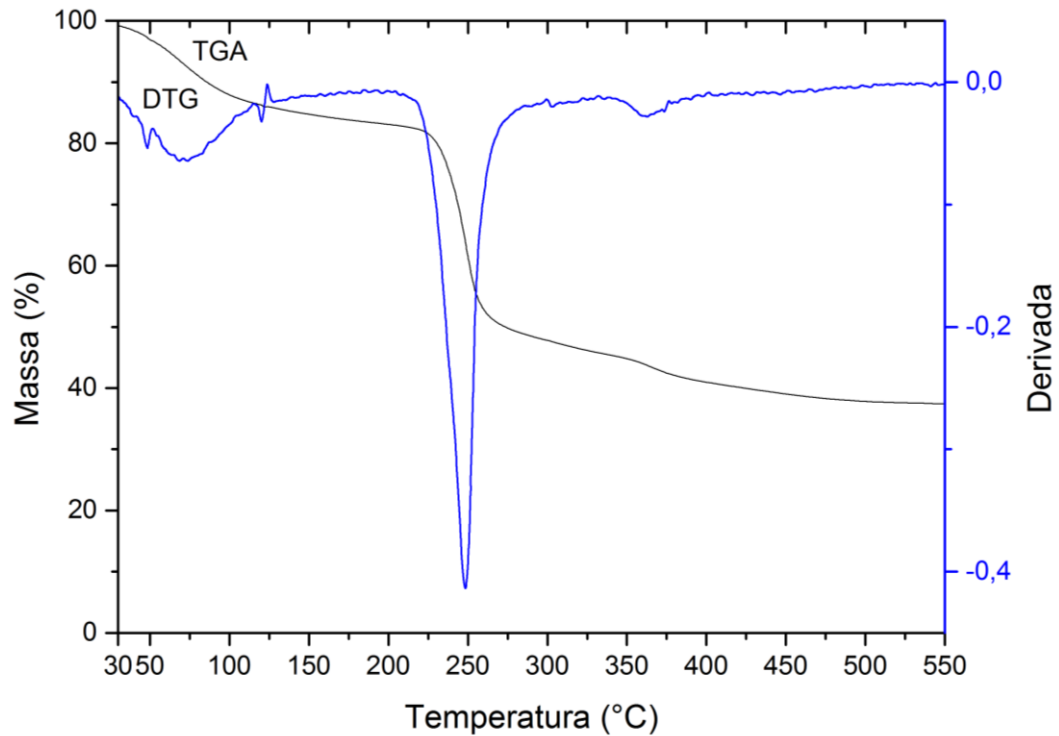
a) corte transversal, magnificação: 300x; (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) sódio; (f) cloro; (g) cálcio; (h) silício.

## 5.9 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A análise de TGA do alginato de sódio (FIGURA 34) mostrou uma perda de massa, na região entre 30 e 200°C, com pico de DTG em torno de 75°C. Essa perda de massa é referente a desidratação da amostra. Uma segunda região de perda de massa ocorreu na região entre 225 e 275 °C, com pico de DTG em torno de 250°C, correspondendo à decomposição de sua estrutura de suporte, que é a associada à degradação do alginato anidro em carbonato de sódio e à desidratação, esses eventos também foram observados nos trabalhos de (Santagapita *et al.*, 2012; Sundarranjan *et al.*, 2012).



FIGURA 34 - TGA E DTG DO ALGINATO DE SÓDIO



O Perfil da curva térmica observado para a celulose (FIGURA 35) apresentou um primeiro evento térmico atribuído à evaporação da água adsorvida, no qual ocorre em torno de 100 °C (Yildiz e Gümüşkaya, 2007). O segundo evento térmico ocorre entre 275 e 375°C, com pico de DTG em 350 °C, esse evento é referente a degradação térmica da celulose, gerando material carbonizado (Orfão *et al.*, 1999).

