



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
PRODUÇÃO VEGETAL E BIOPROCESSOS ASSOCIADOS**

**POTENCIAL DE USO DE PARTÍCULAS BIODEGRADÁVEIS DE
PECTINA, QUITOSANA E VINHAÇA COMO FERTILIZANTE
AGRÍCOLA**

BIANCA CARREIRO CERRI

ARARAS

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
PRODUÇÃO VEGETAL E BIOPROCESSOS ASSOCIADOS**

**POTENCIAL DE USO DE PARTÍCULAS BIODEGRADÁVEIS DE
PECTINA, QUITOSANA E VINHAÇA COMO FERTILIZANTE
AGRÍCOLA**

BIANCA CARREIRO CERRI

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. MARIANA ALTENHOFEN DA SILVA

COORIENTADOR: Prof. Dr. MARCIO ROBERTO SOARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e Bioprocessos Associados como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM PRODUÇÃO VEGETAL E BIOPROCESSOS ASSOCIADOS.

ARARAS

2019

Carreiro Cerri, Bianca

Potencial de uso de partículas biodegradáveis de pectina, quitosana e vinhaça como fertilizante agrícola / Bianca Carreiro Cerri. -- 2019.
98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, Araras

Orientador: Profa. Dra. Mariana Altenhofen da Silva

Banca examinadora: Prof. Dr. Marcio Roberto Soares, Prof. Dr. Victor Augusto Forti, Profa. Dra. Anna Cecilia Venturini

Bibliografia

1. Subprodutos agroindustriais. 2. Biopolímeros. 3. Fertilizantes de liberação lenta. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Helena Sachi do Amaral – CRB/8 7083



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e Bioprocessos Associados

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Bianca Carreiro Cerri, realizada em 27/05/2019:

Mariana A. do Silva

Profa. Dra. Mariana Altenhofen da Silva
UFSCar

Marcio Roberto Soares

Prof. Dr. Marcio Roberto Soares
UFSCar

Victor Augusto Forti

Prof. Dr. Victor Augusto Forti
UFSCar

Anna Cecilia Venturini

Profa. Dra. Anna Cecilia Venturini
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação contei com o apoio de muitas pessoas, direta ou indiretamente. Gostaria de expressar aqui o meu agradecimento:

- Primeiramente a Deus por me guiar e me dar tranquilidade para seguir com meus objetivos;
- A minha orientadora Prof.^a Dra. Mariana Altenhofen da Silva, por quem tenho profunda admiração, pela orientação prestada, pelo incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Agradeço a sua paciência e seus valorosos ensinamentos.
- Ao meu coorientador Prof. Dr. Márcio Roberto Soares, por quem tenho grande admiração, pelo incentivo, disponibilidade, ensinamentos, pelo seu apoio na elaboração deste trabalho e por permitir a utilização do Laboratório de Ecotoxicologia e Química Ambiental (LEQA).
- A minha família pela compreensão, carinho, paciência, amor e principalmente pelo apoio na realização de meus estudos.
- Ao meu amigo e companheiro Rodrigo pela paciência, compreensão e amor nos momentos de dificuldade.
- Ao Prof Dr. Reinaldo Gaspar Bastos e ao Msc. Luiz Felipe Arjonilla por me auxiliarem e permitir o uso dos equipamentos do Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC).
- A Prof^a Dra. Maria Teresa Mendes Ribeiro Borges e a MSc. Silvia Raquel Bettani por me auxiliarem e permitir o uso dos equipamentos do Laboratório de Análise e Simulação Tecnológica (LAST).
- Ao João Luiz Consonni pelo auxílio nas análises química das partículas.
- A minha amiga Letícia pela amizade, conversas, risadas e pelo apoio.
- Aos técnicos Silvia, Antonio e Céli pela ajuda, pelas conversas e risadas durante esses anos de trabalho e estudos.
- Aos alunos do grupo de pesquisa: Gabriel, Nathalia, Laize, Ingrid, Glória, Bianca, Lucas, Lucas pela ajuda e convivência.
- Aos professores e funcionários da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Araras.
- Aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro do projeto (PROCESSO: 431509/2016-6 CNPQ).
- O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
3.1 Nutrientes vegetais e fertilizantes.....	6
3.2 Vinhaça.....	8
3.3 Sistemas de liberação lenta/controlada.....	10
3.4 Polímeros biodegradáveis.....	11
3.4.1 Pectina.....	11
3.4.2 Quitosana.....	14
3.5 Biodegradação no solo.....	17
3.6 Cinética de liberação.....	19
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
4.1 Biopolímeros e reagentes.....	21
4.2 Vinhaça.....	22
4.3 Processo de obtenção das partículas.....	22
4.4 Caracterização das partículas.....	24
4.4.1 Características físicas.....	24
4.4.1.1 Aspecto visual e morfologia.....	24
4.4.1.2 Especificação granulométrica.....	25
4.4.1.3 Densidade volumétrica ou densidade a granel solta.....	26
4.4.1.4 Resistência à compressão.....	27
4.4.1.5 Ângulo de repouso estático (α_e).....	27
4.4.2 Características químicas.....	27
4.4.2.1 Teores de carbono, macro e micronutrientes.....	27
4.4.2.1.1 Classificação das partículas de acordo com as garantias mínimas de nutrientes.....	28
4.4.2.2 Estrutura química.....	28
4.4.3 Características físico-químicas.....	28
4.4.3.1 Determinação do pH em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	28

4.4.3.2	Conteúdo de umidade	29
4.4.3.3	Massa solubilizável em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	29
4.4.3.4	Grau de intumescimento em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	30
4.4.3.5	Estabilidade térmica	30
4.4.3.6	Cristalinidade.....	30
4.5	Teste de biodegradação em solo	31
4.5.1	Biodegradação por respirometria	31
4.5.2	Biodegradação por perda de massa	32
4.6	Cinética de liberação de carbono (C), nitrogênio N, fósforo (P) e potássio (K).....	34
4.7	Retenção de umidade no solo.....	34
4.8	Forma de análise dos resultados	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização da vinhaça.....	36
5.2	Caracterização das partículas.....	37
5.2.1	Características físicas	37
5.2.1.1	Aspecto visual e morfologia.....	37
5.2.1.2	Especificação granulométrica.....	42
5.2.1.3	Densidade volumétrica ou densidade a granel solta.....	45
5.2.1.4	Resistência a compressão.....	46
5.2.1.5	Ângulo de repouso estático (α_e)	47
5.2.2	Características químicas.....	48
5.2.2.1	Teores de carbono, macro e micronutrientes.....	48
5.2.2.2	Estrutura química	50
5.2.3	Características físico-químicas	53
5.2.3.1	pH em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	53
5.2.3.2	Conteúdo de umidade	54
5.2.3.3	Massa solubilizável em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	55
5.2.3.4	Grau de Intumescimento em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L ⁻¹	56
5.2.3.5	Estabilidade térmica	63
5.2.3.6	Cristalinidade.....	65
5.3	Teste de biodegradação em solo	68
5.3.1	Biodegradação por respirometria.....	68
5.3.2	Biodegradação por perda de massa.....	72
5.4	Cinética de liberação de carbono, nitrogênio, fósforo e potássio.....	74
5.5	Retenção de umidade no solo.....	80
5.6	Apreciação das partículas de bioplímeros e vinhaça conforme a legislação brasileira (IN nº 25/2009).....	83

6.CONCLUSÕES.....	85
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8. LITERATURA CITADA	88

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Tabela 1. Características granulométricas de diferentes tipos de fertilizantes minerais e organominerais sólidos e respectivas garantias físicas.....	26
Tabela 2. Caracterização físico-química de vinhaça coletada em unidade sucroalcooleira da região de Araras/SP e utilizada na elaboração de partículas com biopolímeros.	37
Tabela 3. Diâmetro médio das partículas de pectina e de quitosana determinado pelo software Image J®.	42
Tabela 4. Percentual de material passante e retido em peneiras de diferentes aberturas de malha.....	44
Tabela 5. Densidade a granel solta das partículas de pectina e quitosana e de fertilizantes comerciais.	45
Tabela 6. Resistência à compressão das partículas secas e úmidas em água e em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹	46
Tabela 7. Ângulo de repouso estático (α_e) das partículas de pectina e quitosana e de fertilizantes comerciais.....	48
Tabela 8. Teores de carbono e de macronutrientes primários nas partículas de pectina e de quitosana.	49
Tabela 9. Teores de macronutrientes secundários nas partículas de pectina e de quitosana.	50
Tabela 10. Teores de micronutrientes nas partículas de pectina e de quitosana.	50
Tabela 11. Valores de pH das partículas de pectina e de quitosana medidos em água e em solução de CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹	54
Tabela 12. Conteúdo de umidade (ω) das partículas de pectina e de quitosana.....	55
Tabela 13. Massa das partículas de pectina e de quitosana solubilizável em água e em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹	55
Tabela 14. Caracterização físico-química do Latossolo Vermelho distrófico (LVd) utilizado no ensaio de biodegradação.....	68
Tabela 15. Percentual de mineralização das partículas e vinhaça em diferentes tempos de ensaio.....	71
Tabela 16. Valores de teor de carbono e nitrogênio e relação C/N das partículas e vinhaça.	72
Tabela 17. Constante difusional (k), coeficiente difusional (n) e coeficiente de determinação (R^2) da liberação de carbono, nitrogênio e potássio, em água e em CaCl_2 , a partir das partículas de pectina e vinhaça (Pec_V).....	78

Tabela 18. Constante difusional (k), coeficiente difusional (n) e coeficiente de determinação (R ²) da liberação de carbono, fósforo, nitrogênio e potássio, em água e em CaCl ₂ , a partir das partículas de quitosana e vinhaça (Quit_V).....	79
Tabela 19. Liberação de carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) em água e em solução de CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ após 24 h.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrutura da pectina de alto teor de metoxilação (ATM) (a) e pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) (b) (Tharanathan, 2003)	13
Figura 2. Mecanismo de gelificação da Pectina ATM, adaptado de Flutto (2003).	14
Figura 3. Esquema representativo do modelo caixa de ovos (BRACCINI, PEREZ; 2001)...	14
Figura 4. Estrutura da quitina (a) e de quitosana (b), adaptado de Shukla et al. (2013).	15
Figura 5. Estrutura da quitosana reticulada com TPP, adaptado de Kaspar, Jakubec e Stepánek (2013).	16
Figura 6. Fluxograma do processo de obtenção de partículas de pectina e quitosana com vinhaça.	23
Figura 7. Esquema experimental do processo de obtenção das partículas.	24
Figura 8. Interface do software Image J® usada no tratamento de imagens das partículas.	25
Figura 9. (A) Esquema experimental utilizado para determinação da biodegradação das partículas no solo por respirometria; (B) Frascos para incubação das amostras.....	32
Figura 10. Amostras + saquinho utilizado na biodegradação por perda de massa: Pectina e vinhaça - Pec_V (A), Pectina e água - Pec_C (B), Quitosana e Vinhaça - Quit_V (C) e Quitosana e água - Quit_C (D).	33
Figura 11. Aspecto visual das partículas: Pectina e vinhaça - Pec_V (A), Pectina e água - Pec_C (B), Quitosana e Vinhaça - Quit_V (C) e Quitosana e água - Quit_C (D).....	38
Figura 12. Micrografias das partículas de Pec_V (íntegra A e B e em corte C e D) e Pec_C (íntegra E e F e em corte G e H); aumentos de 50X (A, C, E e G) e de 200X (B, D, F e H).	39
Figura 13. Micrografias das partículas Quit_V (inteira A e B, e em corte C e D) e Quit_C (inteira E e F, e em corte G e H); aumentos de 50X (A, C, E e G) e de 200X (B, D, F e H).	41
Figura 14. Retenção de partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) em conjunto de peneiras de com abertura de malha (mm) decrescente.....	43
Figura 15. Retenção de partículas de quitosana-vinhaça (Quit_V) em conjunto de peneiras de com abertura de malha (mm) decrescente.....	43
Figura 16. Espectro de FTIR das partículas (A) de pectina controle (Pec_C) e (B) de pectina e vinhaça (Pec_V).	52
Figura 17. Espectro de FTIR das partículas (A) de quitosana controle (Quit_C) e (B) de quitosana e vinhaça (Quit_V).....	53
Figura 18. Grau de intumescimento (GI) das partículas de pectina e de quitosana em água; no detalhe, GI ao longo do período completo de avaliação.....	57

Figura 19. Grau de intumescimento (GI) das partículas de pectina e de quitosana em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; no detalhe, GI ao longo do período completo de avaliação.	57
Figura 20. Aumento relativo de diâmetro das partículas (D_t/D_i) de pectina e de quitosana durante a imersão em água; no detalhe, variação da relação D_t/D_i ao longo do período completo de avaliação.	60
Figura 21. Aumento relativo de diâmetro das partículas (D_t/D_i) de pectina e de quitosana durante a imersão em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; no detalhe, variação da relação D_t/D_i ao longo do período completo de avaliação.	60
Figura 22. Aspecto visual das partículas de pectina (Pec_V e Pec_C) e de quitosana (Quit_V e Quit_C) durante os ensaios de intumescimento em água.	61
Figura 23. Aspecto visual das partículas de pectina (Pec_V e Pec_C) e de quitosana (Quit_V e Quit_C) durante os ensaios de intumescimento em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	62
Figura 24. Curvas de (a) perda de massa relativa (TGA) e (b) da derivada primeira da perda de massa (DTG) para pectina pó e para partículas pectina controle (Pec_C) e pectina vinhaça (Pec_V).....	64
Figura 25. Curvas de a) perda de massa relativa (TGA) e da (b) derivada primeira da perda de massa (DTG) para quitosana pó e para as partículas quitosana controle (Quit_C) e quitosana vinhaça (Quit_V).....	65
Figura 26. Padrões de DRX das amostras de pectina pó (A) e de partículas de pectina controle (B - Pec_C) e de pectina com vinhaça (C - Pec_V).	66
Figura 27. Padrões de DRX das amostras de quitosana pó (A) e de partículas de quitosana controle (B - Quit_C) e de quitosana com vinhaça (C - Quit_V).	67
Figura 28. Perfil de liberação de CO_2 das partículas Pec_V, Pec_C, Quit_V e Quit_C e vinhaça líquida, durante o ensaio de biodegradação em solo por respirometria.	69
Figura 29. Grau de mineralização das partículas Pec_V, Pec_C, Quit_V e Quit_C e vinhaça líquida.	71
Figura 30. Percentual de perda de massa das partículas Quit_V e Quit_C	73
Figura 31. Partículas de Pec_V (A), Pec_C (B), Quit_V (C) Quit_C (D) após remoção do solo (5 dias de ensaio).	74
Figura 32. Evolução da liberação de Carbono (a), Fósforo (b), Nitrogênio (c) e Potássio (d) das partículas Pec_V e Quit_V, em água e em solução CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	77
Figura 33. Razão de evaporação de água em Latossolo Vermelho distrófico (textura argilosa) com partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) e quitosana-vinhaça (Quit_V), em diferentes condições de umidade do solo.....	81
Figura 34. Razão de evaporação de água em solo arenoso para os tratamentos pectina vinhaça (Pec_V), quitosana vinhaça (Quit_V) e controle.	82

POTENCIAL DE USO DE PARTÍCULAS BIODEGRADÁVEIS DE PECTINA, QUITOSANA E VINHAÇA COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA

Autor: BIANCA CARREIRO CERRI

Orientador: Prof^a. Dra. MARIANA ALTENHOFEN DA SILVA

Coorientador: Prof. Dr. MARCIO ROBERTO SOARES

RESUMO

Tecnologias capazes de retardar e/ou controlar a liberação de nutrientes a partir de fertilizantes vem sendo estudados visando a melhoria de sistemas agrícolas com aumento da eficiência e mínimo impacto ambiental. Neste contexto, polímeros biodegradáveis extraídos de fontes renováveis, como a pectina e a quitosana, vem se destacando como matrizes, alternativas aos polímeros sintéticos tradicionais, para a construção de sistemas de liberação lenta/controlada com foco na agricultura. Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa têm focado no desenvolvimento de partículas de pectina e de quitosana utilizando a vinhaça (principal efluente do setor sucroenergético) como solvente, com resultados promissores em relação as propriedades funcionais e químicas para aplicação como fertilizante. A proposta da presente pesquisa foi verificar o potencial de uso de partículas elaboradas a partir desses subprodutos agroindustriais como fertilizante agrícola para aplicação via solo. Foram obtidas partículas de pectina (Pec_V) e de quitosana (Quit_V) com vinhaça através do gotejamento em solução reticuladora. Para fins de comparação foram obtidas partículas controle utilizando-se água como solvente. Foram avaliadas as propriedades físicas, químicas e físico-químicas das partículas, bem como a biodegradação, cinética de liberação de nutrientes e retenção de água no solo. A adição da vinhaça, conferiu maior estabilidade ao gel de pectina, comparado à formulação com água, tendo impacto positivo nas propriedades das partículas. As partículas apresentaram formato esférico e especificação granulométrica de material farelado grosso. As partículas Pec_V apresentaram maior solubilidade e maior grau de intumescimento, enquanto que as partículas Quit_V apresentaram maior resistência à compressão. As partículas Pec_V e Quit_V tiveram uma porcentagem de biodegradação de 65,1% e 68,0%, respectivamente, após 113 dias de contato com solo. As taxas de evaporação de água foram mais baixas em solo arenoso contendo as partículas Pec_V e Quit_V comparado ao controle (solo sem partículas), indicando boas perspectivas para uso em condições de seca. As partículas Pec_V poderão ser classificadas como fertilizante orgânico misto Classe A após o ajuste do valor de pH para 6,0. As partículas Quit_V foram classificadas como fertilizante organomineral Classe A, adicionado de Ca, S, Cu, Fe, Mn e Zn. As partículas avaliadas apresentam potencial para serem aplicadas como fertilizante na agricultura, possibilitando a reciclagem de nutrientes da vinhaça para o solo e, sobretudo, representam uma alternativa inovadora para o aproveitamento deste expressivo efluente da indústria sucroalcooleira.

PALAVRAS-CHAVE

Subprodutos agroindustriais, biopolímeros, fertilizantes de liberação lenta.

POTENTIAL FOR THE USE OF BIODEGRADABLE PARTICLES OF PECTIN, CHITOSAN AND VINASSE AS AGRICULTURAL FERTILIZER

Autor: BIANCA CARREIRO CERRI

Orientador: Prof^a. Dra. MARIANA ALTENHOFEN DA SILVA

Coorientador: Prof. Dr. MARCIO ROBERTO SOARES

ABSTRACT

Technologies able to control or hinder the release of nutrients from fertilizers have been studied in order to improve agricultural systems with minimum environmental impact. In this context, biodegradable polymers extracted from renewable sources, such as pectin and chitosan, have been considered as alternative polymeric matrices for the development of slow/controlled release systems with a focus on agriculture. Previous studies of our research group have focused on the development of pectin and chitosan particles using vinasse (the main wastewater from the ethanol production) as solvent, showing promising results regarding functional and chemical properties for fertilizer application. This work evaluated the potential use of particles based on these agroindustrial by-products as alternative fertilizers for soil applications. Pectin (Pec_V) and chitosan (Quit_V) particles with vinasse were obtained by dripping the biopolymeric solutions in crosslinker solutions. Particles with water as solvent were produced as control. Physical, chemical and physico-chemical properties of the particles, as well as, the biodegradation in soil, the release of nutrients in water and water retention behavior (in clay and sandy soil) were evaluated. The addition of vinasse conferred greater stability to the pectin gel compared to the formulation with water, showing a positive impact on particles properties. Particles had spherical shape, and granulometric specification of coarse grained. Compared to Quit_V, Pec_V were more soluble, showed higher swelling degree and lower compression force. Pec_V and Quit_V exhibit biodegradation degree of 65.1% and 68.0%, respectively, after 113 days of contact with soil. Water evaporation rates were lower for sandy soil containing Quit_V and Pec_V, compared to control soil (without particles), indicating good perspectives for the use of particles in drought-prone regions. According to the Brazilian legislation, Pec_V can be classified as mixed organic fertilizer class A after pH adjustment to 6.0. Quit_V were classified as organomineral fertilizer class A, added with Ca, S, Cu, Fe, Mn and Zn. Particles with vinasse showed potential to be applied as fertilizer in agriculture, allowing the recycling of nutrients from vinasse to the soil and, above all, represent a novel alternative for the use of this expressive wastewater from the sugar and alcohol industry.

KEYWORDS

Agroindustrial byproducts, biopolymers, slow release fertilizer

1. INTRODUÇÃO

A expansão da demanda mundial por água, alimentos e energia vem direcionando esforços mundialmente de forma a estabelecer uma relação mais equilibrada entre população, ambiente e os componentes de produção de alimentos e energia. Agricultura e alimentação estão no centro dessa discussão (EMBRAPA, 2018). Além da demanda crescente por alimentos, a disponibilidade de água, fontes alternativas de energia, impactos ambientais e o uso do solo continuarão a desafiar pesquisadores e produtores no futuro. Assim, tecnologias inovadoras que ajudem a lidar com estas questões tornam-se necessárias.

Ao enfrentar o desafio de ampliar a produção, a agricultura tem encontrado obstáculos que diminuem o potencial produtivo das culturas, como a incidência de plantas daninhas, pragas e doenças, os diversos estresses abióticos (hídrico, nutricional, salino), a eficiência das fontes de nutrientes vegetais e a degradação do

solo (DUHAN et al., 2017; KASHYAP ; XIANG; HEIDEN, 2015). Assim, observa-se uma crescente busca por alternativas que visam aumentar a produção e a otimização dos insumos agrícolas, incluindo o uso criterioso de pesticidas e de fertilizantes e o desenvolvimento de métodos de recuperação da qualidade do solo (GHORMADE; DESHPANDE; PAKNIKAR, 2011).