FIGURA 35 - TGA E DTG DA CELULOSE

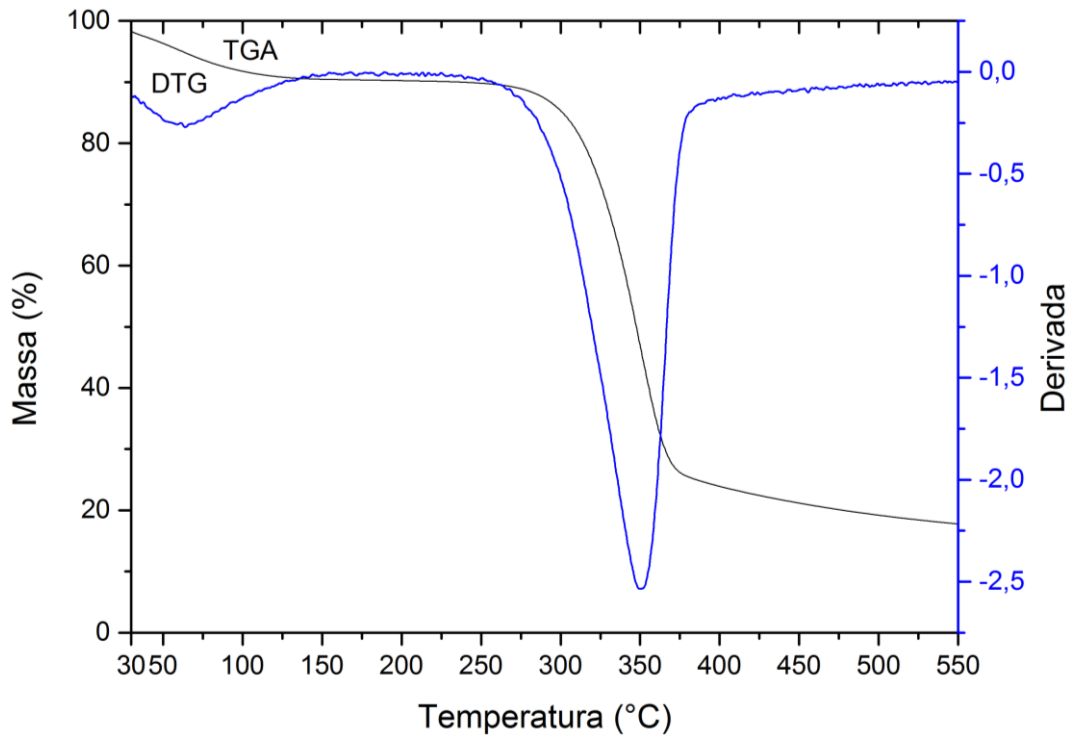
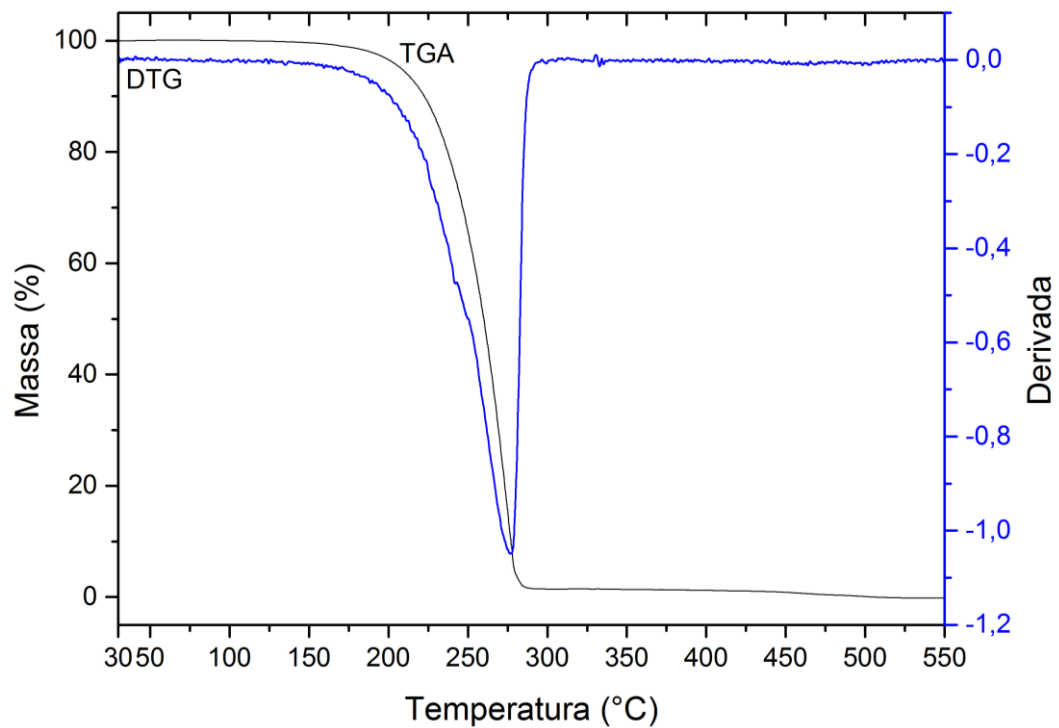