Uma estratégia viável e promissora na otimização dos insumos agrícolas é a utilização de sistemas de liberação lenta e/ou controlada das substâncias de interesse, tais como os nutrientes dos fertilizantes ou os princípios ativos de defensivos (herbicidas, inseticidas, fungicidas). O uso da tecnologia de “eficiência aprimorada” permite a redução da quantidade de produtos aplicados, utilizando-se apenas o suficiente e necessário para a ação em determinado período, obtendo-se assim melhor eficácia e minimização da poluição e dos efeitos nocivos ao ambiente (DUHAN et al., 2017; GHORMADE; DESHPANDE; PAKNIKAR, 2011; VALDERRAMA; BUZETTI, 2017). A necessidade de se integrar o suprimento adequado de água e de nutrientes faz com que polímeros naturais hidrofílicos sejam materiais promissores para sistemas de liberação lenta e/ou controlada (LIANG; LIU; WU, 2007; ZHONG et al., 2013).

Polissacarídeos, como a pectina e a quitosana, além de apresentarem capacidade de absorção e de retenção de água devido a sua característica hidrofílica, são capazes de liberar lentamente nutrientes ou outros princípios ativos. Além disso, são materiais passíveis de biodegradação pela microbiota do solo, sem acúmulo de resíduos tóxicos. Essas macromoléculas naturais podem ser obtidas de resíduos agroindustriais, como a pectina do bagaço de frutas cítricas ou de maçã e a quitosana dos resíduos de crustáceos beneficiados pela indústria pesqueira (CÉSAR, 2007; JOHNSON; ZACHARY, 2011).

A vinhaça é a principal água residuária do setor sucroenergético, sendo gerada no processo de fermentação-destilação do etanol. Considerando as tecnologias de produção atuais, a cada litro de etanol produzido são gerados cerca de 12 litros de vinhaça (FUESS; RODRIGUES; GARCIA, 2017). Dessa forma, a produção brasileira de etanol total (anidro e hidratado) a partir da safra 2018/2019, estimada em 33,14 bilhões de litros (CONAB, 2019), deverá gerar 398 bilhões de litros de vinhaça.

No Brasil, praticamente todo o volume de vinhaça tem como destino final a aplicação por fertirrigação em áreas agrícolas, sobretudo as cultivadas com cana-de-açúcar. Além de reduzir os custos com a aplicação de fertilizantes e de aumentar a

fertilidade do solo, a prática é reconhecida como forma de disposição final que atende a Norma Técnica (NT) P4.231 (CETESB, 2006) que dispõe sobre os critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça em solos agrícolas no Estado de São Paulo (SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014). Na fertirrigação, além do alto custo de aspersão, existe uma distância economicamente viável para o transporte da vinhaça, dificultando a destinação final. Seu uso indiscriminado e em excesso pode acarretar impactos ambientais e sanitários negativos. Diversos estudos buscam alternativas para reduzir o volume de vinhaça gerado no processo produtivo do etanol, para o seu tratamento e reaproveitamento e para diversificar estratégias de destinação final que atendem os dispositivos legais (CORBI et al., 2006; DA SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007; SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014).

Estudos anteriores do grupo de pesquisa permitiram a elaboração bem sucedida de partículas de pectina e de quitosana usando a vinhaça como solvente (BETTANI, 2018; BETTANI et al., 2019). O solvente normalmente utilizado para a formação de géis de pectina e de quitosana é a água, sendo necessário abaixar o pH para a solubilização (no caso da quitosana) e a gelificação (no caso da pectina) dos biopolímeros. Como forma de evitar o uso de reagentes ácidos e de manter a proposta de emprego e de reciclagem de resíduos da agroindústria, propõe-se o uso da vinhaça como solvente na fabricação de partículas de pectina ou de quitosana. Esta importante alternativa de uso conjunto de subprodutos agroindustriais tem potencial para se consolidar como rota inovadora da destinação final da vinhaça, pois as restrições para sua disposição por fertirrigação em áreas agrícolas tem aumentado pelo aprimoramento da legislação. A elaboração de partículas expande a possibilidade de uso da vinhaça em outras culturas agrícolas além da cana-de-açúcar, com distribuição semelhante à dos fertilizantes sólidos. Além da interação peculiar das partículas com o meio em que serão aplicadas, devida principalmente às diferentes características da pectina e da quitosana, a ação como biopolímeros e os processos de associação, gelificação e reticulação envolvidos na preparação das partículas devem conferir ao material características de sistemas de liberação lenta, com a propriedade adicional e desejável da biodegradabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral verificar o potencial de uso de partículas elaboradas a partir de subprodutos agroindustriais como fertilizante agrícola para aplicação via solo.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, propuseram-se os seguintes objetivos específicos:

- Confecção de partículas de pectina e de quitosana utilizando vinhaça e água destilada (controle) como solventes;
- Caracterização das partículas em relação à critérios físicos, químicos, físico-químicos e morfológicos;

- Caracterização das partículas em relação à cristalinidade, estabilidade térmica e estrutura química por técnicas de difração de raios-X (DRX), de análise térmica diferencial (TGA) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente;
- Avaliação da biodegradabilidade das partículas em solo;
- Avaliação da cinética de liberação de nutrientes em água e em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, que simula a solução do solo em ambientes agrícolas;
- Avaliação da retenção de umidade após a aplicação das partículas em solos com texturas contrastantes;
- Classificação das partículas em conformidade com a legislação brasileira de fertilizantes.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Nutrientes vegetais e fertilizantes

A disponibilidade de nutrientes e de água para as plantas é de suma importância para o seu crescimento e desenvolvimento. É fundamental que haja disponibilidade e absorção de nutrientes em proporções adequadas para o pleno desenvolvimento das culturas e para a formação de colheitas adequadas. Os elementos químicos essenciais são denominados nutrientes minerais e cada um deles tem uma função específica no metabolismo das plantas. De acordo com a quantidade requerida pelas plantas, são classificados em macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes constituem aproximadamente 99,5% da massa seca vegetal. Carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) constituem 90% da massa seca das plantas e são

supridos pelo CO₂, na fotossíntese, e pela H₂O, absorvida do meio de crescimento (EPSTEIN; BLOOM, 2006). Os macronutrientes que representam a constituição mineral das plantas, e que são absorvidos do solo em quantidades da ordem de kg ha⁻¹, são subdivididos em: macronutrientes primários - Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K); macronutrientes secundários - Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S). Os micronutrientes, extraídos do solo em quantidades da ordem de g ha⁻¹, são - Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) (FERNANDES, 2006; NOVAIS et al., 2007).

Os solos podem ser naturalmente pobres em nutrientes ou podem ter a depleção dos seus teores com o decorrer da exploração agrícola. Fertilizante ou adubo é *“um produto mineral ou orgânico, natural ou sintético, supridor de um ou mais nutrientes às plantas”* (ALCARDE, 2007), cuja função é aportar a quantidade de nutrientes necessária às plantas que o solo não consegue suprir. Estima-se que cerca de 50% da produção mundial de alimentos seja devida ao uso de fertilizantes (ROBERTS, 2009).

Os fertilizantes podem ser classificados a partir de diversos critérios e vários requisitos são utilizados na avaliação da sua qualidade (ALCARDE, 2007; RODELLA, 2018). Com relação à natureza do principal nutriente contido, os fertilizantes podem ser nitrogenados (ureia, sulfato de amônio), fosfatados (superfosfatos simples e triplo, fosfatos mono (MAP) e diamônico (DAP)), potássicos (cloreto de potássio, sulfato de potássio), cálcicos (carbonato de cálcio, cloreto de cálcio), magnesianos (sulfato de magnésio, cloreto de magnésio), sulfurados (enxofre elementar) e com micronutrientes (um ou mais). Quanto ao critério químico, os fertilizantes podem ser minerais (simples, mistos ou complexos), orgânicos ou organominerais. A grande maioria dos fertilizantes minerais apresenta alta solubilidade e normalmente são mais concentrados em nutrientes. Os fertilizantes orgânicos normalmente possuem baixos teores de nutrientes, que por sua vez são disponibilizados lentamente com a decomposição do(s) material(is) orgânico(s) que os compõem. Os fertilizantes organominerais são resultante da mistura de fertilizantes minerais e orgânicos, com o objetivo de aumentar o teor de nutrientes dos materiais orgânicos. Os critérios físicos permitem a subdivisão dos fertilizantes em sólidos (pó, farelado, granulado – mistura de grânulos e mistura granulada), líquidos ou fluidos (soluções e suspensões) e gasoso. Dentre os quesitos de qualidade dos fertilizantes, muitos deles considerados pela legislação atual (IN

n.39/2018), destacam-se: a) características físicas: especificação granulométrica, suscetibilidade à segregação, esfericidade, densidade, porosidade, resistência mecânica e fluidez ou escoabilidade; b) características químicas: número de nutrientes, espécie química dos nutrientes, concentração dos nutrientes e presença de compostos indesejáveis; c) características físico-químicas: comportamento ácido-base, solubilidade, higroscopicidade, empredramento ou sinterização, índice salino e compatibilidade química para misturas.

Cerca de 40 a 70% dos fertilizantes solúveis são perdidos para o ambiente sem serem aproveitados pelas plantas (WU; LIU, 2008), devido ao manejo inadequado que privilegia rotas importantes de perda como lixiviação, volatilização e fixação. Estima-se que cerca de 40-70% do N, 40-70% do P e 50- 70% do K dos fertilizantes são perdidos e não podem ser absorvidos pelas plantas, causando prejuízo financeiro, menores produtividades e poluição do meio ambiente (DUHAN et al., 2017). A utilização de fertilizantes de liberação lenta permite a redução das perdas e consequentemente redução dos impactos ambientais.

3.2 Vinhaça

Vinhaça, conhecida também como vinhoto ou restilo, consiste no líquido residual proveniente do processo de destilação do vinho fermentado da cana-de-açúcar com finalidade de produção de etanol. Neste processo pode ser utilizado como mosto o caldo de cana-de-açúcar, o melaço ou uma mistura dos dois (AKRAM et al., 2015; BONINI, 2012; DA SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). A vinhaça representa a mais importante água residuária do setor sucroenergético, sendo que atualmente a sua produção é da ordem de 12 litros de vinhaça por litro de etanol, média bastante representativa da atual tecnologia de produção de etanol (FUSS; RODRIGUES; GARCIA, 2017). Dessa forma, a produção brasileira de etanol total a partir da safra 2018/19 de cana-de-açúcar, estimada em 33,14 bilhões de litros (CONAB, 2019), deverá gerar 398 bilhões de litros de vinhaça

A vinhaça apresenta alta porcentagem de matéria orgânica, baixo pH, elevadas DBO e DQO, além de cor escura e odor característico (BONINI, 2012; DA SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007; SARTORI, 2011;). Devido ao seu alto poder poluente, não há opção para o tratamento convencional da vinhaça que possibilite atingir os

padrões de lançamento em corpos d'água exigidos pela legislação, sendo classificada como resíduo sólido Classe II-A, não perigoso e não inerte, conforme norma ABNT 10.004. No entanto, o setor sucroenergético tem conseguido neutralizar o potencial poluidor através da sua utilização como fonte de nutrientes para a própria cultura da cana-de-açúcar, através da fertirrigação (BONINI, 2012; SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014). As características do solo devem ser avaliadas antes de sua aplicação. Neste caso, a capacidade de retenção de íons não deve ser ultrapassada pois, quando aplicada em excesso, a vinhaça pode acarretar em lixiviação de íons, sobretudo nitrato e potássio, que podem alcançar áreas adjacentes causando impactos ambientais e sanitários (CORBI et al., 2006).

A vinhaça apresenta como seu principal constituinte a matéria orgânica, mas a maioria dos elementos químicos que participam da sua composição são macronutrientes primários (N-NO₃⁻, N-NH₄⁺ e, principalmente, K⁺), secundários (Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻) e alguns micronutrientes (Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺) (SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014)

Existe uma distância econômica para transporte e aplicação da vinhaça por fertirrigação, acima da qual os custos são maiores do que os da adubação mineral convencional. Para o sistema típico de transporte com rodotrem e aplicação por canhão aspersor, essa distância era de 12 km. Mais recentemente, com a alta dos preços dos fertilizantes, estima-se que ainda compensa percorrer a distância de 38 km. Ainda assim, os impasses para o uso da vinhaça na fertirrigação obrigam a busca de novas alternativas para seu uso e tratamento. Algumas opções incluem a concentração da vinhaça por evaporação com finalidade de fertirrigação e de produção de ração animal e fertilizantes, a fermentação aeróbia por micro-organismos para a produção de proteínas unicelulares, a fermentação anaeróbia usando bactérias metanogênicas para a produção de biogás e a recuperação dos sais de K pela combustão ou incineração da vinhaça (SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014). Uma prática que tem se mostrado praticável é a evaporação da vinhaça e a tecnologia mais comum permite a concentração a 40%, podendo chegar a 10% pelo uso de tecnologia emergente (HOARAU et al., 2018). A vinhaça concentrada, pode ser utilizada com os fertilizantes sólidos convencionais, ou seja, com distribuição na linha de plantio. O processo de concentração vai alterar a interação da vinhaça com o solo, mas, apesar da mudança

na natureza física e no modo de aplicação, ainda apresentará alta solubilidade no solo. Uma estratégia seria viabilizar o uso da vinhaça a partir de sistemas de liberação lenta.

3.3 Sistemas de liberação lenta/controlada

Sistemas de liberação lenta/controlada tem apresentado resultados promissores em aplicações nos setores farmacêutico, médico, alimentício e químico. Na agricultura, a possibilidade de proteger e encapsular princípios ativos e nutrientes, contidos em fertilizantes, herbicidas, fungicidas e inseticidas, em matrizes/dispositivos de liberação lenta/controlada, também tem despertado interesse. O uso desta tecnologia, também conhecida como insumos de eficiência aprimorada, permite a redução da quantidade de produtos aplicados e sua disponibilização de forma lenta, gradual e mais compatível com o ciclo das culturas agrícolas, obtendo melhor eficácia e a minimização da poluição ambiental e dos efeitos nocivos (DUHAN et al., 2017; GHORMADE; DESHPANDE; PAKNIKAR, 2011). Alguns trabalhos demonstraram que a adição de nutrientes a matrizes poliméricas reduziu a perda de N e de K por lixiviação em solos bem drenados e aumentou a recuperação de N, P, Fe e Mn pelas plantas (HUTCHINSON et al., 2003; IBRAHIM; NAWWAR; SULTAN, 2016; MIKKELSEN, 1994).

De acordo com Trenkel (1997), fertilizantes de eficiência aprimorada são aqueles que contêm nutriente(s) em uma forma que retarda a sua disponibilidade para absorção e uso após aplicação e/ou que está disponível para a planta num tempo significativamente maior que um fertilizante convencional. Esta classe de fertilizantes emprega tecnologias diversas, a partir das quais os produtos podem ser classificados como fertilizantes de liberação lenta (isobutilideno-diureia – IBDU com 32% de N), fertilizantes de liberação controlada (PSCU – polymer coating of sulphur-coated urea) e fertilizantes estabilizados (contêm inibidores da urease e da nitrificação) (TRENKEL, 2010; VALDERRAMA; BUZETTI, 2017).

Os polímeros e as moléculas utilizados em matrizes de liberação lenta e/ou controlada (aldeído, formaldeído, metileno, hidrogéis encapsulantes, fósforo ácido acrílico-coacrilamida, ceras, resinas, materiais termoplásticos), em sua maioria, se decompõe de forma extremamente lenta ou não o fazem, gerando um resíduo no solo estimado em torno de 50 kg ha⁻¹ ano⁻¹ (TRENKEL, 2010; VALDERRAMA; BUZETTI, 2017).

A necessidade de integrar o suprimento adequado de água e de fertilizantes faz com que os hidrogéis sejam materiais promissores. Estes materiais apresentam propriedades de interesse como a habilidade de aumentar significativamente de tamanho, absorvendo e retendo grande quantidade de água, sem a sua dissolução e com a liberação lenta e controlada de princípios ativos. Os hidrogéis são capazes de reduzir a frequência de irrigação, aumentar a produção em regiões áridas e semi-áridas, diminuir a mortalidade e aumentar a taxa de crescimento das plantas, entre outros (LIANG; LIU; WU, 2007; ZHONG et al., 2013). Elbarbary e Ghobashy (2017) estudaram uma matriz a base de carboximetilcelulose e de polivinilpirrolidona para liberação lenta de nutrientes e observaram, além do aumento da produtividade do milho, o efeito condicionador do solo.

Para que se obtenha a liberação lenta e/ou gradual dos agentes de interesse, são utilizados métodos de encapsulação que incluem a cobertura e/ou imobilização de agentes ativos em matrizes poliméricas (CARRIERS, 1986; KIM et al., 2012). Diversas técnicas são utilizadas para obtenção de esferas, onde se destacam: processos físicos, como *spray drying*, *spray chilling/cooling*, extrusão e leito fluidizado; processos químicos, como co-cristalização, inclusão molecular e polimerização interfacial; e processos físico-químicos, como coacervação, lipossomas e gelificação/gelificação inversa. As esferas secas podem ser armazenadas a temperatura ambiente por longos períodos, garantindo a manutenção dos princípios ativos encapsulados. Além disso, são facilmente transportadas.

3.4 Polímeros biodegradáveis

Devido a grande preocupação com questões ambientais, é crescente a busca por materiais e tecnologias renováveis que minimizem o impacto ao meio ambiente. Uma solução tecnológica promissora é a utilização de biopolímeros, como polissacarídeos, que além de apresentarem capacidade de absorção/retenção de água, devido a sua característica hidrofílica, são capazes de liberar lentamente nutrientes ou outros princípios ativos e são biodegradados no solo, sem acúmulo de resíduos tóxicos.

3.4.1 Pectina

Pectinas são polissacarídeos aniônicos solúveis em água que, junto com os dissacarídeos glicose, sacarose e frutose, bem como os polissacarídeos celulose e

hemiceluloses, faz parte da constituição da parede celular dos vegetais. A principal fonte comercial de pectina é o resíduo do processamento de frutas cítricas, correspondendo a cerca de 25 a 30% em massa seca. A pectina também pode ser obtida através de casca da uva, bagaço de maçã, polpa de beterraba, dentre outras fontes (BAGHERIAN et al., 2011; CPKelco, 2017).

A aplicação mais conhecida da pectina é como gelificante, estabilizante e espessante em alimentos, como geléias, confeitaria e suco de frutas, sendo aplicada principalmente em alimentos ácidos devido a sua estabilidade nestas condições, mesmo em temperaturas elevadas. Devido a biocompatibilidade, atoxicidade e biodegradabilidade, também é aplicada na área farmacêutica e biotecnológica, com destaque na liberação controlada de compostos ativos (BAGHERIAN et al., 2011; LIU; FISHMAN; HICKS, 2006).

Quimicamente a pectina é um polissacarídeo complexo, formado por um esqueleto linear composto por resíduos de ácido poli α -D-galacturônico ligados de forma aleatória, podendo estar parcialmente esterificado com metoxilas. Ocorre também a presença de açúcares neutros nas cadeias laterais, em diferentes concentrações, dependendo principalmente da fonte de pectina e das condições de processamento, tais como armazenamento, extração, isolamento e purificação (CARDOSO; COIMBRA; ESPITIA et al., 2014; LOPES DA SILVA, 2003).

As pectinas são classificadas de acordo com o seu teor de metoxilação (TM), que corresponde à proporção de resíduos de ácido galacturônico metilados presentes na molécula de pectina. São divididas em pectinas com alto teor de metoxilação (ATM), quando mais de 50% de seus grupos carboxílicos estão metil esterificados, e pectinas com baixo teor de metoxilação (BTM), quando menos de 50% de seus grupos carboxílicos estão esterificados (Figura 1) (LIU; FISHMAN; HICKS, 2006; THARANATHAN, 2003).

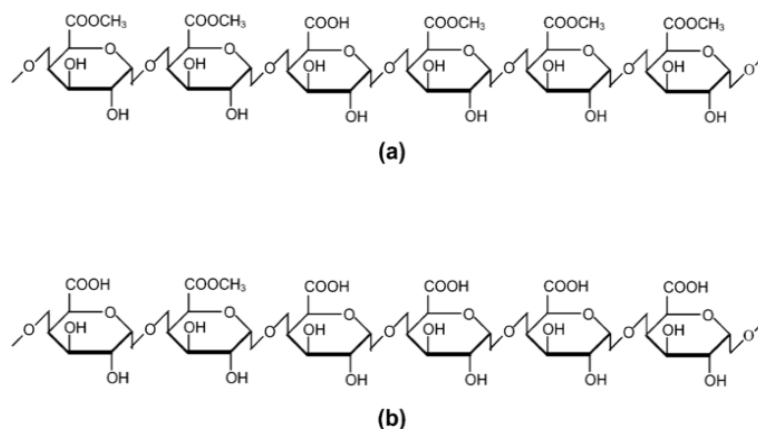


Figura 1. Estrutura da pectina de alto teor de metoxilação (ATM) (a) e pectina de baixo teor de metoxilação (BTM) (b) (Tharanathan, 2003)

A distribuição de cargas ao longo das cadeias de pectinas pode ser modificada utilizando métodos químicos e enzimáticos de desesterificação (HIORTH; THO; SANDE, 2003; MARUDOVA; MACDOUGALL; RING, 2004). Além da natureza da cadeia de pectina, a força do gel é determinada por outros fatores como concentração, pH, íons presentes e quantidade de açúcares (WALKENSTRM et al., 2003).

Os mecanismos de associação e gelificação são diferentes para os dois tipos de pectinas. As pectinas ATM, apresentam predominantemente interações intermoleculares por pontes de hidrogênio e forças hidrofóbicas. A gelificação dessas pectinas são normalmente observadas em pH ácido ($< 3,5$) e na presença de altas concentrações de sólidos solúveis. O pH ácido provoca a protonação dos grupos carboxílicos, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cadeias e aumentando a formação de pontes de hidrogênio, enquanto que as altas concentrações de sólidos solúveis tendem a reduzir a atividade de água, favorecendo as interações hidrofóbicas e consequentemente a gelificação e a força do gel (Figura 2) (FLUTTO, 2003; WALKENSTRM et al., 2003). Nas pectinas BTM, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas são predominantes nas associações intermoleculares. Pectinas BTM gelificam na presença de cátions polivalentes, principalmente cálcio, em uma ampla faixa de pH (2,6-8,0) e de conteúdo de sólidos solúveis (10 a 70%) (LIU; FISHMAN; HICKS, 2006). Neste caso, o modelo “caixa de ovos”, descrito inicialmente para o alginato, tem sido amplamente aceito para géis de pectina (Figura 3). A reticulação com íons cálcio também é possível nas pectinas ATM, especificamente se os grupos

metil ésteres estão distribuídos em blocos, deixando extensas porções das moléculas com grupos carboxílicos livres (FLUTTO, 2003).

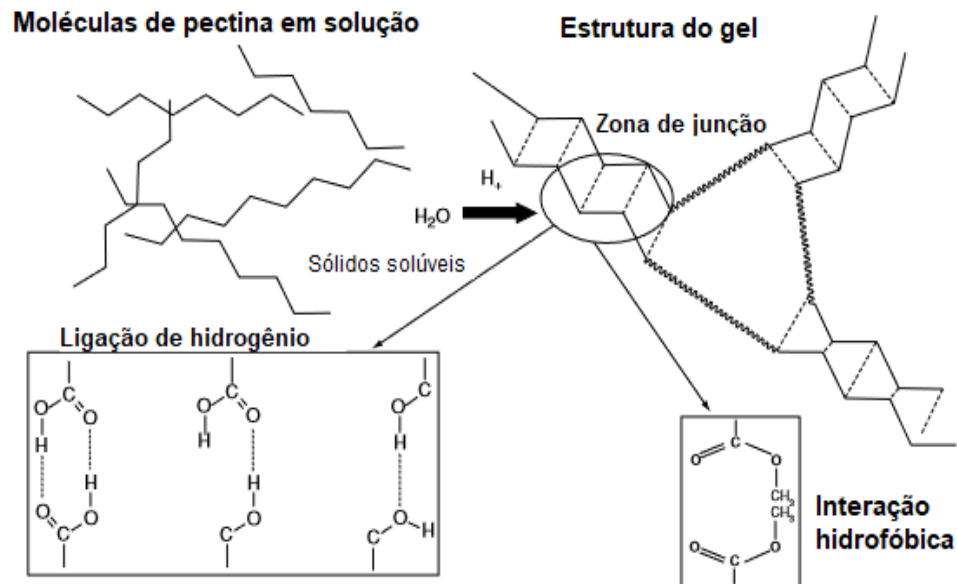


Figura 2. Mecanismo de gelificação da Pectina ATM, adaptado de Flutto (2003).

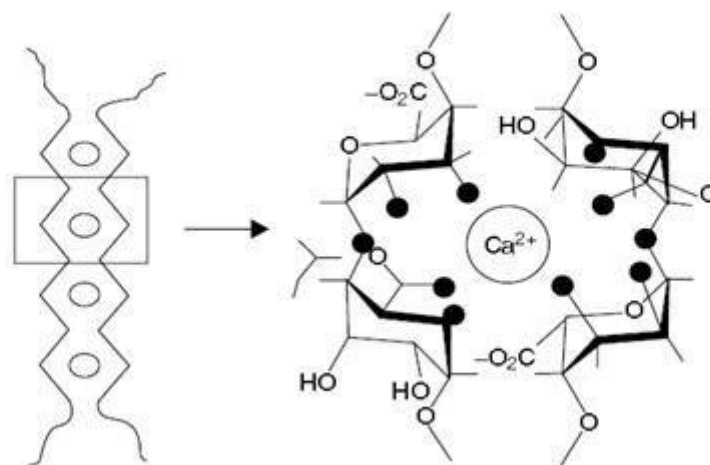


Figura 3. Esquema representativo do modelo caixa de ovos (BRACCINI, PEREZ; 2001).

3.4.2 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo obtido pelo processo de desacetilação da quitina, encontrada em exoesqueletos de artrópodes, em paredes celulares de fungos e em outros materiais biológicos. A quitina é o segundo biopolímero natural mais abundante, depois da celulose, sendo a sua principal fonte comercial os resíduos do processamento de crustáceos, como camarão, siri e lagosta. O camarão apresenta

cerca de 5 a 7% de quitina, e o siri de 15 a 20% (GARCÍA et al., 2004; MOURA et al., 2007; PARK et al., 2001).

Em termos moleculares, a quitosana é um copolímero constituído, predominantemente, por unidades de D-glicosamina e por unidades N-acetil-D-glucosamina unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1,4). No processo de desacetilação com soluções alcalinas concentradas e altas temperaturas, parte dos grupos N-acetil (NHCOCH_3) da quitina (Figura 4a), são transformados em grupos aminícos livres (NH_2) (Figura 4b), conferindo à quitosana natureza catiônica (GARCÍA et al., 2004; LOPEZ-CABALLERO et al., 2005; RASOULZADEHZALI; NAMAZI, 2018; SHUKLA et al., 2013).

A quitosana é insolúvel em água e solúvel em ácidos fracos, possui boa capacidade de formação de filmes e é uma poliamina linear que possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas, sendo esta a sua propriedade de maior interesse. A massa molar e o grau de desacetilação da quitosana variam de acordo com a fonte e com as condições do processo de obtenção, dando origem a quitosanas com diferentes características funcionais (MOURA et al., 2007; SHU; ZHU; SONG, 2001).

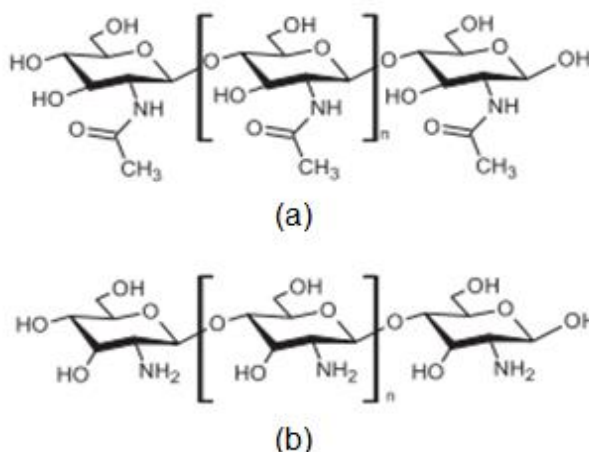


Figura 4. Estrutura da quitina (a) e de quitosana (b), adaptado de Shukla et al. (2013).

A reticulação de géis de quitosana pode ser obtida interações iônicas e covalentes. O gluteraldeído e etilenoglicol diglicil éter são os agentes reticulantes covalentes mais utilizados, no entanto, seu uso é limitado devido à toxicidade. A quitosana também pode formar gel na presença ânions multivalentes como o tripolifosfato (TPP), por interação iônica entre os grupos fosfatos, carregados

negativamente e os grupos amino protonados da quitosana (Figura 5) (KALPAR; JAKUBEC; STEPÁNEK, 2013). Utiliza-se o tripolifosfato de sódio (TPP) por se tratar de um composto atóxico, livre de solventes orgânicos, além de o fósforo ser um importante elemento na nutrição das plantas.

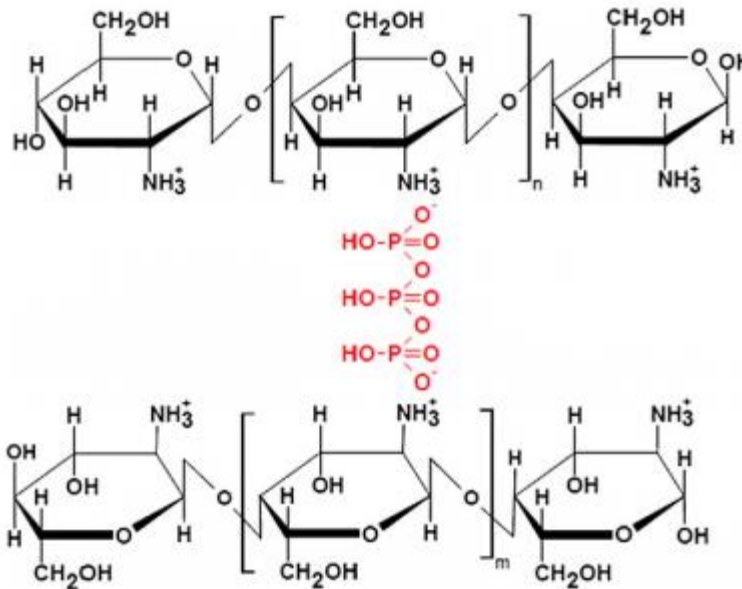


Figura 5. Estrutura da quitosana reticulada com TPP, adaptado de Kaspar, Jakubec e Stepánek (2013).

A quitosana tem despertado grande interesse devido as suas propriedades de biocompatibilidade, caráter catiônico e biodegradabilidade, com aplicação em diversas áreas como biomateriais para medicina, membranas filtrantes para tratamento de efluentes, embalagens para alimentos, filmes e esferas, fibra dietética e medicamento contra hipertensão devido a sua ação quelante com íons cloreto. Na indústria farmacêutica, a quitosana vem sendo estudada para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada (COMA et al., 2002; DE YAO et al., 1996; SHU; ZHU; SONG, 2001). Jamnongkan e Kaewpirom (2010) avaliaram o comportamento da liberação de fósforo de fertilizantes de liberação controlada, preparados a partir de PVA e quitosana. Kashyap, Xiang e Heiden (2015) descreveram as características e aplicações de sistemas de liberação controlada à base de quitosana para aplicações na agricultura. Em um trabalho recente, Perez e Francois (2016) desenvolveram esferas de quitosana e de amido para liberação controlada de fertilizantes e atestaram que são excelentes candidatas para serem utilizadas como matriz de liberação controlada de fertilizantes. Roshanravan et al. (2015) estudaram fertilizante a base de caulinita e de quitosana para

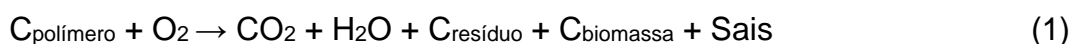
liberação controlada de ureia e concluíram que a matriz foi capaz de reduzir 12% a perda de amônia, em comparação com os fertilizantes tradicionais. Rengga, Mubarak, e Cahyarini (2018) avaliaram o revestimento de NPK com quitosana para liberação lenta de nutrientes e concluíram que a quitosana como controlador matricial foi capaz de inibir a liberação dos nutrientes contidos na matriz. Os biopolímeros possuem diversas aplicações no setor agrícola além de matrizes de liberação lenta/controlada como *seed tape*, condicionador de solo, *mulching*, recobrimento de sementes, remoção de contaminantes da água e do solo, encapsular princípios ativos (BANDOPADHYAY et al., 2018; MILANI et al., 2017; OLAD et al., 2018; SANDER, 2019).

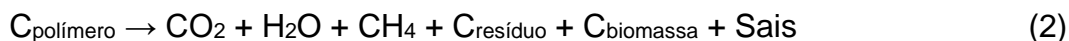
O solvente normalmente utilizado para a formação de géis de pectina e quitosana é a água, sendo necessário abaixar o pH para solubilização (no caso da quitosana) e gelificação (no caso da pectina ATM) dos polímeros. Assim, algumas características da vinhaça como baixo pH, alto teor de sólidos solúveis e cálcio, a tornam um solvente atraente na fabricação de partículas de pectina ou de quitosana por técnica de gotejamento em solução reticuladora. Sua viabilidade como solvente foi atestada na produção de partículas de quitosana/vinhaça e pectina ATM/vinhaça (BETTANI, 2018), constituindo uma forma de aproveitamento dos nutrientes da vinhaça como fertilizante, ampliando as possibilidades de uso para outras culturas, além da cana-de-açúcar.

3.5 Biodegradação no solo

Polímeros biodegradáveis podem ser classificados, de acordo com sua origem, em naturais e sintéticos. Segundo a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM, 2018a), polímero biodegradável é definido como aquele que passa por alterações significativas em sua estrutura química como resultado da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, em condições aeróbias e/ou anaeróbias auxiliados por reações químicas abióticas como fotodegradação, hidrólise e oxidação (GRIMA et al., 2000).

Os micro-organismos podem realizar a degradação na presença ou ausência de oxigênio, em processos conhecidos como aeróbio (Equação 1) e anaeróbio (Equação 2), respectivamente (MARIANI, 2005).





A biodegradação ocorre em dois estágios: a fragmentação e a mineralização. Na fragmentação ocorre a formação de colônias dos micro-organismos na superfície do polímero. Estes, por sua vez, liberam enzimas extracelulares que reconhecem o substrato através de um sítio específico, causando a decomposição das macromoléculas em cadeias menores (oligômeros). Esta primeira etapa pode ser acompanhada pela erosão da superfície do material. Na mineralização, os oligômeros são transportados para o interior das células microbianas, onde são bioassimilados. O processo de mineralização se completa pela produção de gases (CO_2 , CH_4), água, sais minerais e biomassa. Para que a biodegradação seja completa, os organismos devem possuir via metabólica apropriada para o polímero específico, permitindo assim uma perfeita interação enzima-substrato. O ambiente onde ocorrerá o processo deve ser propício para o desenvolvimento de micro-organismos, onde temperatura, umidade, pH e O_2 são fatores importantes. A estrutura do polímero também pode influenciar no grau e na velocidade da biodegradação, dependendo das características como ligações químicas hidrolisáveis, grau e tipo de ramificação, grau de polimerização, caráter hidrofílico ou hidrofóbico, distribuição de massa molar, cristalinidade, entre outros aspectos da morfologia (LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

O processo de biodegradação pode ocorrer em ambientes aquáticos ou terrestres, mas o processo em solo é muito estudado pois simula um ambiente real de aplicação. Além disso, o solo envolve diferentes micro-organismos com diferentes sistemas enzimáticos, o que o torna propício para estudos de biodegradação. Tais micro-organismos ocupam menos de 5% do seu espaço poroso, dentre os diversos grupos, o das bactérias é o que possui maior diversidade com cerca de 800 espécies, seguido dos fungos com cerca de 460 espécies. Ressalta-se que, em geral o solo consiste em 25% de ar, 25% de água e 50% de sólidos (45% de materiais minerais como areia, silte e argila e 5% de matéria orgânica) (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). O teste em solo deve seguir alguns padrões para que os micro-organismos se desenvolvam e a biodegradação ocorra, dentre eles a umidade e a temperatura são os mais importantes. A temperatura ideal do teste em solo é em torno de 25°C a 30°C e a umidade corrigida a 60% da capacidade de campo (GRIMA et al., 2000).

A avaliação da biodegradação pode ser realizada através de métodos respirométricos, perda de massa, quantificação dos produtos formados e análise da morfologia do material. Estes métodos têm como finalidade estimar o grau e a taxa de biodegradação de um determinado material, em um determinado ambiente (CÉSAR, 2007). Os testes respirométricos baseiam-se na quantificação da respiração dos microorganismos durante o processo de biodegradação. A respiração microbiana pode ser definida como consumo de oxigênio e/ou liberação de gás carbônico por bactérias, fungos, algas e células protozoárias (MARIANI, 2005). Os métodos baseados na técnica de respirometria são considerados pelos órgãos normatizadores internacionais (ISO, ASTM, DIN) como os mais indicados para a determinação da biodegradação.

A determinação da biodegradação também pode ser feita através da avaliação de perda de massa do material, pesando-se o material antes e após o teste. Este é um dos métodos mais simples para a quantificação da biodegradação. A norma ASTM D G160-12 (ASTM, 2012) traz o procedimento para avaliação da biodegradação de materiais poliméricos no solo. Este método tem como intuito determinar variações quantitativas de massa dos materiais, ao longo do contato com o ambiente do solo. O tempo mínimo de teste deve ser de 60 dias, exceto quando haja especificações em função do material testado.

3.6 Cinética de liberação

O estudo das características de liberação de um fertilizante de liberação lenta/controlada é de grande importância para prever o seu comportamento quando aplicado no solo, para melhorar suas características e para o projeto e desenvolvimento de novos fertilizantes. A modelagem matemática é essencial para entender o mecanismo de liberação e fornece uma visão dos fatores que afetam as propriedades da matriz (IRFAN et al., 2017).

A liberação controlada de compostos ativos pode ocorrer através de diversos mecanismos, sendo os principais a difusão, o intumescimento e a erosão, sendo que um dispositivo pode apresentar mais de um mecanismo de liberação (SIEPMANN; PEPPAS, 2012). Estes mecanismos funcionam tanto para liberação de fármacos quanto na liberação de compostos ativos na agricultura (fertilizantes, pesticidas e biomoléculas) e dependem de diversos fatores como solubilidade do polímero, difusividade do ativo e o coeficiente de partição entre o meio externo e o polímero.

Há fatores importantes a serem considerados nos estudos de liberação. Um dos principais é a relação entre a geometria da matriz e a taxa de liberação dos componentes estabelecidos através do estudo da cinética. A cinética de liberação de solutos a partir de tais sistemas depende da solubilidade e do coeficiente de difusão do agente ativo no polímero, da carga do agente ativo, bem como da taxa de degradação do polímero. Existem diversos modelos matemáticos que podem ser aplicados, sendo que para a escolha do modelo correto é necessário ter um entendimento prévio do sistema em questão (PEPPAS; NARASIMHAN, 2014; SIEPMANN; PEPPAS, 2012).

Uma maneira comum e abrangente de investigar o mecanismo envolvido na liberação de ativos a partir de sistemas poliméricos é o ajuste dos estágios iniciais da curva de liberação, ou seja, quando $M_t/M_\infty < 0,6$, pelo Modelo da Lei da Potência (Equação 3) (CRANK, 1975).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K.t^n \quad (3)$$

onde M_t é a quantidade da substância liberada no tempo t , M_∞ é a máxima quantidade liberada no equilíbrio, K é a constante de difusão que caracteriza a matriz polimérica, e n o coeficiente difusional, que caracteriza o mecanismo de liberação.

Para a cinética de liberação a partir de sistemas esféricos intumescíveis, o valor do coeficiente difusional $n \leq 0,43$ indica que o mecanismo de liberação é de difusão do soluto através da matriz, também conhecido como mecanismo de liberação Fickiano ou “Caso I”. Um valor de $n = 0,85$ indica que a liberação do soluto é controlada apenas pelo intumescimento/relaxação da cadeia polimérica, isto é, independentemente do tempo. Este mecanismo é conhecido como “Caso II” de transporte. Quando $0,43 < n < 0,85$, obtém-se um transporte não-Fickiano ou anômalo, onde ocorre a superposição dos dois fenômenos, sendo que a liberação é controlada pela difusão e intumescimento, simultaneamente. Para valores de $n > 0,85$ tem-se um super-caso II de transporte, no qual ocorre a contribuição simultânea de processos como difusão, intumescimento, relaxação e erosão da matriz polimérica (SIEPMANN; PEPPAS, 2012).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Biopolímeros e reagentes

Para a confecção das partículas foram utilizadas pectina cítrica de alto teor de metoxilação (ATM) (GENU[®] pectin 150 USA_SAG type B, CPKelco, Brasil) e quitosana de massa molar média (Sigma-Aldrich, EUA). Cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em solução de etanol e tripolifosfato de sódio (TPP) foram utilizados como agentes reticulantes das partículas de pectina ATM e de quitosana, respectivamente. Todos os demais reagentes foram de grau analítico.

4.2 Vinhaça

A vinhaça *in natura* foi coletada em uma indústria sucroalcooleira da região de Araras/SP diretamente das colunas de destilação, a 95°C. Após resfriamento, a vinhaça foi homogeneizada, transferida para frascos de 2 L e congelada a -20 °C. Os teores de carbono orgânico total (TOC) e de nitrogênio total (TN) foram determinados em analisador TOC/TN Shimadzu®. As demais determinações foram realizadas segundo metodologia oficial APHA (2005), que adota os seguintes parâmetros: pH, Ca (mg L⁻¹ de CaO), K (mg L⁻¹ de K₂O), Mg (mg L⁻¹ de MgO), S (mg L⁻¹ SO₄) e P (mg L⁻¹ de P₂O₅).

4.3 Processo de obtenção das partículas

O fluxograma do processo de obtenção das partículas está apresentado na Figura 6. As soluções poliméricas foram preparadas com a adição da quantidade adequada dos biopolímeros (5 g de pectina ATM ou 3 g de quitosana) em 100 mL de vinhaça. A vinhaça teve seu pH ajustado para 3,0 (soluções de quitosana) ou 3,5 (soluções de pectina) com ácido acético glacial. Após a adição dos biopolímeros, o sistema foi mantido sob agitação mecânica constante por 1 hora, para a pectina, e durante 24 horas sob agitação orbital, para a quitosana, até completa dissolução e homogeneização do gel. A obtenção das partículas foi realizada pela técnica de gotejamento da solução polimérica em solução reticuladora na proporção 3:1 (solução reticuladora :solução polimérica), sob agitação magnética por 30 min. Para as partículas de pectina, a solução reticuladora foi CaCl₂ · 2H₂O 1% (m/v) em etanol 98% e para as de quitosana, solução de tripolifosfato de sódio 5%. As concentrações das soluções e demais parâmetros do processo foram definidos em pesquisa anterior desenvolvida pelo grupo de pesquisa (BETTANI, 2018; BETTANI et al., 2019; RAGAZZO et al., 2017).