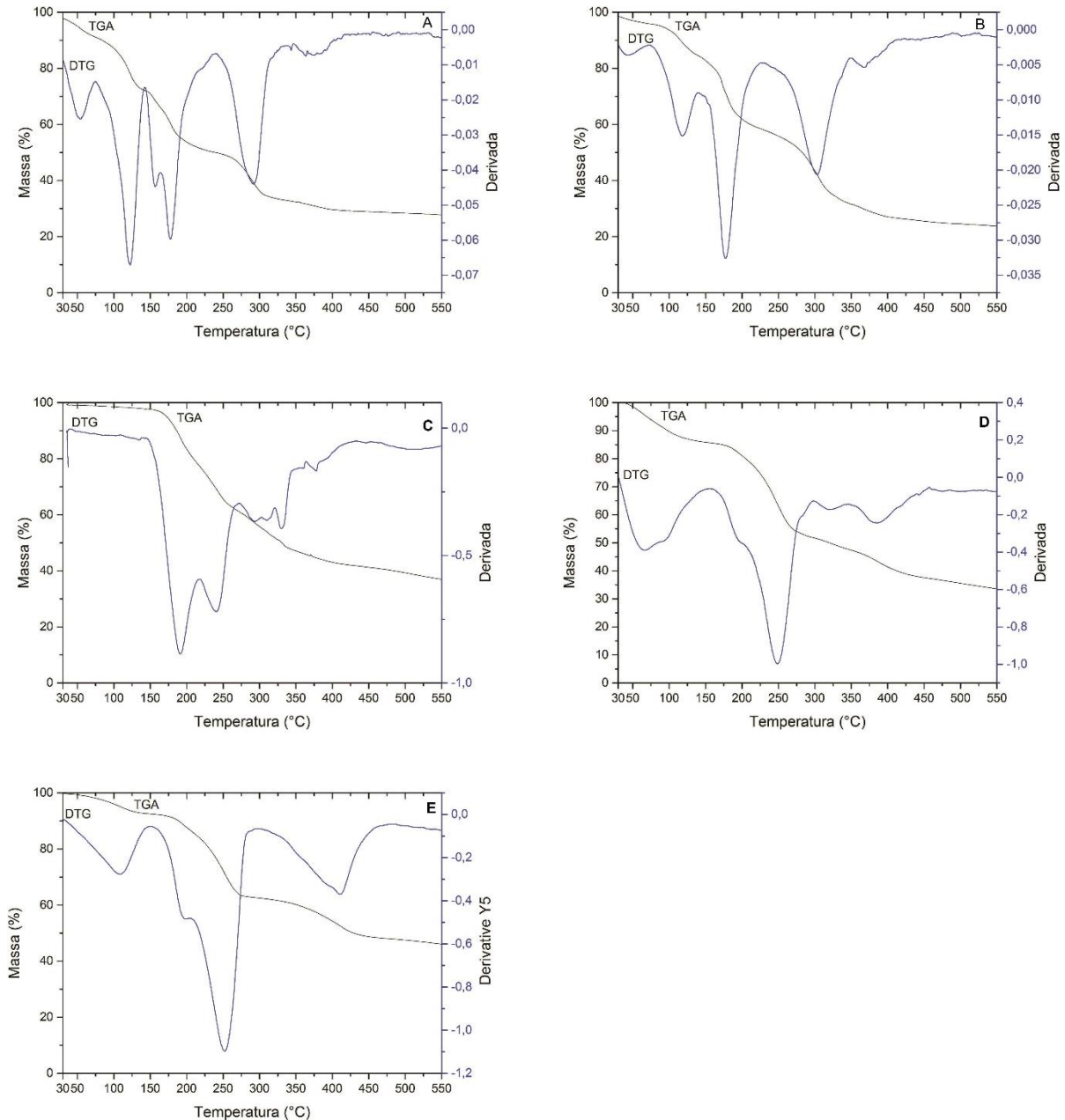
FIGURA 36 - TGA E DTG DO NITRATO DE AMÔNIO



A FIGURA 36 apresenta o perfil de degradação térmica do nitrato de amônio, observa-se o sal apresentou apenas uma perda de massa, onde é decomposto em

amônia, pela decomposição do amônio, e dióxido de nitrogênio, pela decomposição do nitrato.

FIGURA 37 - TGA E DTG DOS FERTILIZANTES ESCOLHIDOS



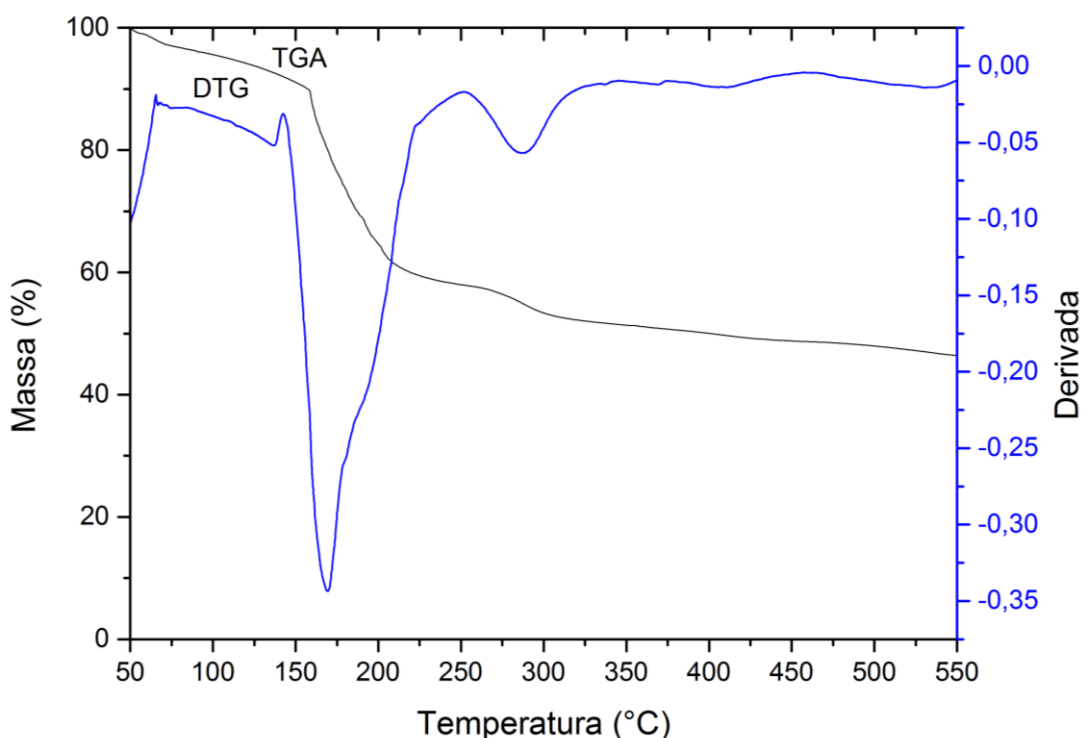
(A) SRF0; (B) SRF0C; (C) SRF1C; (D) SRF5C; (E) SRF10C.