Para o sistema de gotejamento, uma agulha (BD Slomed, diâmetro: 0,70 x 30 mm) foi acoplada em uma mangueira de silicone, que por sua vez foi ligada a uma bomba peristáltica para controle da vazão de gotejamento da solução (Figura 7). A distância da agulha até a solução foi fixada em 10 cm. Após a formação e estabilização (30 minutos), as partículas foram secas em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, MA035, Brasil) à 30 °C por 24 h. As partículas foram acondicionadas à temperatura ambiente e umidade relativa de 52% (controlada com solução de nitrato de magnésio) por 3 dias, antes da realização dos ensaios de caracterização.

Para fins de comparação, partículas controle foram produzidas da mesma maneira utilizando-se água destilada como solvente. As partículas receberam a seguinte denominação: Pectina com Vinhaça (Pec_V), Pectina com água (Pec_C), Quitosana com Vinhaça (Quit_V) e Quitosana com água (Quit_C).

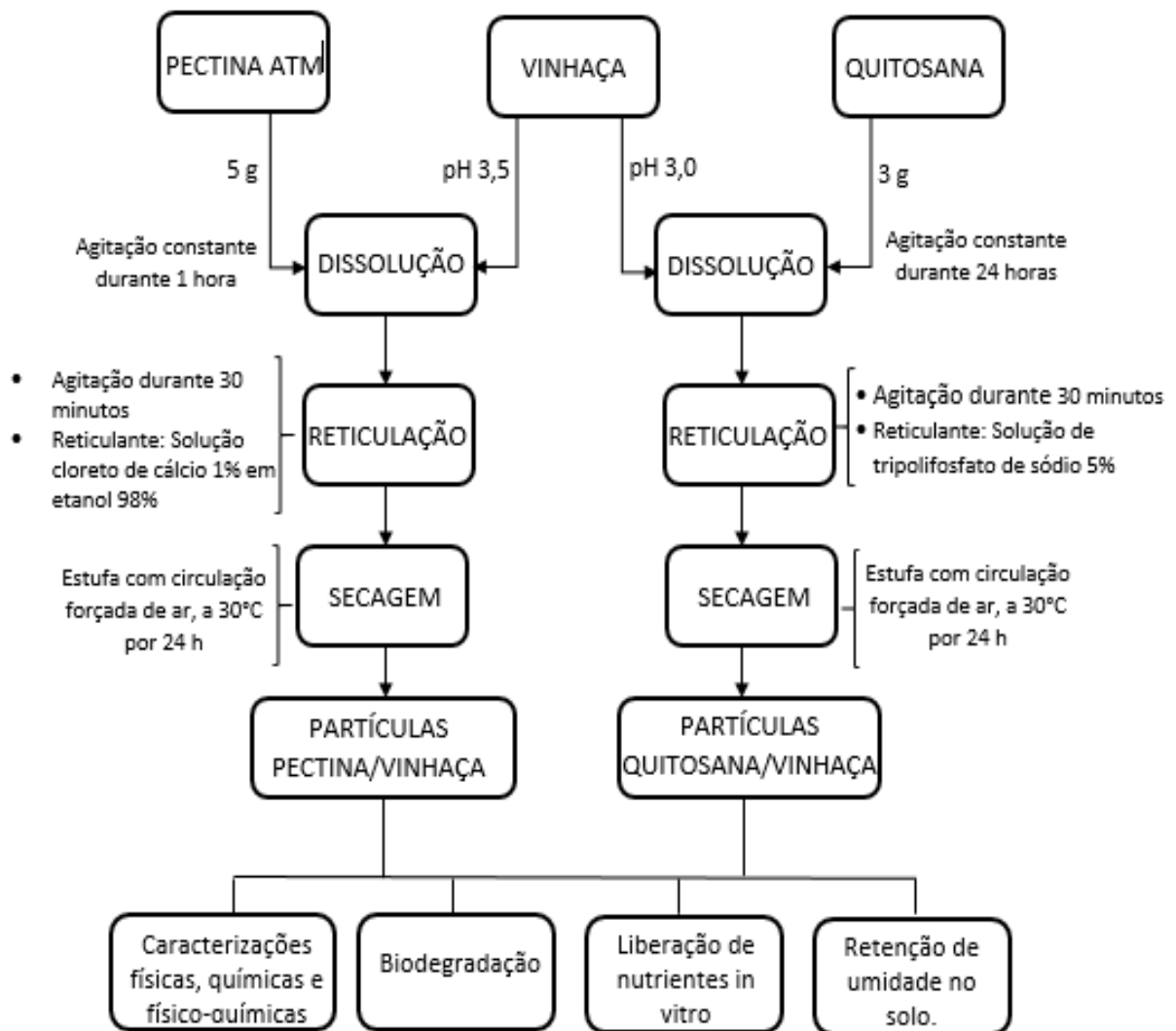


Figura 6. Fluxograma do processo de obtenção de partículas de pectina e quitosana com vinhaça.

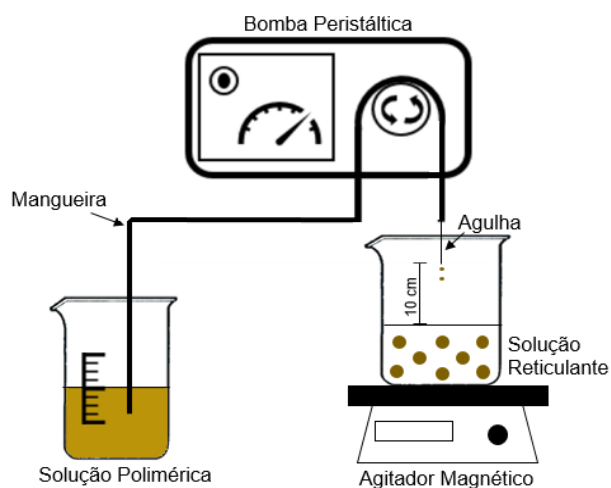


Figura 7. Esquema experimental do processo de obtenção das partículas.

4.4 Caracterização das partículas

As partículas foram avaliadas quanto à requisitos técnicos e de qualidade de natureza física, química e físico-química, relatados, em sua maioria, por Alcarde (2007) e por Rodella (2018), para verificação de sua viabilidade para uso agrícola como fertilizante sólido e do atendimento à Lei n. 12.890/2013, ao Decreto n.8.384/2014 e à Instrução Normativa IN n.39/2018, que representam os principais dispositivos legais atualmente em vigor na legislação brasileira sobre fertilizantes. A Instrução Normativa IN n.25/2009 foi adotada para abordagem específica para fertilizante organomineral.

4.4.1 Características físicas

4.4.1.1 Aspecto visual e morfologia

Foram realizadas avaliações macroscópicas das partículas, perceptíveis a olho nu, considerando os aspectos visuais e táteis, tais como homogeneidade, formato esférico ou não, rugosidade da superfície (rugosa ou lisa). Utilizando o software livre Image J®, imagens de 10 partículas de cada formulação foram processadas e analisadas para a obtenção do diâmetro médio (mm) (Figura 8) à partir de duas medidas perpendiculares em cada partícula. A imagem capturada contém régua milimetrada para calibração do *software* quanto à escala de medida.

A análise morfológica, topográfica e microestrutural detalhada de partículas íntegras e em corte foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se um equipamento de bancada (TM3030, Hitachi, Japão). As amostras das partículas foram montadas em *stubs*, e observadas em aumentos de 50X e de 200X, em tensão de aceleração de 15kV.

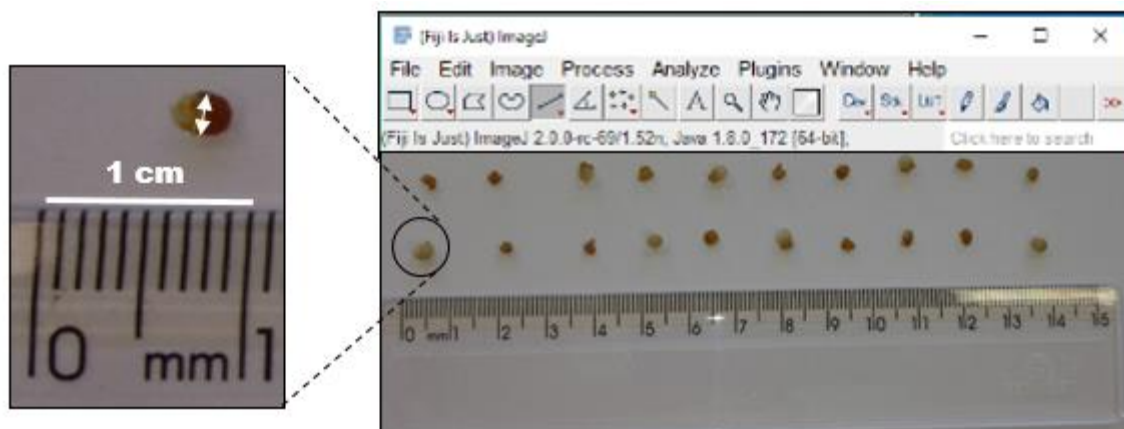


Figura 8. Interface do software Image J® usada no tratamento de imagens das partículas.

4.4.1.2 Especificação granulométrica

A análise granulométrica para avaliação da distribuição do tamanho das partículas constituintes dos materiais particulados foi realizada por ensaio de peneiramento (Rodella, 2018; BRASIL, 2018). Uma amostra de 500 g (precisão de 0,01 g) dos materiais Pec_V e Quit_V foi submetida a um conjunto de peneiras, sobrepostas em ordem decrescente de abertura de malhas (4,80 mm, 4,00 mm, 3,36 mm, 2,00 mm e 1,00 mm) e padronizadas de acordo com as especificações estabelecidas pela Norma Técnica NBR NM ISO 3310 1:2010 (ABNT, 2010), agitadas mecanicamente em equipamento de ação vibratória (Produtest®) por 10 minutos. A massa das frações granulométricas retidas em cada peneira foi determinada em balança de precisão milesimal e a representatividade foi expressa em termos percentuais da massa total ensaiada. Os resultados foram interpretados em conformidade com a classificação granulométrica das Instruções Normativas IN n.25/2009 (BRASIL, 2009) e IN n.39/2018 (BRASIL, 2018) (Tabela 1).

Tabela 1. Características granulométricas de diferentes tipos de fertilizantes minerais e organominerais sólidos e respectivas garantias físicas.

Especificação de natureza física	Peneira ABNT	Abertura da peneira	Partículas passantes	Partículas retidas
mm				
¹Fertilizantes minerais				
Granulado e mistura de grânulos	4	4,80	100%	0%
	10	2,00	40% máximo	60% mínimo
	18	1,00	5% máximo	95% mínimo
Microgranulado	7	2,80	90% mínimo	10% máximo
	18	1,00	10% máximo	90% mínimo
Pó	10	2,00	100%	0%
	20	0,84	70% mínimo	30% máximo
	50	0,30	50% máximo	50% mínimo
Farelado	4	4,80	75% mínimo	25% máximo
	7	2,80	80% mínimo	20% máximo
	20	0,84	25% máximo	75% mínimo
Pastilhas	Frações moldadas de formato e tamanho variáveis			
²Fertilizantes orgânicos e organominerais				
Granulado	5	4,00	95% mínimo	5% máximo
	18	1,00	5% máximo	95% mínimo
Pó	10	2,00	100%	0%
	20	0,84	70% mínimo	30% máximo
	50	0,30	50% mínimo	50% máximo
Farelado	6	3,36	95% mínimo	5% máximo
	35	0,50	25% máximo	75% mínimo
Farelado grosso	4	4,80	100%	0%
	18	1,00	20% máximo	80% mínimo

Fonte: ¹Instrução Normativa nº 39 (2018); Rodella (2018) ²Instrução Normativa nº 25 (2009)

4.4.1.3 Densidade volumétrica ou densidade a granel solta

A densidade dos materiais foi obtida pela relação entre a massa e o volume. Tecnicamente, esta relação é denominada densidade volumétrica, densidade a granel solta (D_{GS}) ou *bulk density*. Amostras foram vertidas em proveta de 100 cm³ (0,1 L), através de um funil posicionado a 2 cm do topo da proveta para evitar a compactação ou empacotamento das partículas e para atender as especificações da Norma Técnica ISO 3944:1992 (RODELLA, 2018). O volume final contido na proveta foi pesado em balança de precisão milesimal e expresso em g. A D_{GS} foi calculada pela relação $D_{GS} = \text{massa (g)} / 100 \text{ cm}^3$ e convertida para expressão em kg m⁻³.

4.4.1.4 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada utilizando-se um texturômetro TA.XT2 (Stable Microsystems SMD, Inglaterra). A compressão foi realizada em temperatura ambiente até 70% de deformação da amostra, a uma velocidade de compressão de $0,05 \text{ mm s}^{-1}$, conforme metodologia adaptada de Tomovic et al. (2015). Foram feitas determinações para as partículas secas e intumescidas em água destilada ou em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ durante 15 minutos antes do teste. A distância entre o probe (P/0.5, cilíndrico, diâmetro 12,7 mm) e a placa plana foi ajustada em 10 mm. Dez partículas de cada formulação foram comprimidas e a força máxima média foi determinada em Newton (N).

4.4.1.5 Ângulo de repouso estático (α_e)

O α_e , que consiste no ângulo formado pela superfície livre de um lote de fertilizante granular com uma superfície horizontal, foi determinado por adaptação do método descrito por Rodella (2018). Em um tubo plástico com 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento, colocado verticalmente sobre superfície horizontal plana e rígida, foram colocadas, separadamente, 200 g de partículas preparadas com vinhaça (Pec_V e Quit_V) e 100 g de partículas controle (Pec_C e Quit_C). O tubo foi suspenso verticalmente, permitindo o livre escoamento das partículas e a formação de uma pilha em forma de cone. O α_e , formado entre a superfície do cone de grânulos e a superfície horizontal, foi medido com auxílio de um esquadro e de um transferidor.

4.4.2 Características químicas

4.4.2.1 Teores de carbono, macro e micronutrientes

A caracterização química das partículas foi realizada conforme Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017), quanto aos seguintes parâmetros: cálcio (Ca g kg^{-1}), magnésio (Mg g kg^{-1}), fósforo (P g kg^{-1}), potássio (K g kg^{-1}), ferro (Fe mg kg^{-1}), cobre (Cu mg kg^{-1}), zinco (Zn mg kg^{-1}) e manganês (Mn mg kg^{-1}), sendo que Ca, Mg, P, Fe, Cu, Zn e Mn foram determinados por espectrometria de absorção atômica e K determinado por fotometria de chama. Carbono (C g kg^{-1}), nitrogênio total (N g kg^{-1}) e enxofre (S g kg^{-1}) foram determinados

por Analisador Elemental modelo Vario MACRO Cube (Hanau, Alemanha), com temperatura do tubo de combustão de 1150 °C.

4.4.2.1.1 Classificação das partículas de acordo com as garantias mínimas de nutrientes

Os teores de nutrientes serão interpretados conforme as seções II, III e V, da Instrução Normativa IN n.25/2009 (BRASIL, 2009), e subseção IV, da Instrução Normativa IN n.39/2018 (BRASIL, 2018). O atendimento às garantias mínimas de nutrientes (indicação da quantidade percentual em peso de cada elemento químico) permitirá a classificação das partículas quanto ao número e à concentração dos nutrientes (RODELLA, 2018).

4.4.2.2 Estrutura química

A estrutura química das partículas foi avaliada através da técnica de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectrômetro Brucker modelo Tensor II. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em modo ATR (reflexão total atenuada), na região de 550 - 4000 cm^{-1} , durante 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram trituradas e moldadas em discos comprimindo o pó com uma prensa hidráulica.

4.4.3 Características físico-químicas

4.4.3.1 Determinação do pH em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹

O pH das partículas de pectina e de quitosana foi determinado de acordo com a metodologia proposta por BRASIL (2017) para determinação de pH na análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo. Pesaram-se 2 g da amostra e adicionaram-se 20 mL de água destilada. A suspensão foi homogeneizada e agitada sob movimentos circulares a cada 10 minutos. Após 30 minutos, o pH da suspensão foi medido a temperatura de 25 °C. O mesmo procedimento foi realizado substituindo-se a água por solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol L⁻¹ (pH 5,0 - 5,5). Esta solução foi utilizada para simular o pH do solo e o efeito da

concentração de sais presentes na solução de solo e (VAN RAIJ et al., 2001), uma vez que há expectativa de sugerir o uso das partículas como fertilizante.

4.4.3.2 Conteúdo de umidade

O conteúdo de umidade ($U_{105^{\circ}\text{C}}$), expresso em g H₂O/100 g de partículas, foi determinado em triplicata, pelo método gravimétrico. Uma amostra de 0,3 g de partículas foi pesada em balança de precisão milesimal, com o registro da massa G1 (g). A amostra foi levada à estufa, ajustada para 105 °C, por 24 h. Após a secagem, a amostra foi pesada e a massa G2 (g) foi registrada. O percentual de umidade (%) foi calculado de acordo com a Equação 4.

$$U_{105^{\circ}\text{C}} = \frac{100(G1-G2)}{G1} \quad (4)$$

4.4.3.3 Massa solubilizável em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹

A fração de massa solubilizável foi quantificada gravimetricamente, segundo metodologia adaptada de Irissin-Mangata et al. (2001). Inicialmente, a umidade de uma amostra (0,4 g) de partículas foi determinada (105 °C / 24 h). Uma outra amostra (0,4 g) foi pesada e então imersa em 100 mL de água destilada ou de solução de CaCl₂. 2H₂O 0,01 mol L⁻¹, e mantida sob agitação de 100 rpm por 24 h, em uma mesa agitadora orbital (Solab, SL-180/D, Brasil), à temperatura ambiente. O material remanescente foi recolhido por filtração em um papel filtro previamente seco e tarado. A massa seca final foi obtida após secagem em estufa a 105 °C / 24 h. A massa solubilizável foi expressa em função da massa seca inicial e da massa seca após imersão no meio líquido (Equação 5).

$$MS = \frac{m_o(100-\omega)-mf}{m_o(100-\omega)} .100 \quad (5)$$

em que: MS é a massa solubilizável em água (g MS/100 g massa seca), m_o é a massa inicial da amostra (g), mf é a massa seca final não solúvel (g) e ω é a umidade em base úmida (g H₂O/100g amostra).

4.4.3.4 Grau de intumescimento em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹

O grau de intumescimento foi determinado segundo a metodologia proposta por Sriamornsak e Nunthanid (1998). Uma massa conhecida de partículas (m_i , 0,4 g) foi pesada em um “saquinho de chá” e imersa em um béquer contendo 200 mL de água destilada ou solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹, sob agitação. A cinética de intumescimento foi avaliada ao longo de 24 h. Em determinados intervalos (0,25; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 360; 720; 1440 minutos), o saquinho era retirado, seco entre folhas de papel de filtro para retirar o excesso de líquido, e pesado novamente (m_u). O grau de intumescimento (GI) foi calculado em função da massa inicial de amostra de acordo com a Equação 6.

$$GI = \frac{m_u - m_i}{m_i} \quad (6)$$

O aumento relativo do diâmetro (D_t/D_i) das partículas foi avaliado em função do tempo (24 h) durante a imersão nos meios líquidos de acordo com De Souza et al. (2009). Uma massa conhecida de partículas (0,4 g) foi imersa em um béquer contendo 200 mL de água destilada ou solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹, sob agitação. As partículas eram retiradas, enxugadas entre folhas de papel de filtro e o diâmetro médio das partículas foi avaliado através do *Software Image J*®, pela medição de cinco partículas de cada repetição. O aumento relativo do diâmetro (D_t/D_i) foi calculado pelo quociente entre o diâmetro medido após imersão no meio líquido (D_t) e o diâmetro inicial (D_i) das partículas.

4.4.3.5 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das partículas foi avaliada em Analisador Termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo, modelo TGA/DSC1 (Schwerzenbach, Suíça). Aproximadamente 10 mg de amostra foram acondicionados em cadinho de Alumina (70 µL) e aquecidos da temperatura ambiente (25°C) até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera inerte de N₂ com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.4.3.6 Cristalinidade

A técnica da difração por raios X foi utilizada para análise da estrutura das partículas, principalmente da cristalinidade. Os difratogramas foram obtidos utilizando-

se refratômetro Rigaku Miniflex 600, com uma faixa de varredura $2\theta = 2^\circ$ a 90° , radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1518 \text{ \AA}$), velocidade de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$, tensão 40 kV e corrente 15 mA.

4.5 Teste de biodegradação em solo

Foi utilizado solo agrícola, da camada 0-20 cm, coletado em área experimental do Centro de Ciências Agrárias da UFSCar, *campus* de Araras-SP. O solo é classificado como Latossolo Vermelho distrófico (LVd), A moderado, de textura argilosa, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013). A caracterização química e física do solo foi realizada de acordo com Van Raij et al. (2001) e Claessen (1997).

4.5.1 Biodegradação por respirometria

A biodegradação das partículas no solo foi avaliada pelo método de respirometria, proposto por Anderson (1982) e de acordo com a norma ASTM 5988-18 (ASTM, 2018b). O solo foi mantido em bandejas por 72 h a temperatura ambiente e peneirado a 2,0 mm. A umidade do solo foi determinada por gravimetria (estufa a 105°C por 24 h).

Amostras das partículas (0,2 g) foram pesadas em triplicata e colocadas a 2 cm de profundidade em porções de 50 g de solo (altura total da camada de solo de 5 cm). Os frascos contendo solo e amostra foram incubados a 25°C em frascos de vidro com fechamento hermético contendo um recipiente com 10 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1} (Figura 9). Três frascos contendo apenas solo foram usados como controle negativo. A cada frasco foi adicionada a quantidade de água necessária para manter a umidade a 60% da capacidade de campo (CC) do solo.