A FIGURA 37A apresenta o resultado da análise termogravimétrica para a amostra SRF0, a qual não teve a incorporação de celulose e nem de sílica. Pode-se observar pelo DTG a presença de quatro picos de perda de massa. Os dois primeiros referem-se à perda da água, o primeiro a água adsorvida, e o segundo pico refere-se

a perda de água quimicamente ligada aos componentes da amostra. Esse comportamento também ocorreu para a amostra SRF0C (FIGURA 37B), as amostras SRF5C (FIGURA 37D) e SRF10C (FIGURA 37E) apresentaram apenas um pico de DTG para a perda de água presente em suas estruturas.

Os termogramas mostram que a temperatura de degradação do alginato diminui em todas as amostras, isso ocorre devido a ação dos íons cálcio, como mostrado na FIGURA 38, que apresenta o termograma para o alginato de cálcio, pode ser observado na FIGURA 37 que as amostras com a adição de sílica aumentam a estabilidade térmica do alginato em relação ao mostrado na FIGURA 38.

FIGURA 38 - TGA E DTG DO ALGINATO DE CÁLCIO



Observa-se que o pico de decomposição térmica para o nitrato de amônio, nas amostras SRF0 e SRF0C, ocorreu em uma temperatura maior do que é normalmente apresentada pelo composto, portanto a rede de alginato melhorou a estabilidade térmica do sal. O mesmo comportamento não é observado nas amostras que possuem sílica em sua estrutura, as quais apresentaram pico de DTG em torno de 250°C, portanto reduzindo a estabilidade térmica. Já a temperatura de degradação da

celulose aumentou em todas as amostras que a contém, principalmente nas que possuem maiores teores de sílica, como mostrado por Raabe *et al.* (2014), a adição de nanopartículas de sílica melhoram a estabilidade térmica da celulose.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados é possível afirmar que o teor de sílica na formulação do grânulo desempenhou um papel importante na encapsulação de nutrientes e também nos perfis de liberação. A técnica de DRX mostrou a presença de cloreto de amônio nas amostras, especialmente para as esferas com elevado teor de sílica. Aumentando o teor de sílica, o grânulo tornou-se mais poroso, e ao fazê-lo, mais cloreto foi encontrado nas camadas internas do grânulo. Os fertilizantes SRF0, SRF0C e SRF1C atingiram os requisitos de liberação lenta da norma DIN 13266 e apresentaram liberação de nitrogênio impulsionado pela difusão e relaxamento da matriz. O aumento da quantidade de sílica no grânulo acelera a liberação de nutrientes, mas uma pequena quantidade de gel faz com que o mecanismo de liberação se aproxima da ordem zero.

Os fertilizantes SRF0, SRF0C e SRF1C apresentaram perfil de liberação lenta em água, portanto possuem potencial para aplicação na agricultura, visando mitigar o impacto ambiental causado pela liberação descontrolada de fertilizantes comuns no solo, e ser melhor aproveitado pelas culturas vegetais.

## **7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- A) Realizar a liberação do nutriente em solo;
- B) Avaliar se existe correlação entre a liberação do nitrogênio e as necessidades nutricionais das principais culturas vegetais;
- C) Avaliar a interferência da substituição de parte do alginato de sódio por nanofibrilas de celulose.

## REFERÊNCIAS

AHLGREN, S. et al. Ammonium nitrate fertiliser production based on biomass – Environmental effects from a life cycle perspective. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8034-8041, 11// 2008. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408002630> >.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. ANDA. São Paulo, p.35. 1998

ALMEIDA, F. M. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. 2009. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa.

ANDRIOLO, J. L. et al. Curva crítica de diluição de nitrogênio da cultivar Asterix de batata. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 1179-1184, 2006. ISSN 0100-204X.

ARIZAGA, G. G. C.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Cu<sup>2+</sup> ions as a paramagnetic probe to study the surface chemical modification process of layered double hydroxides and hydroxide salts with nitrate and carboxylate anions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 320, n. 1, p. 238-244, 4/1/ 2008. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707017912> >.

ASCHERI, D. P. R.; MARQUEZ, M. O. M.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja: seleção de material de parede. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 23, p. 1-6, 2003. ISSN 0101-2061.

ASSOCIATION OF AMERICAN PLANT FOOD CONTROL OFFICIALS, A. **Official Publication N° 50**. West Lafayette: AAPFCO, Inc 1997.

BARBOTIN, J. N.; NAVASAUCEDO, J. E. **Polysaccharides structural and functional versatility**. New York: Marcel Dekker, 1996.

BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of Monoterpenes Encapsulated in Gum Arabic by Spray-Drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 780-785, 2001/02/01 2001. ISSN 0021-8561. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jf000436y> >.

BETTINI, R. et al. **Moving fronts and drug release from hydrophilic matrices**. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CONTROLLED RELEASE OF BIOACTIVE MATERIALS. Nice. 21: 19-20 p. 1994.

BOGNOLA, I. A.; STAPE, J. L.; MAGALHÃES, W. L. E. **Padrão de solubilização do fertilizante cloreto de potássio encapsulado em gel celulósico e polímero biodegradável pela embrapa**. 3º Encontro Brasileiro de Silvicultura: 3 p. 2014.



BRINDLEY, G. 1976. Penn State University

BROWN, M. E.; HINTERMANN, B.; HIGGINS, N. Markets, climate change, and food security in West Africa. **Environ. Sci. Technol.**, n. 43, 2009. ISSN 8016–8020.

BROYER, T. C. et al. Chlorine—A Micronutrient Element for Higher Plants. **Plant Physiology**, v. 29, n. 6, p. 526-532, 1954. Disponível em: < <http://www.plantphysiol.org/content/29/6/526.short> >.

CAICEDO, J. R. et al. Effect of total ammonia nitrogen concentration and pH on growth rates of duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). **Water Research**, v. 34, n. 15, p. 3829-3835, 10/15/ 2000. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400001287> >.

CAMO, S. A. S. **The Unscrambler X**. Oslo 2016.

CARNEIRO, M. E. **Obtenção de nanossílica de Equisetum arvenses L. e a sua utilização na modificação de lâminas de madeira de Schizolobium parahyba var. amazonicum (Huber ex Ducke) Barbeby**. Curitiba, p.137. 2012

CHIEN, S.; PROCHNOW, L.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Adv. Agron.**, n. 102, p. 267-322, 2009.

CHOUILLET, C. et al. Characterization of zinc hydroxynitrates by diffuse reflectance infrared spectroscopy—structural modifications during thermal treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 505-511, 2// 2004. ISSN 1386-1425. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142503002555> >.

CIFLORESTAS. Centro de Inteligência de florestas. Belo Horizonte 2017. Disponível em: < <http://www.ciflorestas.com.br> >.

CNE. **Slow-relrase fertilizers: determination of the release of nutrients: method for coated fertilizers.** EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION: Brussels. 13266: 9 p. 2011.

COSTA, P.; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, n. 2, p. 123-133, 5// 2001. ISSN 0928-0987. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928098701000951> >.

COULTATA, T. P. **Alimetos: Química de sus componentes**. Zaragoza: Editorial Acribia, S. A., 1984.

DA COSTA, J. A. A. **Competição entre GRamineas C3 e C4 nativas no rio grande do sul**. 2003. Tese de Doutorado (Doutor em Zootecnia). Faculdade de agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DA SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627.

DA SILVA, W. T. L. et al. Effect of processing on the properties of Poly(methyl metacrylate)/silica nanocomposites. 23rd Polymer Processing Society, 2007, Salvador. PPS.

DE FRANÇA, A. A. **Aproveitamento das cinzas de cascas de arroz como matéria-prima para o preparo de carvão ativado e de fertilizantes minerais de silício e potássio**. 2014. 132 Dissertação de Mestrado Departamento de química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: Uma visão Global Sintética**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2006.

EDGAR, K. J. et al. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, n. 26, p. 1605-1688, 2011. ISSN 0079-6700.

EMBRAPA ALGODÃO. **Adução Química da Mamoneira com Macro e Micronutrientes em Quixeramobim**. MAPA. Campina Grande: 23 p. 2005.

FAUTEUX, F. et al. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. **FEMS Microbiology Letters**, v. 249, p. 1-6, 2005.

FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. Zaragoza: Editorial Acribia, S A, 1993. 1095.

FINOTELLI, P. V. **Microencapsulação de Vitamina Antioxidante**. 2002. 59 Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FOGAÇA, M. A. D. F. et al. Curva crítica de diluição do nitrogênio para a cultura do melão. **Ciência Rural**, v. 38, p. 345-350, 2008. ISSN 0103-8478.

FOLEY, J. A. et al. Solutions for a cultivated planet. **Nature**, v. 478, n. 7369, p. 337-342, 10/20/print 2011. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature10452> >.

GIRACCA, E. M. N.; NUNES, J. L. S. **Fertilizantes Nitrogenados**. Agrolink 2013.