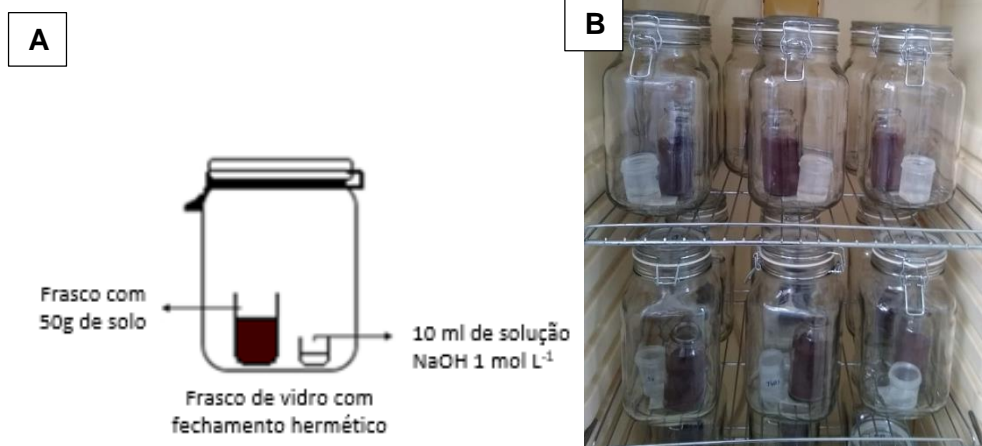


Figura 9. (A) Esquema experimental utilizado para determinação da biodegradação das partículas no solo por respirometria; (B) Frascos para incubação das amostras.

Ao longo dos 113 dias de experimento, os frascos foram abertos e o CO_2 capturado pela solução de NaOH foi precipitado com 2 mL de solução de cloreto de bário 10% (m/v). O NaOH excedente foi titulado com solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, usando fenolftaleína como indicador. A massa teórica de CO_2 (Mt_{CO_2}) produzida foi quantificada por estequiometria (Equação 7) através da massa de carbono (Y) da amostra determinada por Analisador Elemental modelo Vario MACRO Cube (Hanau, Alemanha), com temperatura do tubo de combustão de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. A massa real de CO_2 (Mr_{CO_2}) produzida foi calculada pela Equação 8.

$$Mt_{\text{CO}_2} (\text{mg}) = \frac{44 \cdot Y}{12} \quad (7)$$

$$Mr_{\text{CO}_2} (\text{mg}) = (V_{\text{CN}} - V_{\text{am}}) \cdot 22 \cdot 0,5 \quad (8)$$

em que V_{CN} é o volume de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado na titulação do frasco do controle negativo, V_{am} é o volume de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizado na titulação do frasco da amostra, 22 é o equivalente grama do CO_2 e 0,5 é a molaridade do HCl.

O grau de mineralização foi calculado pela Equação 9.

$$\text{Mineralização}(\%) = \frac{Mr_{\text{CO}_2}}{Mt_{\text{CO}_2}} \cdot 100 \quad (9)$$

4.5.2 Biodegradação por perda de massa

A biodegradação das partículas no solo também foi avaliada pelo método de perda de massa, de acordo com a norma ASTM D G160-12 (ASTM, 2012). O solo foi

mantido em bandejas por 72 h a temperatura ambiente e peneirado a 2,0 mm. A umidade do solo foi determinada por gravimetria (estufa a 105 °C por 24 h).

Amostras de partículas (0,5 g), em triplicata, foram transferidas para saquinhos de fibra de vidro (Figura 10) devidamente selados. As amostras foram então enterradas, em recipientes plásticos contendo 200 mL de solo, a uma profundidade de 2 cm. A cada recipiente foi adicionado a quantidade de água necessária para manter a umidade a 60% da capacidade de campo (CC) do solo. Estes então foram incubados a 25 °C e em períodos de tempo pré estabelecidos (5, 15, 25, 40, 55 e 75 dias) foram retiradas amostras para avaliação. Recipientes contendo apenas o saquinho de fibra de vidro foram utilizados como controle. Em dias alternados foi adicionada quantidade de água necessária para a manutenção da umidade do solo.

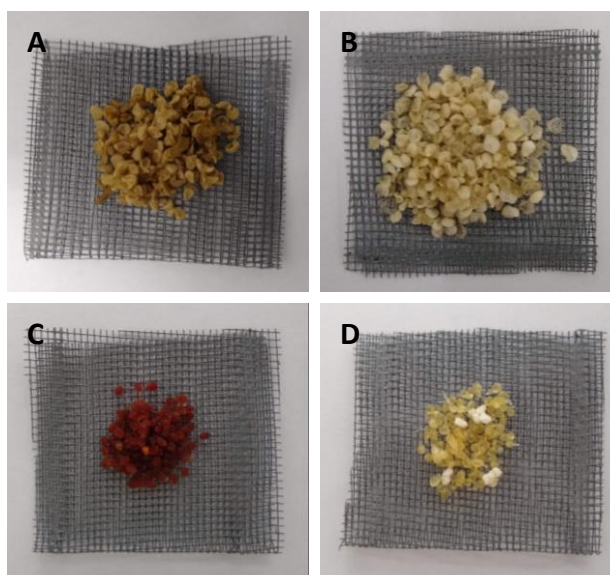


Figura 10. Amostras + saquinho utilizado na biodegradação por perda de massa: Pectina e vinhaça - Pec_V (A), Pectina e água - Pec_C (B), Quitosana e Vinhaça - Quit_V (C) e Quitosana e água - Quit_C (D).

Nos tempos estabelecidos, os saquinhos foram cuidadosamente desenterrados e o excesso de solo removido com o auxílio de um pincel. As amostras foram lavadas com etanol, para remover o solo aderido nas partículas. A massa seca da amostra foi determinada por gravimetria (estufa a 105 °C por 24 h), e a perda de massa determinada através da equação 10 (FRANCO et al., 2004).

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{(MS_i - MS_t)}{MS_i} \cdot 100 \quad (10)$$

em que MS_i é a massa seca inicial da amostra e MS_f é a massa seca da amostra no tempo.

4.6 Cinética de liberação de carbono (C), nitrogênio N, fósforo (P) e potássio (K)

A cinética de liberação de C, N, P e K das partículas foi realizada utilizando-se água ou de solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como meio de liberação. Amostras de partículas (1 g) foram transferidas para “saquinhos de chá” devidamente selados. Os saquinhos foram imersos em béqueres contendo 100 mL de água destilada e mantidos sob agitação constante (100 rpm) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em agitador orbital (PEREZ; FRANCOIS, 2016). Em intervalos pré-estabelecidos (0,083; 0,25; 0,33; 0,5; 0,667; 1; 1,5; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 120; 240; 420; 720; 1440; 1800; 2980; 4320; 5760; 7200; 8640; 13320; 16200 minutos), as partículas foram transferidas para outro béquer com renovação do meio de liberação. As concentrações de K no meio de liberação foram determinadas em fotômetro de chama (DM-62 Digimed), as concentrações de P inorgânico foram determinadas por espectrofotômetro (Hach DR5000) a 340nm, utilizando-se kit Fósforo UV (Laborlab, Brasil), e as de C e N em analisador TOC/TN Shimadzu®. As frações mássicas liberadas (M_t/M_∞) foram plotadas em função do tempo. Os resultados experimentais nos estágios iniciais da curva de liberação, ou seja, quando $M_t/M_\infty < 0,6$, foram ajustados ao Modelo da Lei da Potência (Equação 3) para determinação do mecanismo de liberação. O coeficiente difusional (n) e a constante (k) foram obtidos através dos coeficientes angular e linear da reta de $\ln(M_t/M_\infty)$ versus $\ln(t)$, respectivamente.

4.7 Retenção de umidade no solo

Ensaio de retenção de umidade foram realizados de acordo com metodologia adaptada de Zhou et al. (2018), em quintuplicata. Uma massa conhecida de partículas (0,4 g) foi misturada com 40 g de solo e colocados em tubos centrífugos plásticos com capacidade de 50 mL. Em seguida, foi adicionada quantidade de água suficiente ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) para manter o solo em três condições de umidade, de acordo com a capacidade de campo (CC) (20% CC, 60% CC e 100% CC). A adição de água ao tubos foi feita lentamente, com aferição da massa (W_i) em balança analítica. Foi realizado um

experimento controle, ou seja, solo sem as partículas nas diferentes capacidades de campo. Utilizaram-se amostras da camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e de um Neossolo Quartzarênico (RQ), com texturas argilosa e arenosa, respectivamente. Os tubos foram mantidos a temperatura ambiente e pesados diariamente (W_i), até a estabilização. A razão de evaporação de água (%W) foi calculada de acordo com a equação 11.

$$\%W = \frac{W_i - W_f}{V_{H_2O}} * 100 \quad (11)$$

4.8 Forma de análise dos resultados

Os resultados quantitativos da caracterização das partículas e do seu percentual de biodegradação no solo foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando significativos pelo teste F ($p < 0,05$), foram desdobrados para a comparação das médias pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram desempenhadas no *Software RStudio 3.2.4* (The R Foundation for Statistical Computing Platform, 2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da vinhaça

Os resultados da caracterização físico-química da vinhaça *in natura* utilizada na fabricação das partículas estão apresentados na Tabela 2.

A composição química da vinhaça, que vai determinar diretamente as características finais das partículas, é variável e depende da matéria-prima utilizada na produção de etanol e dos processos de fermentação e destilação aplicados (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011; HOARAU et al., 2018). Os valores encontrados na caracterização da vinhaça *in natura* (Tabela 2) pertencem a faixa de variação encontrada na literatura (SALOMON; LORA, 2009; SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014). Porém, os teores médios de potássio (1.200 mg L^{-1} de K_2O) estão abaixo dos encontrados para a vinhaça utilizada por Bettani (2018) (3.923 mg L^{-1} de

K₂O), que estudou o processo de obtenção de partículas de pectina e de quitosana utilizando a vinhaça como solvente. A natureza do mosto de origem é decisiva para a concentração de nutrientes na vinhaça, sendo evidentes as variações entre mosto de caldo, mosto de melaço e mosto misto. De acordo com o teor de potássio (Tabela 2), trata-se de vinhaça proveniente de caldo, que tipicamente apresenta valores de K₂O variando entre 1.000 a 2.100 mg L⁻¹ (SOARES; CASAGRANDE; NICOLOSO, 2014).

Tabela 2. Caracterização físico-química de vinhaça coletada em unidade sucroalcooleira da região de Araras/SP e utilizada na elaboração de partículas com biopolímeros.

Parâmetro	Valores
pH	4,2 ± 0,10
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	26139 ± 234
Sólidos solúveis (mg L ⁻¹)	6400 ± 0,40
Carbono (mg L ⁻¹ C)	10241 ± 745
Nitrogênio (mg L ⁻¹ N)	575 ± 17
Fósforo (mg L ⁻¹ P ₂ O ₅)	480 ± 44,7214
Potássio (mg L ⁻¹ K ₂ O)	1200 ± 141,42
Cálcio (mg L ⁻¹ CaO)	700 ± 122,47
Magnésio (mg L ⁻¹ MgO)	380 ± 44,72
Sulfato (mg L ⁻¹ SO ₄ ⁻²)	1260 ± 54,77
Cobre (mg L ⁻¹)	0,26 ± 0,013
Ferro (mg L ⁻¹)	3,80 ± 0,447
Manganês (mg L ⁻¹)	1,83 ± 0,274
Zinco (mg L ⁻¹)	1,29 ± 0,230

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais.

5.2 Caracterização das partículas

5.2.1 Características físicas

5.2.1.1 Aspecto visual e morfologia

Visualmente, todas as partículas produzidas apresentaram matriz polimérica homogênea (Figura 11). No entanto, observou-se que as partículas Pec_V (Figura 11 A) apresentaram formato esférico, enquanto as partículas Pec_C (Figura 11 B)

apresentaram formato achatado discoidal. As partículas Quit_V e Quit_C (Figuras 11 C e D) apresentaram formato esférico bem definido. A esfericidade é a característica física do fertilizante que exprime o quanto a forma da partícula se aproxima da forma esférica, sendo útil para determinar as propriedades de revestimento, manuseio, fluidez, transporte, armazenamento e distribuição (RODELLA, 2018). O formato esférico tem a menor relação entre a área superficial e o volume, o que implica menor velocidade de reação do fertilizante com o solo. A maior esfericidade confere maior qualidade ao fertilizante, pois permite o aumento da fluidez e a diminuição da tendência ao empedramento, devido ao número reduzido de pontos de contato entre as partículas por unidade de massa de fertilizante. A ureia é considerada o fertilizante com maior esfericidade, enquanto o cloreto de potássio é a partícula mais irregular (RODELLA, 2018).

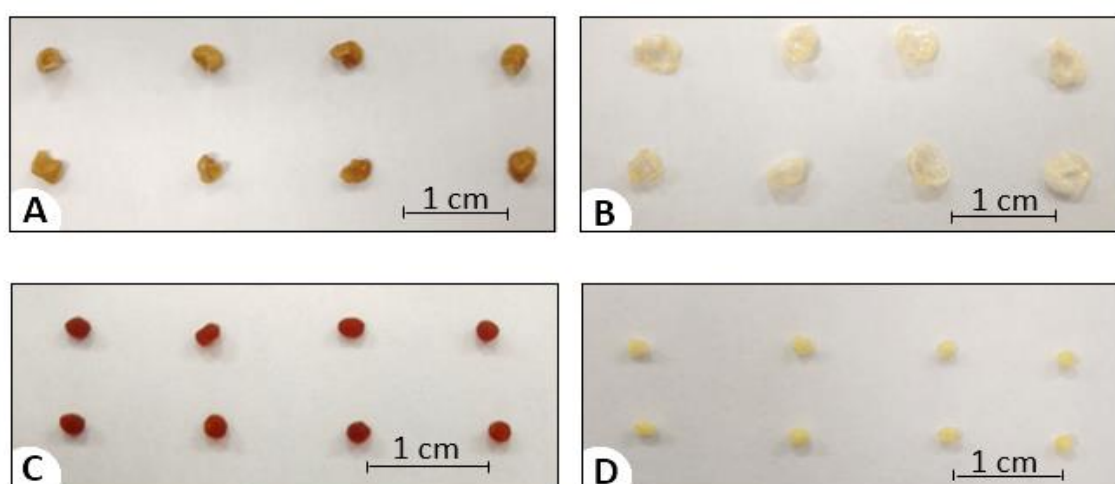


Figura 11. Aspecto visual das partículas: Pectina e vinhaça - Pec_V (A), Pectina e água - Pec_C (B), Quitosana e Vinhaça - Quit_V (C) e Quitosana e água - Quit_C (D).

O formato achatado das partículas Pec_C refletiu uma estrutura polimérica menos estável das partículas de pectina produzidas com água destilada como solvente. Provavelmente, os componentes solúveis da vinhaça (açúcares, ácidos e glicerol) reduziram a atividade de água da solução, que em associação com o baixo pH do meio, promoveram maior interação entre as cadeias de ácido galacturônico da pectina, aumentando assim a estabilidade do gel. Além disso, a presença de íons Ca na vinhaça pode contribuir para a reticulação das porções não esterificadas da pectina (FLUTTO, 2003).

A morfologia da superfície das partículas íntegras e em corte de pectina e de quitosana, avaliadas por microscopia eletrônica de varredura, pode ser observada nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

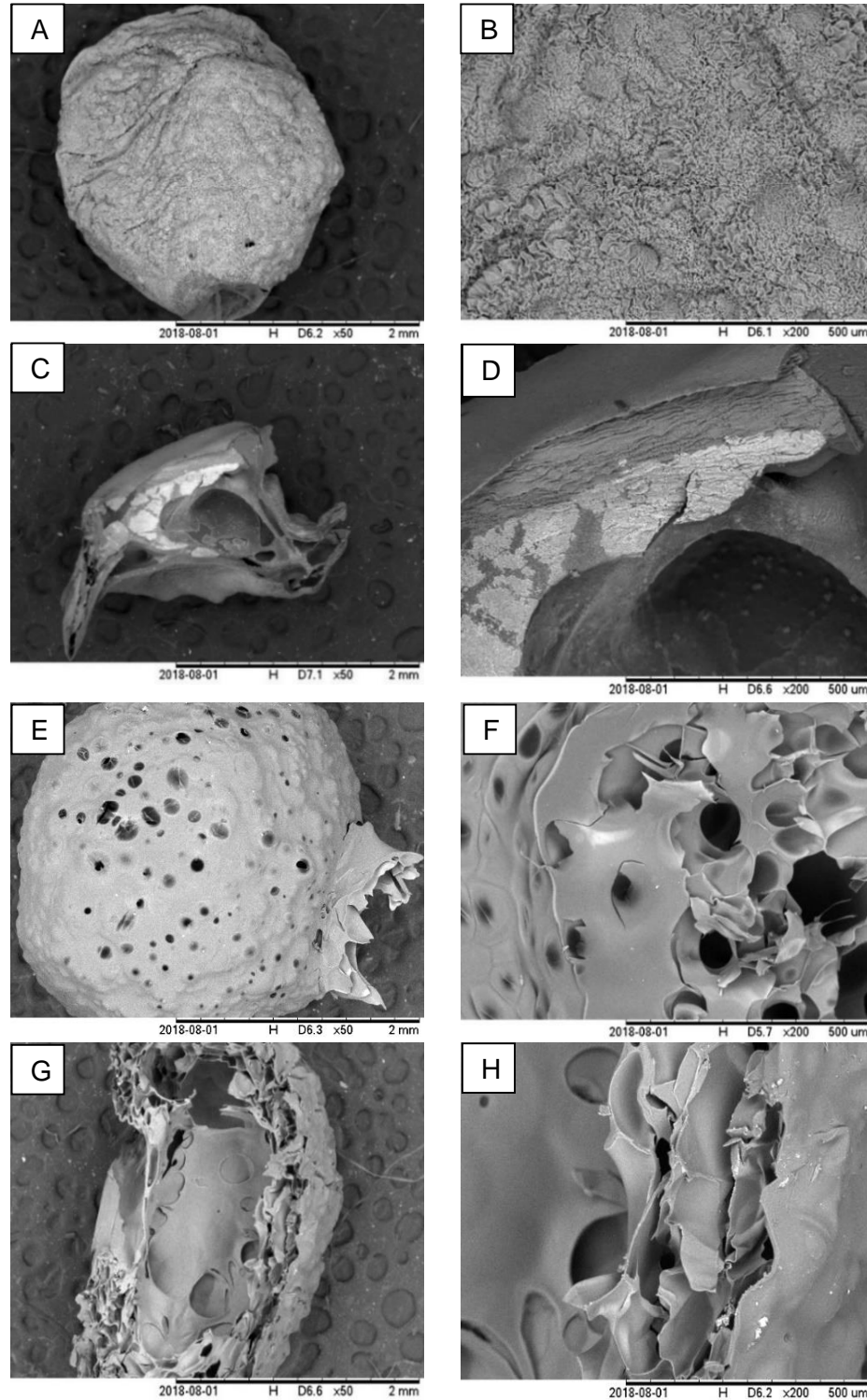


Figura 12. Micrografias das partículas de Pec_V (íntegra A e B e em corte C e D) e Pec_C (íntegra E e F e em corte G e H); aumentos de 50X (A, C, E e G) e de 200X (B, D, F e H).

Observou-se pela análise por MEV que a partícula de pectina com vinhaça apresentou formato esférico definido e superfície contínua, porém rugosa (Figuras 12A e 12B). A alta volatilidade do etanol e do ácido acético utilizados no preparo das partículas pode ter acelerado a taxa de secagem do material, promovendo alterações na superfície das partículas (SUN et al., 2011). A partícula de pectina controle, apesar de formato esférico, apresentou estrutura colapsada com cavidades na superfície (Figura 12E e 12F).

A estrutura interna das partículas Pec_V (Figura 12C e 12D) foi considerada densa (Figura 12D), apesar de apresentar espaços vazios (Figuras 12C e 12D). As partículas Pec_C (Figura 12G e 12H) foram porosas e lamelares. Essas diferenças na morfologia das partículas Pec_V e Pec_C corroboram as demais propriedades, que sugeriram maior estabilidade das partículas de pectina com vinhaça.

A superfície da partícula Quit_C (Figuras 13E e 13F) apresentou rugosidade e não foi completamente esférica, enquanto a superfície das partículas Quit_V (Figuras 13A e 13B) apresentaram superfície mais lisa e formato esférico definido. A superfície rugosa encontrada nas partículas de Quit_C também foi observada por Ko et al. (2002) em esferas de quitosana preparadas por reticulação iônica através da pulverização de solução polimérica em solução reticulante (TPP) e por Sun et al. (2011) em esferas de quitosana preparadas por reticulação iônica com TPP através do gotejamento da solução polimérica em solução reticulante.

A estrutura interna das partículas de quitosana (Quit_V e Quit_C) foi densa e uniforme (Figuras 13C, D, G e H). Ressalta-se que o aspecto deformado do corte da partícula Quit_C pode ter sido causado pela deformação no momento da fratura, já que trata-se de material mais rígido.

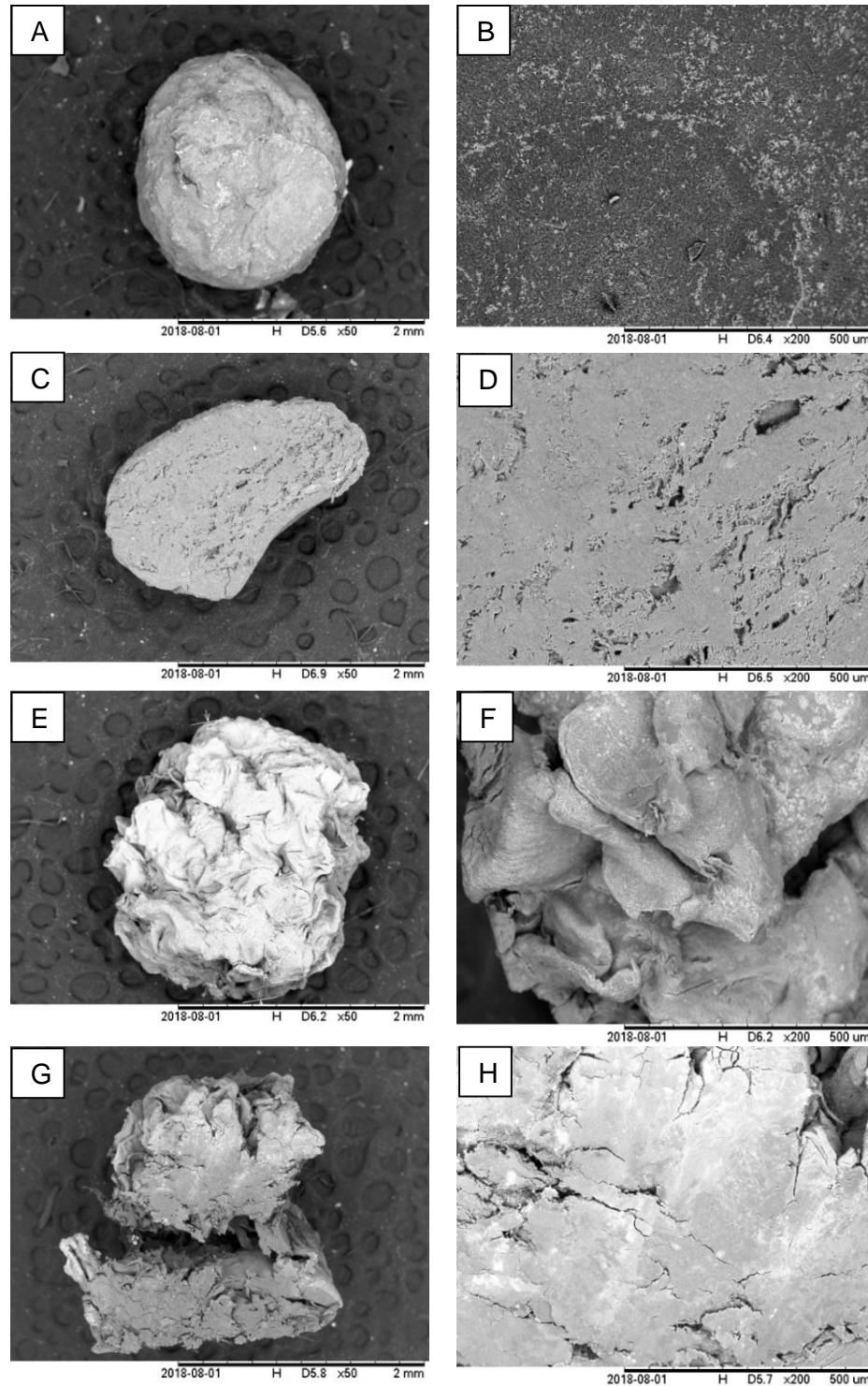


Figura 13. Micrografias das partículas Quit_V (inteira A e B, e em corte C e D) e Quit_C (inteira E e F, e em corte G e H); aumentos de 50X (A, C, E e G) e de 200X (B, D, F e H).

Os resultados das determinações de diâmetro médio das partículas pelo software Image J® estão apresentados na Tabela 3. As partículas de quitosana apresentaram diâmetro médio menor (2,09 mm) em relação as de pectina (3,01 mm). Isto pode ser devido a reticulação mais efetiva da quitosana com o TPP, comparada

com a da pectina em solução de etanol e de Ca^{+2} . Outros fatores também podem determinar o tamanho da partícula, tais como a concentração do biopolímero, condições de reticulação e preparo das partículas (KO et al., 2002).

Tabela 3. Diâmetro médio das partículas de pectina e de quitosana determinado pelo software Image J®.

Formulação	Diâmetro médio (mm)
Pec_V	3,01 ($\pm 0,54$) ^b
Pec_C	4,08 ($\pm 0,45$) ^a
Quit_V	2,09 ($\pm 0,20$) ^c
Quit_C	2,27 ($\pm 0,39$) ^c

Média \pm desvio padrão de dez determinações experimentais; letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

O diâmetro médio das partículas de pectina variou de 3,01 (Pec_V) a 4,08 mm (Pec_C). O maior tamanho das Pec_C deveu-se à estrutura colapsada das partículas, que apresentaram formato de disco após a secagem. As partículas de quitosana tiveram diâmetro médio que variou de 2,09 (Quit_V) a 2,27 mm (Quit_C), não apresentando diferença significativa entre Quit_V e Quit_C.

5.2.1.2 Especificação granulométrica

As Figuras 14 e 15 mostram a retenção de partículas Pec_V e Quit_V, respectivamente, em conjunto de peneiras com diâmetro de malha decrescente.

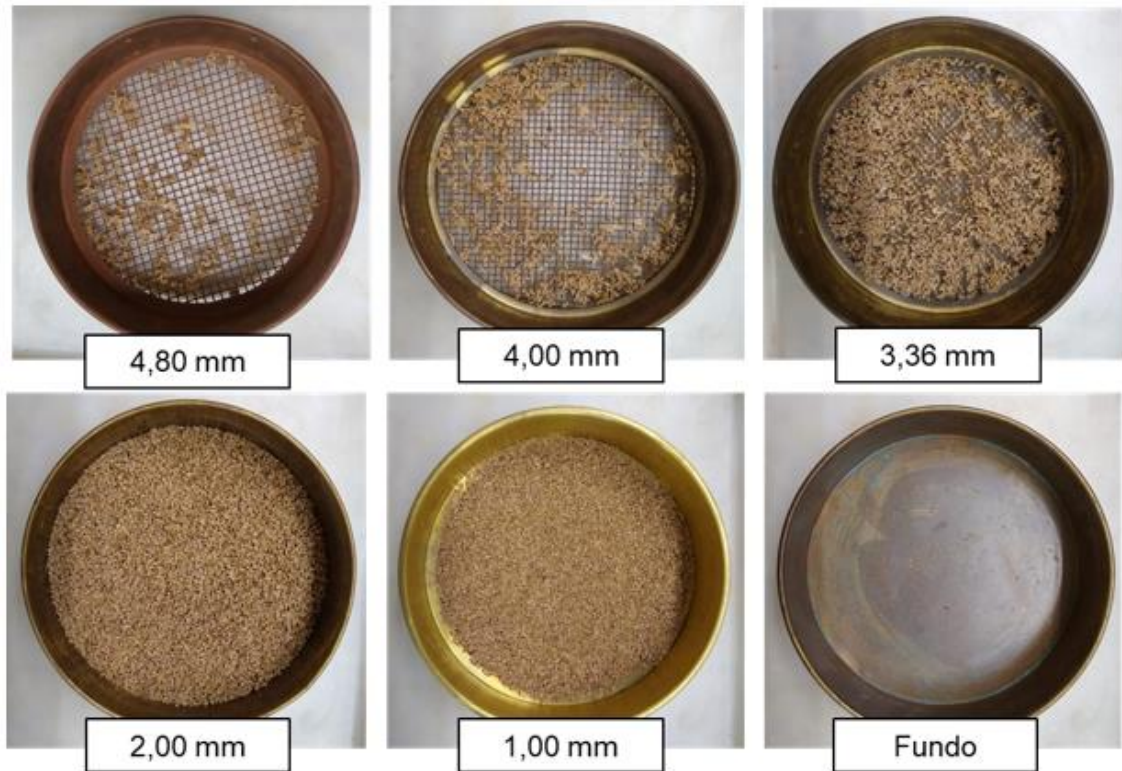


Figura 14. Retenção de partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) em conjunto de peneiras de com abertura de malha (mm) decrescente.

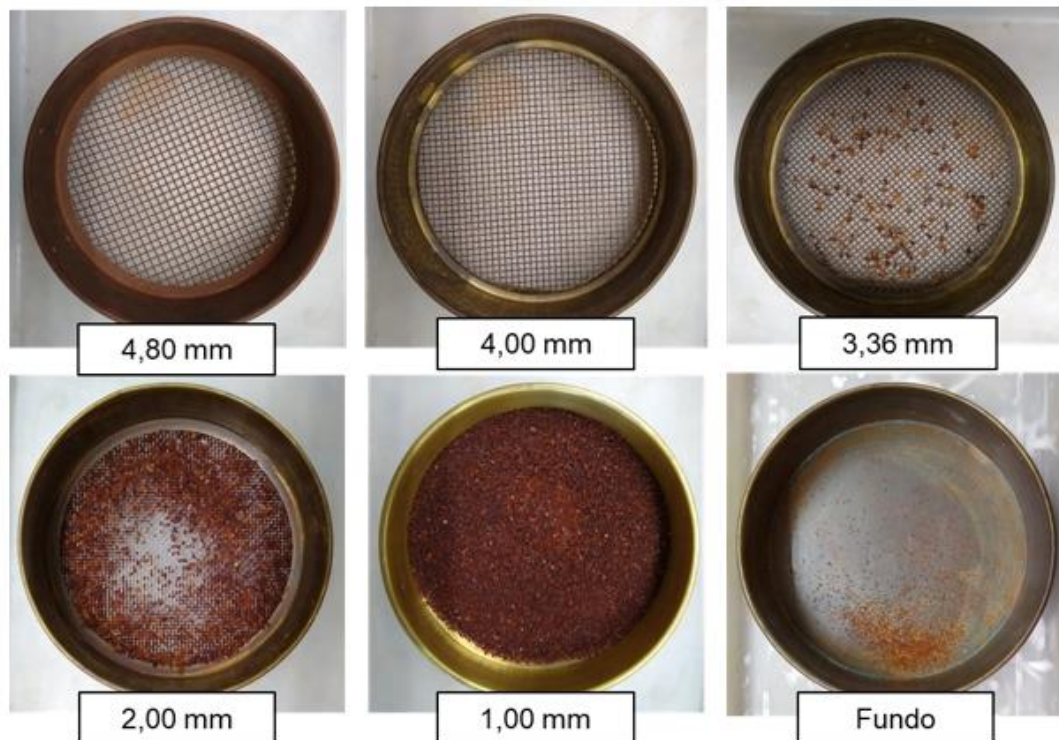


Figura 15. Retenção de partículas de quitosana-vinhaça (Quit_V) em conjunto de peneiras de com abertura de malha (mm) decrescente.

As partículas de quitosana-vinhaça (Quit_V) apresentaram especificação granulométrica de material farelado grosso (Instrução Normativa nº 25/2009; Tabela 1), pois 100% do material passou pela peneira de abertura de malha de 4,80 mm (ABNT nº 4) e 99,3% ficou retido na peneira de abertura de malha de 1,00 mm (ABNT nº 18) (Tabela 4).

Tabela 4. Percentual de material passante e retido em peneiras de diferentes aberturas de malha.

Peneira		¹ Pec_V			² Quit_V		
ABNT	Abertura mm	m _{retida} g	Retido ----- % -----	Passante -----	m _{retida} g	Retido ----- % -----	Passante -----
Nº 4	4,80	3,35	3,04	96,96	0,00	0,00	100,00
Nº 5	4,00	6,48	5,87	94,13	0,00	0,00	100,00
Nº 6	3,36	13,31	12,07	87,93	3,22	1,34	98,66
Nº 10	2,00	64,83	58,77	41,23	34,25	14,23	85,77
Nº 18	1,00	22,70	20,58	79,42	201,80	83,82	16,18
Fundo		0,07		0,06	1,63		0,67

¹massa inicial = 110,31 g; ²massa inicial = 240,76 g

Houve dificuldade de classificação das partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) quanto à especificidade granulométrica. O material não atendeu completamente aos critérios de classificação como granulado devido à retenção de 8,9% de partículas na peneira de abertura de malha de 4,00 mm (Tabela 4). Considerou-se que 100% das partículas Pec_V passou pela peneira de abertura de malha de 4,80 mm (ABNT nº 4). O percentual de 3,0% de partículas retidas na peneira nº 4 foi devido à formação de aglomerados que não representaram a natureza física do material, pois puderam ser desfeitos com facilidade. Apenas 0,06% das partículas passaram pela peneira de abertura de malha de 1,00 mm (ABNT nº 18). Dessa forma, considerou-se que as partículas Pec_V também apresentaram especificação granulométrica de material farelado grosso (Instrução Normativa nº 25/2009; Tabela 1), tal como as partículas Quit_V.

5.2.1.3 Densidade volumétrica ou densidade a granel solta

A densidade aparente das partículas variou de 166 (Pec_V) a 846 kg m³ (Quit_V), que foram consideradas leves quando comparadas aos valores de densidade da maioria dos fertilizantes comerciais (Tabela 5).

Tabela 5. Densidade a granel solta das partículas de pectina e quitosana e de fertilizantes comerciais.

Formulação	Densidade (kg m³)
Pec_V	165,98 (± 1,68) ^d
Pec_C	259,79 (± 3,07) ^c
Quit_V	845,65 (± 2,78) ^a
Quit_C	445,93 (± 3,30) ^b
¹Fertilizantes comerciais	
Ureia granulada	720-820
Sulfato de amônio granulado	785-1.040
Sulfato de amônio farelado	1.000-1.100
Fosfato monoamônico granulado	900-1.100
Fosfato monoamônico pó	850-1.000
Superfosfato simples granulado	900-1.200
Superfosfato triplo granulado	950-1.200
Cloreto de potássio granulado	950-1.200

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

¹Fonte: Rodella (2018).

A densidade das partículas Pec_V foi menor que das partículas Pec_C, a maior densidade das partículas Pec_C pode ser devido ao seu formato de disco, que faz com que esta se acomode melhor na proveta do que as partículas Pec_V. A adição de vinhaça às partículas de quitosana quase duplicou a densidade do material. No caso da aplicação como fertilizante agrícola, a variação na densidade não resulta em problemas de segregação, no caso de sua mistura com outros materiais, mas tem sérias implicações na distância de lançamento das partículas aplicadas por adubadoras centrífugas, resultando em distribuição desuniforme (ABBOU-OUCHERIF et al., 2017; ALCARDE, 2007). Neste tipo de distribuição, o fertilizante é

propelido através do ar e partículas de diferentes tamanhos e/ou densidades não seguem a mesma direção e não alcançam a mesma distância (RODELLA, 2018).

5.2.1.4 Resistência a compressão

As propriedades mecânicas são características importantes, pois permitem antever o comportamento de um material. Um bom fertilizante deve ser resistente o suficiente para suportar o manuseio, transporte e armazenamento, sem que ocorra quebra ou deformação dos grânulos (MIELDAZYS et al., 2017; WALKER et al., 1997). A Tabela 6 mostra os resultados de resistência à compressão das partículas secas e intumescidas em água e em solução simulante de solo (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹).

As partículas intumescidas apresentaram resistência à compressão significativamente menor do que as partículas secas. Isto indicou que as partículas ficaram mais macias e menos resistentes, como relatado por Walker et al. (1997) quando expuseram partículas de NPK à umidade. A água atua como um plastificante em matrizes hidrofílicas, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas. Entretanto, não houve diferença significativa na força de compressão das partículas intumescidas nos dois meios líquidos.

Tabela 6. Resistência à compressão das partículas secas e úmidas em água e em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹.

Formulação	Resistência à compressão (N)		
	Seca	Em água	Em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹
Pec_V	46,14 ($\pm 8,00$) ^{A,b}	1,10 ($\pm 0,46$) ^{B,c}	1,40 ($\pm 0,50$) ^{B,c}
Pec_C	31,59 ($\pm 9,36$) ^{A,c}	1,20 ($\pm 0,44$) ^{B,c}	1,64 ($\pm 0,68$) ^{B,c}
Quit_V	76,26 ($\pm 6,55$) ^{A,a}	8,10 ($\pm 0,54$) ^{B,a}	8,13 ($\pm 1,01$) ^{B,a}
Quit_C	82,18 ($\pm 16,18$) ^{A,a}	4,56 ($\pm 0,73$) ^{B,b}	4,30 ($\pm 0,64$) ^{B,b}

Média \pm desvio padrão de dez determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna e maiúsculas diferentes linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

A resistência à compressão das partículas de quitosana foi maior quando comparada à das de pectina, tanto no estado seco quanto intumescido. Estes resultados eram esperados, uma vez que a resistência mecânica é fortemente influenciada pelo grau de reticulação da matriz (BRACCINI; PEREZ, 2001; FANG et

al., 2008), e estão de acordo com o observado na avaliação morfológica e nas demais caracterizações.

A adição da vinhaça não afetou a resistência à compressão das partículas de quitosana, mas aumentou significativamente a das partículas de pectina no estado seco, confirmando a maior estabilidade das partículas Pec_V em relação às Pec_C.

Outros fatores, além do grau de reticulação, podem afetar a resistência mecânica. Walker et al. (2003) relataram que quanto mais esférica é a partícula maior sua resistência mecânica, pois há menos pontos de propagação de fratura na superfície. Observando-se a Figura 11, notou-se que as partículas de quitosana apresentaram formato esférico mais definido em relação as partículas de pectina e, conseqüentemente, apresentaram maior resistência à compressão (Tabela 6).

Biskupski et al. (2012) avaliaram a resistência à compressão de fertilizantes nitrogenados, fertilizantes fosfatados, fertilizantes potássicos e fertilizantes NP e concluíram que a resistência mecânica foi satisfatória e alta para os fertilizantes avaliados, com forças de compressão variando entre 36 N e 120 N. As partículas secas apresentaram resistência à compressão dentro dos limites esperados para os fertilizantes comerciais (Tabela 6).

5.2.1.5 Ângulo de repouso estático (α_e)

Os valores de ângulo de repouso estático de partículas de pectina e de quitosana e de fertilizantes comerciais estão na Tabela 7.

As partículas controle, de pectina e de quitosana, sem adição de vinhaça, apresentaram ângulos de repouso semelhantes. A adição de vinhaça proporcionou efeitos distintos nas partículas de pectina e de quitosana quanto aos valores de α_e . O ângulo de repouso das partículas de pectina aumentou 3,2 ° com a adição da vinhaça, sendo significativamente maior do que o das demais partículas. Partículas de quitosana tiveram o α_e diminuído em 2° com o acréscimo da vinhaça na sua composição (Tabela 7). O α_e reflete a fluidez de materiais particulados, que é de particular importância na eficiência de distribuição de fertilizantes por indicar a capacidade de livre escoamento pelos sistemas mecânicos de aplicação. Quanto menor o valor de α_e , maior é a fluidez do material. Produtos com característica de livre escoamento apresentam valores de α_e que variam de 30 a 35 ° (ALCARDE, 2007), de

forma que a adição de vinhaça afetou negativamente a fluidez das partículas de pectina (Tabela 7).

Tabela 7. Ângulo de repouso estático (α_e) das partículas de pectina e quitosana e de fertilizantes comerciais.

Formulação	α_e (°)
Pec_V	36,4 (\pm 1,14) ^a
Pec_C	33,2 (\pm 0,71) ^b
Quit_V	32,0 (\pm 1,30) ^c
Quit_C	34,0 (\pm 1,22) ^b
¹Fertilizantes comerciais	
Nitrato de amônio	29
Ureia	32
Cloreto de Potássio	37
Formulação NPK 15-15-15	35
Formulação NPK 02-18-18	35

Média \pm desvio padrão de cinco determinações experimentais; letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

¹Fonte: Rodella (2018).

5.2.2 Características químicas

5.2.2.1 Teores de carbono, macro e micronutrientes

Os teores de carbono (C), de macronutrientes primários (N, P e K), de macronutrientes secundários (Ca, Mg e S) e de micronutrientes das partículas de pectina e de quitosana estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10. A variação dos teores de nutrientes presentes nas partículas foi associada ao biopolímero, ao reticulante e a presença ou não de vinhaça.

Os teores de carbono (C) foram maiores nas partículas de pectina, não havendo diferença estatística entre Pec_C e Pec_V.

Os teores de nitrogênio (N) foram maiores nas partículas Pec_V e Quit_V, indicando que a adição da vinhaça contribuiu para o incremento deste elemento. Os teores de N nas partículas de quitosana foram maiores em relação aos da pectina, devido a presença de grupamentos amínicos na estrutura do biopolímero (Figura 4).

Os teores de fósforo (P) nas partículas de pectina não foram estatisticamente diferentes. O alto teor de P das partículas de quitosana em relação ao das de pectina foi atribuído ao tripolifosfato de sódio (TPP), reticulante utilizado na sua elaboração (Figura 5).

Tabela 8. Teores de carbono e de macronutrientes primários nas partículas de pectina e de quitosana.

Partículas	C	N	P	K
	g kg ⁻¹			
Pec_V	337,66 (±1,22) ^a	11,81 (±0,37) ^c	8,45 (±0,07) ^c	22,69 (±0,42) ^a
Pec_C	345,80 (±2,20) ^a	4,64 (±0,05) ^d	5,65 (±0,35) ^c	1,07 (±0,25) ^c
Quit_V	264,60 (±0,54) ^b	47,76 (±1,47) ^a	71,30 (±0,85) ^b	11,83 (±1,06) ^b
Quit_C	221,32 (±5,60) ^c	43,32 (±0,75) ^b	87,05 (±2,47) ^a	1,00 (±0,10) ^c

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

A adição de vinhaça às partículas contribuiu para o aumento significativo do teor de potássio (K). As partículas de pectina com vinhaça (Pec_V) apresentaram maior teor de K do que as partículas de quitosana com vinhaça (Quit_V). Isso pode ser devido a alta mobilidade do íon K⁺ em meio aquoso, que pode se desprender com facilidade das partículas na etapa de reticulação. Como para a pectina utilizou-se etanol absoluto e para a quitosana utilizou-se um meio aquoso, na pectina ocorre menor solubilização do K no reticulante. Além disso a quitosana apresenta caráter catiônico, ou seja, tendência de reter ânions e de repelir cátions.