HÄNSCH, R.; MENDEL, R. R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). **Current Opinion in Plant Biology**, v. 12, n. 3, p. 259-266, 6// 2009. ISSN 1369-5266. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369526609000429> >.

HE, Y. et al. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p.

68-75, 6// 2015. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131715000514> >.

HEFFER, P. **Assessment of Fertilizer Use by Crop at the Global Level**. International Fertilizer Industry Association (IFA). Paris, p.10. 2013

HERINGER, F. **Visão Geral da Indústria de Fertilizantes**. Maringá, p.3. 2015

HIGUCHI, T. Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 52, n. 12, p. 1145-1149, 1963. ISSN 1520-6017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600521210> >.

HUA, S. et al. pH-sensitive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads prepared by combined Ca<sup>2+</sup> crosslinking and freeze-thawing cycles for controlled release of diclofenac sodium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 5, p. 517-523, 6/1/ 2010. ISSN 0141-8130. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813010000851> >.

IEG. Informa Economics IEG. São Paulo, 2016. Disponível em: < <http://informaecon-fnp.com> >. Acesso em: 31/01.

IFA. IFA Data. Paris, 2016.

ISLAM, M. S.; KARIM, M. R. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1–3, p. 135-140, 8/20/ 2010. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775710003353> >.

KEVADIYA, B. D. et al. Biopolymer–clay hydrogel composites as drug carrier: Host–guest intercalation and in vitro release study of lidocaine hydrochloride. **Applied Clay Science**, v. 52, n. 4, p. 364-367, 6// 2011. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171100127X> >.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71, n. 2, p. 95-122, 6// 2004. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479704000313> >.

KLOTH, B. **Aglukon Spezialdünger GmbH: Reply to the request on controlled-release fertilizers**. 1996

KONO, H.; FUJITA, S. Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2582-2588, 3/1/ 2012. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711010381> >.

KORSMEYER, R. W. et al. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25-35, 1983/05/01 1983. ISSN 0378-5173. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378517383900649> >.

KUILA, S. B.; RAY, S. K. Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 1154-1165, 1/30/ 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713009879> >.

LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013. Disponível em: < <http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/leitura.asp?Article=04&Number=98> >.

LI, W. et al. Poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/layered silicate based nanofibrous mats for bacterial inhibition. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 2232-2238, 2/15/ 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712012234> >.

LI, X. et al. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 564-572, 3// 2016. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187610701500454X> >.

LIEW, C. V. et al. Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 309, p. 25-37, 2006.

LIU, J. et al. Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 32-39, 9// 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413008687> >.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: Aspectos agronômicos**. 3. São Paulo: ANDA, 2000.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, p. 143-154, 2005. ISSN 1516-9332.

LUPOI, J. S. et al. Assessment of Lignocellulosic Biomass Using Analytical Spectroscopy: an Evolution to High-Throughput Techniques. **BioEnergy Research**, v. 7, n. 1, p. 1-23, 2014// 2014. ISSN 1939-1242. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-013-9352-1> >.

MAGALHÃES, D. F. **Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Monitorização de Processos Farmacêuticos**. 2014. Dissertação de mestrado Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa.

MAPA. **Manual de métodos oficiais para fertilizantes e corretivos**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasília: 150 p. 2013.

\_\_\_\_\_. **Manual de Métodos Analíticos Oficiais para fertilizante e corretivos**. ABASTECIMENTO, M. D. A. P. E. Brasília: MAPA/SDA/CGAL: 227 p. 2014.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic Press, 1986.

MATTOS, B. D.; ROJAS, O. J.; MAGALHÃES, W. L. E. Biogenic SiO<sub>2</sub> in colloidal dispersions via ball milling and ultrasonication. **Powder Technology**, v. 301, p. 58-64, 11// 2016. ISSN 0032-5910. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591016302996> >.

MATYCHENKOV, V. V.; PINSKY, D. L.; BOCHARNIKOVA, Y. A. Influence of mechanical compaction of soils on the state and form of available silicon. **Eurasian Soil Science**, v. 27, n. 12, p. 58-67, 1995.

MAXMEN, A. A crop pests: Under attack. **Nature**, v. 501, n. 7468, p. S15-S17, 2013. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/501S15a> >.

MICHIELIN, E. M. Z. et al., XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2002, Porto Alegre. SBCTA.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared and Characteristic Frequencies of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, n. 8, p. 1253-1295, 1952.

NARDO, A. E. et al. **Avaliação de métodos para determinação de nitrogênio em amostras de grãos de soja**. VII Jornada Acadêmica da Embrapa Soja. Londrina: Embrapa Soja 2012.

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, 3/10/ 2016. ISSN 0168-3659. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365916300256> >.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26-40, 1999/11/15 1999. ISSN 0022-4596. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459699983305> >.

NI, B.; LIU, M.; LÜ, S. Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n.

3, p. 892-898, 12/15/ 2009. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470900597X> >.

NI, B. et al. Environmentally Friendly Slow-Release Nitrogen Fertilizer. **J. Agric. Food Chem.**, n. 59, p. 10169-10175, 2011. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf202131z> >.

ORFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, 2// 1999. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236198001562> >.

ORIOLO JR, V. **Adubação nitrogenada e curva crítica de diluição de nitrogênio para a cultura do milho**. 2013. Tese de doutorado Campus jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 169-172, 1989/12/22 1989. ISSN 0378-5173. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378517389903062> >.

PEREIRA, C. M. **A Espectroscopia NIR no Controlo de Qualidade de Solventes Industriais**. 2011. Dissertação de Mestrado Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa.

PIERUCCI, A. P. T. R. **Microencapsulamento de vitaminas antioxidantes para fortificação de um suplemento energético para atletas**. 2005. 123 Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

POLAKOVIČ, M. et al. Lidocaine loaded biodegradable nanospheres: II. Modelling of drug release. **Journal of Controlled Release**, v. 60, n. 2–3, p. 169-177, 8/5/ 1999. ISSN 0168-3659. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365999000127> >.

PONCELET, D.; DULIEU, C.; JACQUOT, M. **Immobilized cells**. New york: 2000.

QIAO, D. et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 146-154, 8/20/ 2016. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171630371X> >.

RAABE, J. et al. Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles on cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 424-431, 12/19/ 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171400811X> >.



RAFI, M. M.; EPSTEIN, E.; FALK, R. H. Silicon deprivation causes physical abnormalities in wheat **Journal of Plant Physiology**, v. 151, p. 497-501, 1997.

RASHIDZADEH, A.; OLAD, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 269-278, 12/19/ 2014. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714007772> >.

RICHMOND, K. E.; SUSSMAN, M. R. Got Silicon? The non-essential, beneficial plant nutrient. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 6, p. 268-272, 2003.

SANTACRUZ, I. et al. Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 4, p. 671-682, 3/25/ 2002. ISSN 0025-5408. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540802006864> >.

SANTAGAPITA, P. R.; MAZZOBRE, M. F.; BUERA, M. D. P. Invertase stability in alginate beads: Effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 321-330, 7// 2012. ISSN 0963-9969. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096399691100490X> >.

SAPEI, L. et al. Structural and analytical studies of silica accumulations in Equisetum hyemale. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n. 389, p. 1249-1257, 2007.

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, p. 726-737, 2003. ISSN 0100-4042.

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near Infrared Spectroscopy for Cost Effective Screening of Foliar Oil Characteristics in a Melaleuca cajuputi Breeding Population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, 2003/04/01 2003. ISSN 0021-8561. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jf020981u> >.

SCHOEBITZ, M.; LÓPEZ, M. D.; ROLDÁN, A. Bioencapsulation of microbial inoculants for better soil-plant fertilization. A review. **Agronomy Sustain. Dev.**, n. 33, p. 751-765, 2013.

SEBRAE. **Como elaborar um plano de negócios**. Brasília: SEBRAE, 2013.

SHAVIV, A. **Improvement of fertilizer efficiency – Product Processing, Positioning and Application Methods**. International Fertilizer Society. York, p.23. 2001

\_\_\_\_\_. **Controlled Release Fertilizers**. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt, 2005, International Fertilizer Industry Association. Paris. p.37.

SILVA JR, C. D.; SASSON, S. **Biologia**. São Paulo: Saraiva, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SPRANA. **Urea ammonium nitrate in-line process analyser**. Sprana LTD. Lithuania, p.5. 2015

SUNDARRANJAN, P. et al. One por Synthesis and Characterization of Alginate Stabilized Semiconductor Nanoparticles. **Bull Korean Chemistry Soc.**, v. 33, n. 10, p. 3218-3224, 2012.

SWANSON, H. E. et al. **Standard X-ray Diffraction Powder Patterns**. STANDARDS, N. B. O. Washington D.C 1957.

SWANTOMO, D. et al. Effect of silica fillers on characterization of cellulose-acrylamide hydrogels matrices as controlled release agents for urea fertilizers. **Indonesia Journal of Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 116-121, 2014.

TIMELL, T. E. Studies on Some Ancient Plants. **Svensk Papperstidning**, v. 67, n. 9, p. 356-363, 1964.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation. **Desalination**, v. 163, n. 1, p. 247-252, 2004/03/10 2004. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916404901968> >.

\_\_\_\_\_. The Second Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA 2005) Encapsulation of mineral fertilizer by polysulfone using a spraying method. **Desalination**, v. 198, n. 1, p. 346-352, 2006/10/30 2006. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406011416> >.

TRENKEL, M. E. **Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010.

VEIGA, R. S. et al. Implantação dos 5Ss e proposição de um SG para uma indústria de erva-mate. **Revista ADMpg Gestão estratégica**, v. 6, n. 1, p. 71-78, 2013.

WANG, J.; ZHOU, X.; XIAO, H. Structure and properties of cellulose/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by SIPN strategy. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 749-754, 5/15/ 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713000520> >.