O uso de CaCl₂ como reticulante das partículas de pectina fez com que os teores de cálcio (Ca) fossem significativamente maiores do que nas partículas de quitosana. Houve aumento significativo de cálcio nas partículas de pectina com vinhaça (Pec_V) e de quitosana com vinhaça (Quit_V).

Notou-se um aumento significativo nos teores de magnésio (Mg) e de enxofre (S) quando foi utilizada vinhaça como solvente.

Tabela 9. Teores de macronutrientes secundários nas partículas de pectina e de quitosana.

Partículas	Ca	Mg	S
	g kg ⁻¹		
Pec_V	36,89 (±0,70) ^a	2,40 (±0,17) ^a	18,04 (±0,45) ^a
Pec_C	26,45 (±0,50) ^b	0,57 (±0,15) ^c	2,28 (±0,14) ^c
Quit_V	9,45 (±0,21) ^c	2,17 (±0,20) ^a	7,98 (±0,24) ^b
Quit_C	4,40 (±1,69) ^d	1,25 (±0,07) ^b	0,60 (±0,01) ^d

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

Tabela 10. Teores de micronutrientes nas partículas de pectina e de quitosana.

Partículas	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg kg ⁻¹			
Pec_V	5,84 (±0,40) ^a	83,60 (±4,39) ^a	21,95 (±2,32) ^a	15,93 (±1,51) ^a
Pec_C	5,03 (±0,63) ^a	44,40 (±3,78) ^c	0,42 (±0,11) ^c	15,87 (±2,21) ^a
Quit_V	6,15 (±0,85) ^a	76,80 (±2,17) ^b	14,87 (±0,40) ^b	14,96 (±2,29) ^a
Quit_C	5,17 (±0,71) ^a	44,40 (±3,21) ^c	0,32 (±0,18) ^c	10,55 (±1,16) ^b

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

Os teores de micronutrientes foram mais elevados nas partículas com vinhaça do que nas partículas controle, com exceção para o teor de cobre em todas as partículas e para o teor de zinco nas partículas de pectina, que não apresentaram diferença estatística com e sem vinhaça. Isso indicou que a vinhaça atuou como fonte de micronutrientes no preparo das partículas.

De modo geral, a adição da vinhaça nas partículas contribuiu para o aumento nos teores de nutrientes quando comparado com os das partículas controle. As partículas não suprem todos os nutrientes, para a aplicação como fertilizante teríamos a possibilidade de enriquecimento das partículas com nutrientes conforme a necessidade da cultura a ser aplicada.

5.2.2.2 Estrutura química

Os espectros das partículas de pectina controle (Pec_C) e de pectina com vinhaça (Pec_V) estão apresentados na Figura 16. Para as partículas Pec_C, foi

possível encontrar três regiões típicas de polissacarídeos (ASSIFAQUI et al., 2010; COIMBRA et al., 2011). Na primeira região, localizada de 3600 a 1800 cm^{-1} , observaram-se uma banda larga em 3331 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H, e uma banda em 2935 cm^{-1} , que correspondeu ao alongamento da ligação C-H dos grupos CH, CH₂ e CH₃. A segunda região (1800 a 1500 cm^{-1}) é de grande interesse para a avaliação das vibrações do grupo carbonila e do grau de metoxilação da pectina, pois é possível observar a absorção de infravermelho dos grupos ácidos carboxílicos livres e esterificados das moléculas do biopolímero. A banda em 1730 cm^{-1} corresponde ao grupo metil éster (COOCH₃) e ao ácido carboxílico não dissociado (COOH), enquanto a banda em 1631 cm^{-1} é atribuída a vibração de alongamento assimétrico do grupo carbonila do íon carboxilato (COO⁻). A maior intensidade do pico em 1730 cm^{-1} confirma o alto grau de metoxilação da pectina utilizada (SZYMANSKA-CHARGOT; ZDUNEK, 2013). Os grupos carboxílicos ionizados (COO⁻) absorvem tipicamente 1610 cm^{-1} (SZYMANSKA-CHARGOT; ZDUNEK, 2013). Estes grupos funcionais podem interagir eletrostaticamente com íons Ca⁺², conforme descrito pelo modelo “caixa de ovos”, deslocando os íons monovalentes presentes como K⁺ e Na⁺. Alguns autores relatam o deslocamento deste pico de absorção devido a essa interação, podendo sugerir a interação dos íons Ca do reticulante com as porções não metoxiladas da pectina (ASSIFAQUI et al., 2010). Este efeito corrobora o aumento da estabilidade das partículas com a presença do íon Ca na vinhaça e no reticulante. A terceira região, conhecida como ‘*fingerprint*’ por ser específica de cada composto, está abaixo de 1500 cm^{-1} e corresponde a vibração das ligações C-C, C-O-C, C-OH da estrutura do polissacarídeo e das ligações glicosídicas (ASSIFAQUI et al., 2010; COIMBRA et al., 2011; KOWALONEK, 2017).

As partículas de pectina com vinhaça (Pec_V) apresentaram bandas de absorção típicas para pectina. Algumas alterações em relação ao espectro das partículas pectina controle (Pec_C) foram identificadas. A amostra Pec_V apresentou uma banda em 3540 cm^{-1} , que pode ser atribuída as vibrações de estiramento axial das ligações N-H em amidas primárias, de acordo com o observado por Doelsch et al. (2009) para vinhaça. Pode-se observar a presença das bandas correspondentes ao grupo metil éster (COOCH₃) e ao ácido carboxílico não dissociado (COOH), em 1737 cm^{-1} , e a vibração de alongamento assimétrico do grupo carbonila do íon carboxilato (COO⁻), em 1621 cm^{-1} . No entanto, observou-se uma intensificação da

banda em 1621 cm^{-1} , provavelmente devido a presença de ácidos carboxílicos advindos da vinhaça.

As bandas observadas entre 1010 e 1100 cm^{-1} , para os dois espectros (Figura 16), podem ser atribuídas a ligação C-O de açúcares, álcoois, ácidos, ésteres e éteres. O pico em 1100 cm^{-1} foi intensificado para Pec_V, devido a presença da vinhaça. As bandas observadas em 667 e 603 cm^{-1} para Pec_V podem ser atribuídas a presença de sais inorgânicos da vinhaça, como cloretos ou sulfatos (DOELSCH et al., 2009).

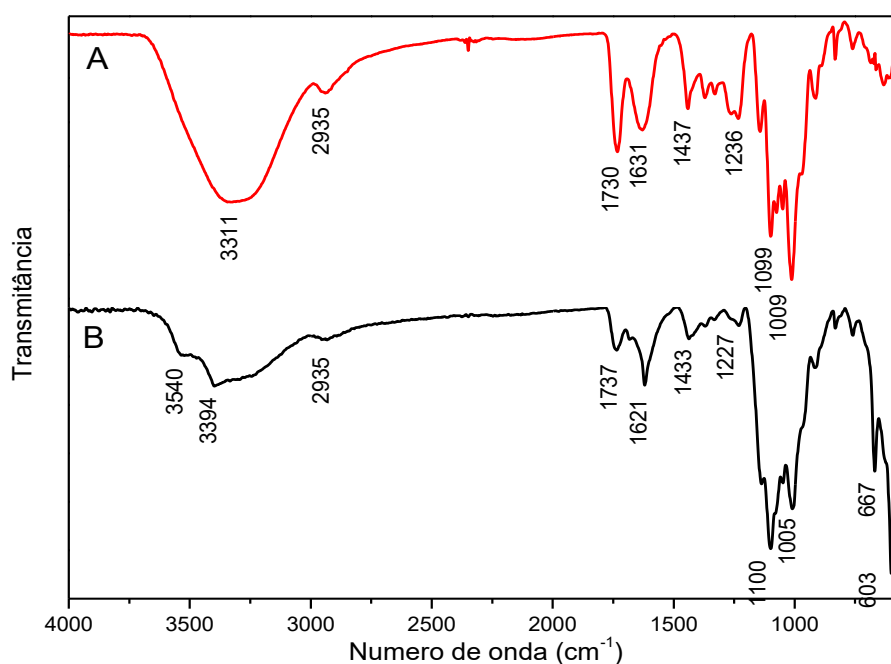


Figura 16. Espectro de FTIR das partículas (A) de pectina controle (Pec_C) e (B) de pectina e vinhaça (Pec_V).

Os espectros de FTIR das partículas de quitosana controle (Quit_C) e quitosana vinhaça (Quit_V) estão apresentados na Figura 17. Para as partículas Quit_C, uma banda larga encontrada na região entre 3500 e 3200 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações O-H e N-H. A banda encontrada em 2887 cm^{-1} pode ser associada à vibração da ligação C=O. Na região de 1500 a 1800 cm^{-1} , observaram-se duas bandas características. A primeira em torno de 1634 cm^{-1} , referiu-se ao estiramento da ligação C=O da amida I dos grupos acetilados da quitosana. A segunda, em 1544 cm^{-1} , foi atribuída à deformação angular da ligação N-H e ao estiramento da ligação C-N dos grupamentos amínicos protonados (FERREIRA TOMAZ et al., 2018). Nas frequências abaixo de 1500 cm^{-1} , pode-se observar

bandas características da região de 'fingerprint'. As bandas em 1377 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento dos grupos CH_3 . A banda em 1031 cm^{-1} indicou o estiramento das ligações $\text{C}=\text{O}$ dos grupos $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e CH_2CO . Em 1155 e em 928 cm^{-1} , observou-se um ombro no espectro, que é típico da vibração da ligação $\text{P}=\text{O}$, e uma banda que pode ser atribuída a ligação $\text{P}-\text{O}$, respectivamente, devido a reticulação com TPP, semelhante ao encontrado por outros autores (BHUMKAR; POKHARKAR, 2006; Mi et al., 2003; RODRIGUES; DA COSTA; GRENHA, 2012).

Os espectros de Quit_C e Quit_V apresentaram bandas características da quitosana (Figura 17). Comparando-se os espectros, notou-se o deslocamento e a intensificação das bandas em 1634 e 1544 cm^{-1} para 1629 e 1548 cm^{-1} , respectivamente, que podem ser atribuídos à presença dos grupos carboxílicos advindos da vinhaça (BETTANI, 2018; DOELSCH et al., 2009).

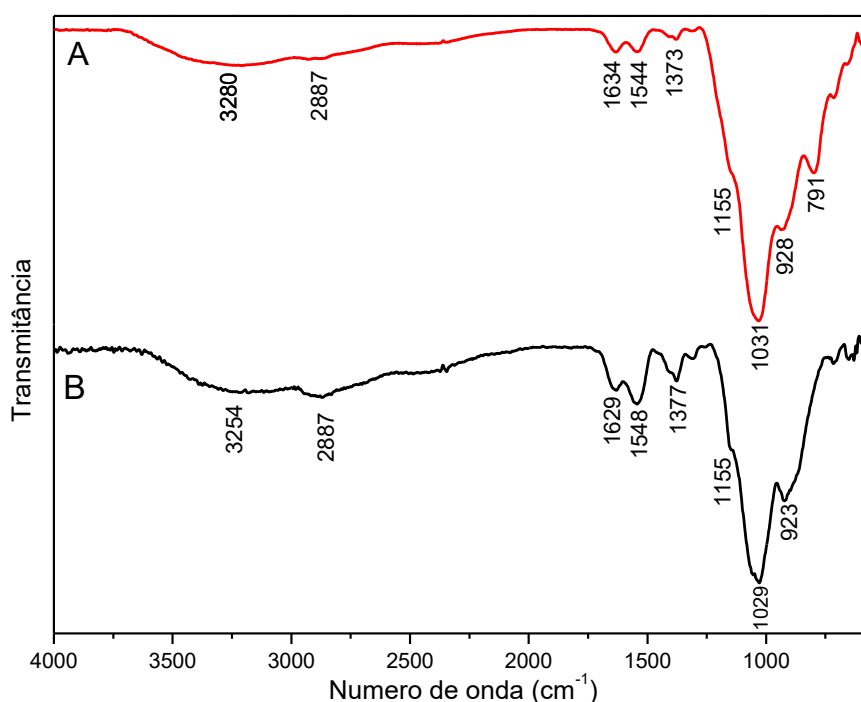


Figura 17. Espectro de FTIR das partículas (A) de quitosana controle (Quit_C) e (B) de quitosana e vinhaça (Quit_V).

5.2.3 Características físico-químicas

5.2.3.1 pH em água e em cloreto de cálcio $0,01\text{ mol L}^{-1}$

O pH das partículas de pectina, avaliado após 30 minutos de contato das partículas com os meios líquidos (água ou solução de $\text{CaCl}_2\ 0,01\text{ mol L}^{-1}$), foi mais

baixo em comparação com os das partículas de quitosana (Tabela 11). A solução de TPP, utilizada na reticulação das partículas de quitosana, apresentou pH básico (~8,5), o que fez com que o pH das soluções em contato com as partículas de quitosana aumentasse. Esse aumento foi menos pronunciado nas partículas Quit_V devido a presença da vinhaça, que apresentaram pH 5,80 na solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, sendo próximo do pH de solos tropicais (NOVAIS et al., 2007).

Tabela 11. Valores de pH das partículas de pectina e de quitosana medidos em água e em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹.

Formulação	pH	
	Em água	Em CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹
Pec_V	3,02 (\pm 0,01) ^{B,c}	3,63 (\pm 0,01) ^{A,c}
Pec_C	2,47 (\pm 0,02) ^{B,d}	2,95(\pm 0,02) ^{A,d}
Quit_V	5,88 (\pm 0,07) ^{A,b}	5,80 (\pm 0,02) ^{A,b}
Quit_C	7,54 (\pm 0,02) ^{A,a}	7,42 (\pm 0,01) ^{A,a}

Média \pm desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna e maiúsculas diferentes na linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

Os valores de pH das partículas de pectina e de quitosana (Tabela 11) estiveram na ampla faixa de pH observada para fertilizantes comerciais, que pode variar de 3,0 (superfosfato simples) a 9,6 (nitrito de sódio). Alguns fertilizantes utilizados com maior frequência na agricultura brasileira possuem os seguintes valores de pH: sulfato de amônio - 4,2; ureia - 7,6; superfosfato triplo - 3,1; fosfato monoamônico (MAP) - 3,4; fosfato diamônico (DAP) - 7,5; cloreto de potássio - 5,8 (TRANI; TRANI, 2011).

5.2.3.2 Conteúdo de umidade

Os resultados de conteúdo de umidade das partículas de pectina e de quitosana estão na Tabela 12. Os conteúdos de umidade de equilíbrio, a 52% de umidade relativa, ficaram abaixo de 15% e não apresentaram diferença significativa entre as formulações. Os valores encontrados foram típicos de estruturas biopoliméricas (COSTAS et al., 2012).

Tabela 12. Conteúdo de umidade (ω) das partículas de pectina e de quitosana.

Formulação	ω (g H ₂ O / 100g de partícula)
Pec_V	12,72 (\pm 1,07) ^a
Pec_C	14,34 (\pm 0,59) ^a
Quit_V	12,99 (\pm 1,59) ^a
Quit_C	14,42 (\pm 1,16) ^a

Média \pm desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

5.2.3.3 Massa solubilizável em água e em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹

O ensaio de massa solubilizável (MS) foi realizado em água e em solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (solução simulante de solo) e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Massa das partículas de pectina e de quitosana solubilizável em água e em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹

Formulação	Massa solubilizável (g / 100 g massa seca)	
	Água	CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
Pec_V	72,22 (\pm 0,01) ^{A,a}	66,42 (\pm 0,03) ^{B,a}
Pec_C	67,07 (\pm 0,05) ^{A,a}	68,57 (\pm 0,01) ^{A,a}
Quit_V	45,67 (\pm 0,01) ^{A,b}	40,92 (\pm 0,01) ^{B,b}
Quit_C	34,38 (\pm 0,01) ^{A,c}	26,22 (\pm 0,02) ^{B,c}

Média \pm desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna e maiúsculas diferentes na linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

Com exceção das partículas de pectina imersas em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, a presença da vinhaça aumentou a massa solubilizável nos dois meios líquidos. Esse resultado pode ser explicado pela liberação dos sólidos solúveis da vinhaça para os meios líquidos. No caso das partículas de pectina, a massa solúvel em água e em solução CaCl₂ não apresentou diferença significativa para as partículas controle (Pec_C), corroborando a baixa estabilidade desta estrutura.

Quando a determinação ocorreu em solução CaCl₂, as partículas de pectina com vinhaça (Pec_V) apresentaram redução significativa da solubilidade. Conforme

mencionado anteriormente, os íons Ca^{+2} podem agir como reticulante das porções não esterificadas das cadeias de pectina, o que pode explicar o aumento de estabilidade da matriz polimérica neste meio líquido. As partículas de quitosana também apresentaram valores de massa solúvel significativamente menores quando em solução CaCl_2 . Assim pode-se esperar que estas partículas apresentarão maior estabilidade no ambiente do solo, visando sua aplicação como fertilizante.

5.2.3.4 Grau de Intumescimento em água e em cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

As partículas de pectina, de maneira geral, atingiram o equilíbrio de hidratação em aproximadamente 2 horas e apresentaram maiores valores de grau de intumescimento comparados com os das partículas de quitosana (Figuras 18 e 19). Grupos funcionais éster, hidroxilas e carboxílicos presentes na pectina podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, favorecendo o intumescimento (PATEL; SRINATHA; SRIDHAR, 2014, SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008). As partículas de pectina ATM sofrem estabilização, principalmente, por interações hidrofóbicas devido ao efeito desidratante do etanol. A reticulação com íons Ca ocorre apenas nas porções não esterificadas das cadeias do biopolímero. Quanto menor o grau de reticulação, menor a interação entre as cadeias e menos eficiente é a estruturação da matriz (SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008).

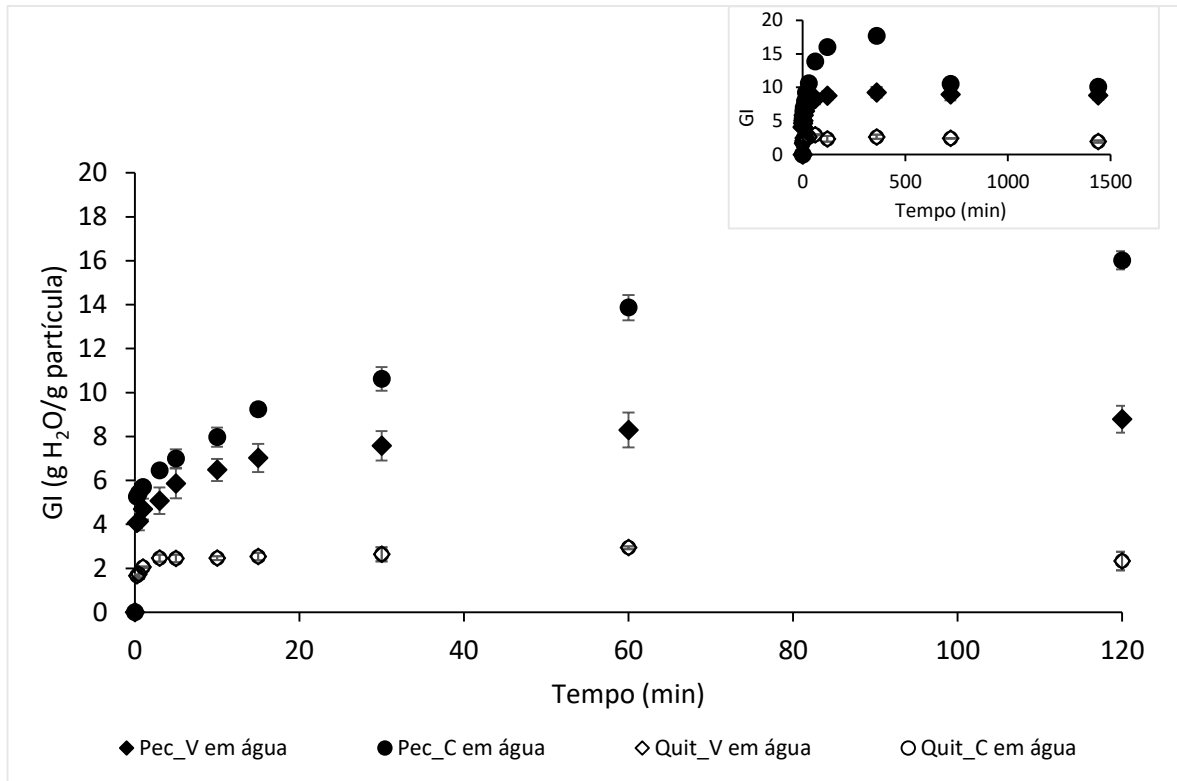


Figura 18. Grau de intumescimento (GI) das partículas de pectina e de quitosana em água; no detalhe, GI ao longo do período completo de avaliação.