WANG, Y. et al. A critical nitrogen dilution curve for japonica rice based on canopy images. **Field Crops Research**, v. 198, p. 93-100, 11// 2016. ISSN 0378-4290. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378429016303045> >.



WHITE, P. J. Calcium channels in the plasma membrane of roots cells. **Annals of Botany**, v. 81, p. 173-183, 1998.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Chloride in Soils and its Uptake and Movement within the Plant: A Review. **Annals of Botany**, v. 88, n. 6, p. 967-988, 2001/12/01 2001. ISSN 0305-7364. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305736401915409>>.

WYCOFF, A. 72. **Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.**, p. 320, 1930.

X'PERT HIGHSCORE PLUS. **X'Pert HighScore Plus**. PANALYTICAL. Almelo 2004.

XIAOYU, N. et al. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 3, p. 274-282, 7// 2013. ISSN 1537-5110. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511013000639>>.

XIE, L. H. et al. New environment-friendly use of wheat straw in slow-release fertilizer formulations with the function of superabsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 3855-3862, 2012.

YAO, X. et al. Using leaf dry matter to quantify the critical nitrogen dilution curve for winter wheat cultivated in eastern China. **Field Crops Research**, v. 159, p. 33-42, 3/15/ 2014. ISSN 0378-4290. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378429013004115>>.

YILDIZ, S.; GÜMÜŞKAYA, E. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. **Building and Environment**, v. 42, n. 1, p. 62-67, 1// 2007. ISSN 0360-1323. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132305002817>>.

YUAN, W.; ZHANG, G. Mechanochemical formation of K-Si-Ca-O compound as a slow-release fertilizer. **Powder Technology**, n. 72, p. 22-26, 2014.

## ANEXO A: PROPOSTA PARA PLANO DE NEGÓCIOS

Neste anexo serão respondidas as questões necessárias para a elaboração de um plano de negócios, essas questões fazem parte da ferramenta 5W2H. A ferramenta 5W2H é utilizada para a elaboração de planos de ação que, por sua simplicidade, objetividade e orientação à ação, tem sido muito utilizada em gestão de projetos, análise de negócios e elaboração de planos de negócios (Veiga *et al.*, 2013).

Segundo Sebrae (2013) a técnica 5W2H é uma ferramenta simples, porém poderosa, para auxiliar na análise e no conhecimento de determinado processo, problema ou ação a serem efetivadas. O método é constituído de sete perguntas, utilizadas para implementar soluções:

- *What*: O que? Que ação será executada?

Implementação da produção de fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, utilizando como precursor o sal nitrato de amônio, e uma a matriz do grânulo composta por alginato de sódio, nanopartículas de sílica biogênica e nanofibrilas de celulose.

- *Who*: Quem? Quem irá executar/participar da ação?

A inclusão desse novo produto pode ser realizada por uma indústria de fertilizantes nitrogenados, afim de dispor de um produto com liberação dos nutrientes mais lentas em relação aos convencionais.

- *Where*: Onde? Onde será executada a ação?

A indústria deverá estar localizada num local que tenha fácil acesso às matérias-primas e aos compradores, para que não ocorram gastos desnecessários com transporte.

- *When*: Quando? Quando a ação será executada?

Não se aplica.

- *Why*: Por que? Por que a ação será executada?

Para suprir a crescente demanda de fertilizante pelo setor agrícola, diminuindo os impactos ambientais causados pelos fertilizantes comuns, ao quais dissolvem-se no solo muito mais rápido do que as plantas podem absorvê-los, e por consequência causam a perda de fertilizantes e contaminação da bacia circundante. Por isso, é de suma importância o desenvolvimento de sistemas que aumentem a produção e reduzam os problemas ambientais

- *How*: Como? Como será executada essa ação?

Definindo e instalando o maquinário necessário para a produção do novo produto.

- *How much*: Quanto custa? Quanto custará para executar a ação?

Neste tópico serão mostrados apenas os custos dos insumos para a produção do fertilizante. Contudo, além dos custos com matéria-prima, existe todos os custos com maquinário, manutenção e pessoal.

Sendo que para a produção de 1 tonelada do fertilizante SRF0C, são necessárias, conforme item 4.3, aproximadamente: 80 kg de nanocelulose, 160 kg de alginato de sódio e 760 kg de nitrato de amônio. Considerando que o nitrato de amônio apresenta um custo de R\$ 1000,00/ton (leg, 2016), o alginato de sódio R\$ 3500,00/ton e a nanocelulose R\$ 3000,00 por tonelada (Ciflorestas, 2017), tem-se que para produzir uma tonelada do fertilizantes de liberação lenta SRF0C, são necessários em torno de R\$ 1560,00 de matéria prima.

Considerando que quando são utilizados fertilizantes nitrogenados comuns, as perdas de nitrogênio variam entre 30 e 80% do total aplicado (Lopes e Guilherme, 2000). Portanto, realizando uma análise superficial, existe potencial para a substituição do fertilizante comum pelo fertilizante de liberação lenta, pelo fato de que as perdas de nutriente com o uso de fertilizante de liberação lenta devem ser bem menores do que as dos fertilizantes comuns.