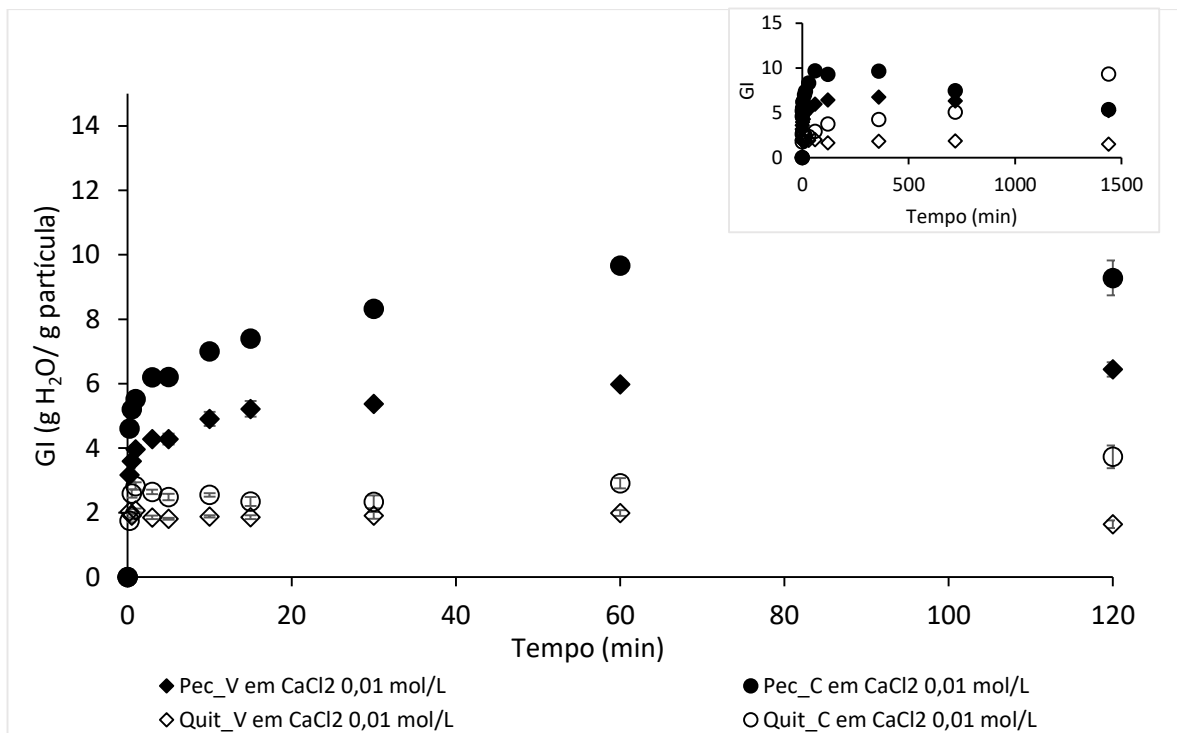


Figura 19. Grau de intumescimento (GI) das partículas de pectina e de quitosana em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; no detalhe, GI ao longo do período completo de avaliação.

As partículas de quitosana, além de apresentarem menor grau de intumescimento, tenderam a atingir o equilíbrio em tempo consideravelmente menor (aproximadamente 30 min) (Figura 18 e 19). O grau de reticulação das partículas de quitosana é mais intenso devido a interação iônica entre os grupos amina protonados e as cargas negativas do TPP, reduzindo os espaços livres que seriam ocupados pelas moléculas de água (FRANÇA et al., 2018; GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA; OSTROWSKA-CZUBENKO, 2011).

Quando uma matriz polimérica é imersa em água, o intumescimento ocorre até que a força osmótica que fortalece a reticulação da rede polimérica seja balanceada pela força elástica dos segmentos deformados do polímero. Esta força elástica dos segmentos é inversamente proporcional à capacidade do intumescimento do filme (KIM et al., 2002). No momento em que as partículas entram em contato com os meios aquosos, vários processos ocorrem simultaneamente. A superfície é umedecida pelo meio, as moléculas são hidratadas, lentamente desagregadas e ocorre o intumescimento. A expansão da matriz devido à penetração de água é limitada pela rigidez intrínseca do polissacarídeo, pela extensão do grau de reticulação e por associações intra ou intermoleculares. Uma redução da extensão da reticulação teria a tendência de reduzir as forças retrativas, aumentando a quantidade de água sorvida (SRIAMORNSAK; KENNEDY, 2008).

O uso de biopolímeros hidrofílicos em sistemas de liberação controlada baseia-se na sua habilidade de formar uma rede gelificada no estado intumescido, aprisionando o princípio ativo e agindo como uma barreira para sua liberação para o meio. Assim, o grau de intumescimento é uma propriedade importante na predição do comportamento das partículas, pois deve influenciar as taxas de liberação dos nutrientes, controlando tanto a taxa de difusão da água na matriz como a dissolução do ativo e sua difusão através da camada de gel da matriz intumescida (CARBINATTO et al., 2014).

O intumescimento aumentou ao longo do tempo (Figuras 18 e 19). O aumento foi rápido no início, tornando-se gradual até atingir o máximo no equilíbrio. No caso das partículas de Pec_C, o grau de intumescimento apresentou queda brusca após 3h de contato com o meio líquido. Esse padrão pode ser atribuído a erosão gradual da matriz, havendo perda de massa do material para o meio. Esse tipo de comportamento é comum em matrizes de pectina com baixo grau de reticulação e foi

relatado em outros trabalhos na literatura (PATEL; SRINATHA; SRIDHAR, 2014). Essa tendência não foi observada para as partículas Pec_V, as quais apresentaram apenas uma diminuição discreta do GI, confirmando a hipótese de que os componentes da vinhaça contribuem positivamente para a estabilização do gel de pectina ATM. Em relação aos meios líquidos testados, houve redução do GI das partículas Pec_C em solução simulante de solo (CaCl_2 0,01 mol L⁻¹). As demais formulações não apresentaram diferença expressiva no GI entre os dois meios. Nos valores de pH dos meios testados (próximo da neutralidade), as partículas de quitosana se mantiveram estáveis durante as 24 h de ensaio. O GI de equilíbrio das partículas de quitosana variou entre 2 e 3 g H₂O/ g partícula. Sun et al. (2011) e Yadollahi et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes para esferas de quitosana reticuladas com TPP em meio de intumescimento com pH 6,8 e 7,4, respectivamente. Por outro lado, Sun et al. (2011) reportaram que em meio ácido (pH 1,5), o GI das partículas de quitosana aumentou significativamente e estas começaram a se dissolver após os 100 minutos de ensaio.

O aumento relativo do diâmetro (D_t/D_i) foi avaliado em função do tempo durante a imersão das partículas nos meios líquidos (água e CaCl_2 0,01 mol L⁻¹). Os resultados estão representados nas Figuras 20 e 21, respectivamente. A aparência das partículas durante o experimento está apresentada nas Figuras 22 e 23. As partículas de pectina tenderam a apresentar maior aumento de diâmetro em comparação com as de quitosana, confirmando o observado na determinação de GI. Devido a desintegração, não foi possível avaliar o aumento de diâmetro das partículas Pec_C em tempos superiores a 15 e 60 min, para os ensaios em água e em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, respectivamente, e acima de 60 min para a partícula Pec_V em água. As demais formulações se mantiveram íntegras até o final do ensaio. Conforme mencionado anteriormente, foi evidente o efeito da vinhaça sobre a estabilidade das partículas de pectina, sobretudo no meio simulante de solução de solo.

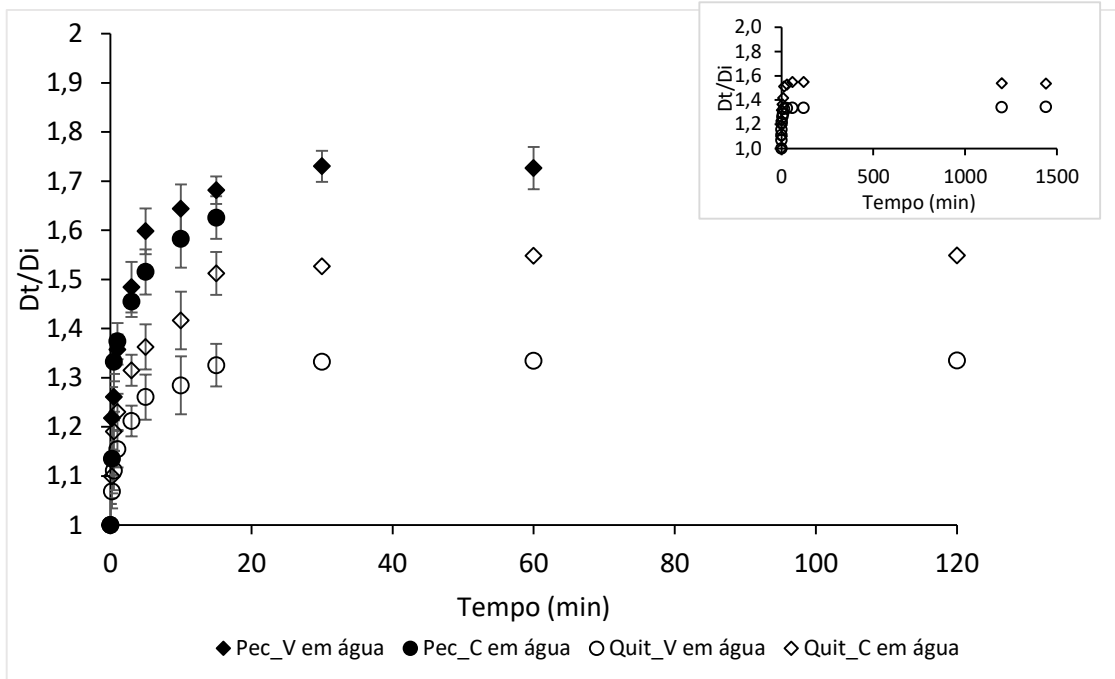


Figura 20. Aumento relativo de diâmetro das partículas (D_t/D_i) de pectina e de quitosana durante a imersão em água; no detalhe, variação da relação D_t/D_i ao longo do período completo de avaliação.

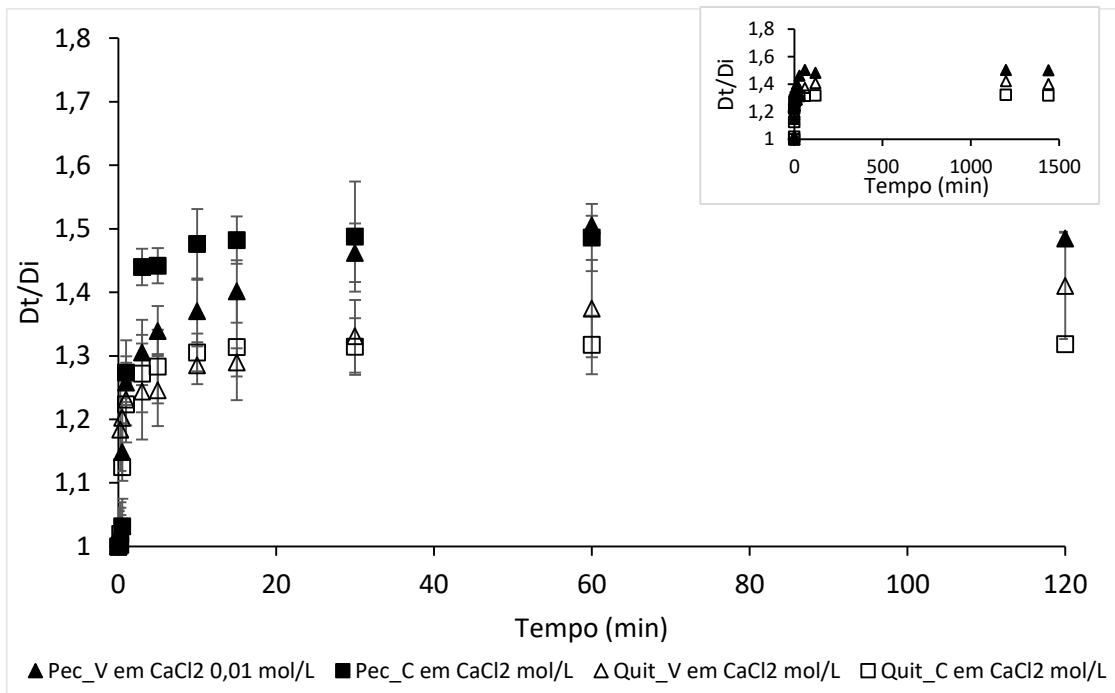


Figura 21. Aumento relativo de diâmetro das partículas (D_t/D_i) de pectina e de quitosana durante a imersão em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; no detalhe, variação da relação D_t/D_i ao longo do período completo de avaliação.

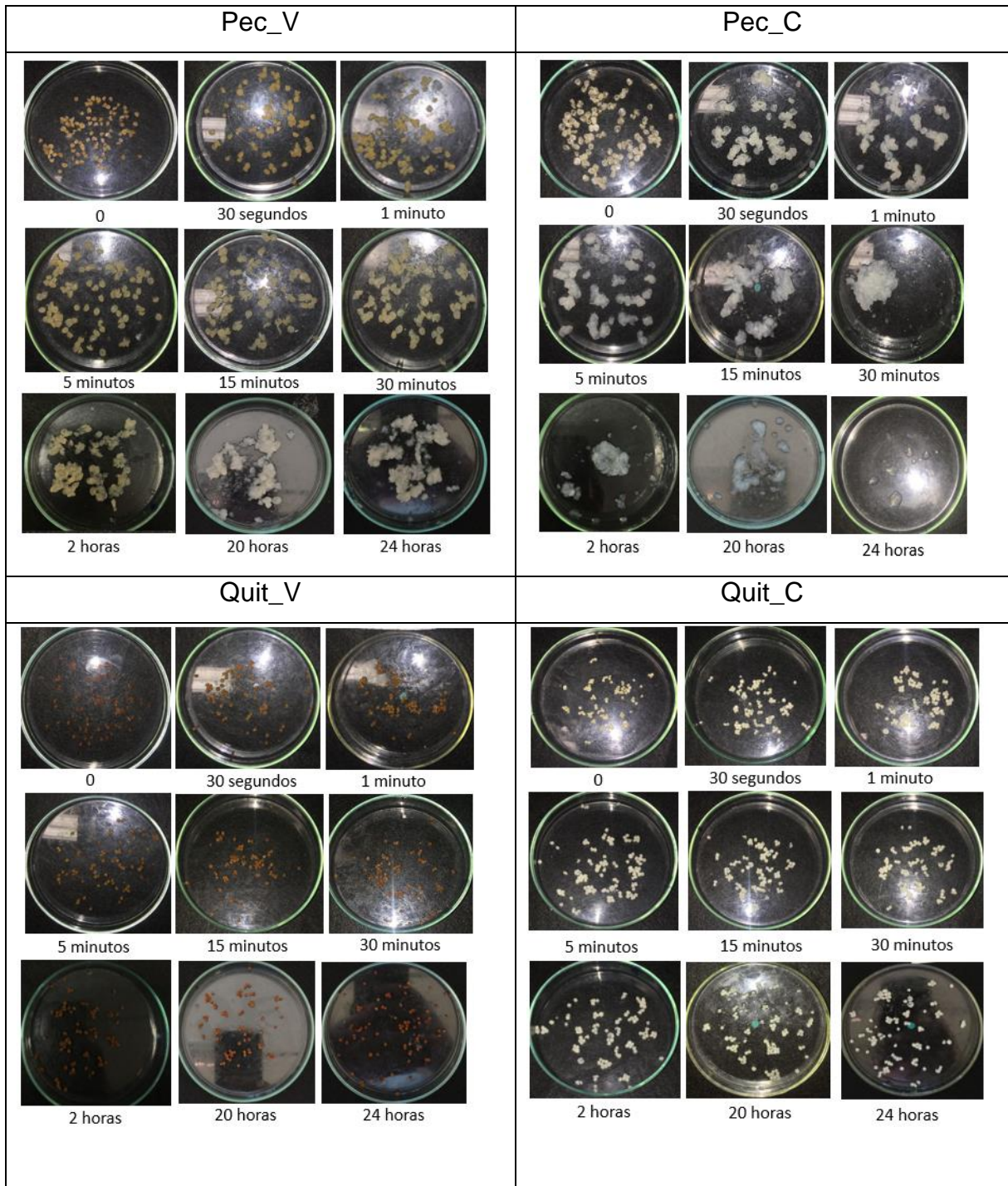


Figura 22. Aspecto visual das partículas de pectina (Pec_V e Pec_C) e de quitosana (Quit_V e Quit_C) durante os ensaios de intumescimento em água.

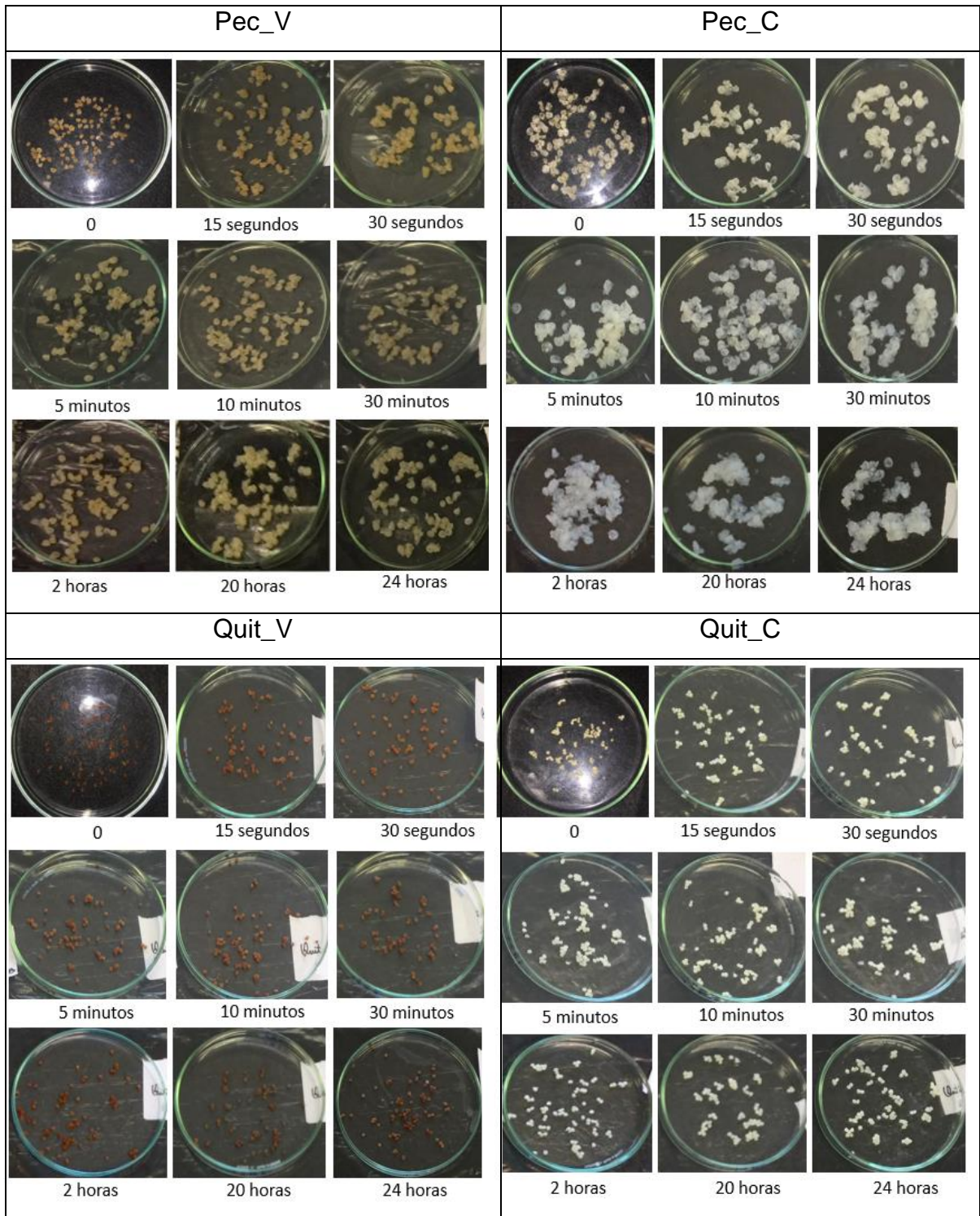
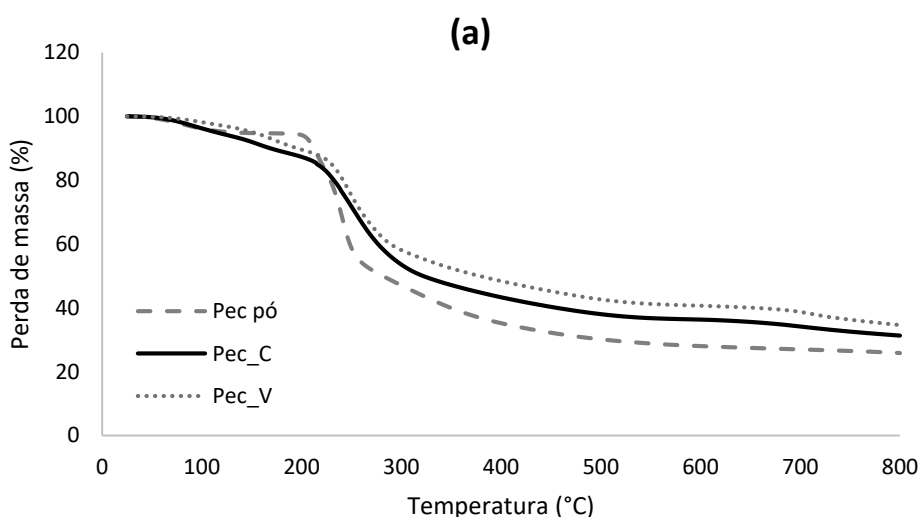


Figura 23. Aspecto visual das partículas de pectina (Pec_V e Pec_C) e de quitosana (Quit_V e Quit_C) durante os ensaios de intumescimento em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.3.5 Estabilidade térmica

A Figura 24-a mostra a perda de massa relativa (curvas TGA) e a Figura 24-b apresenta a derivada primeira da perda de massa (curvas DTG) para pectina pó (Pec pó) e para as partículas pectina controle (Pec_C) e pectina com vinhaça (Pec_V). Todas as amostras avaliadas apresentaram um primeiro estágio de perda de massa entre 60 e 120 °C, que corresponde a evaporação da água e de compostos voláteis, com perda de massa em torno de 10%. O segundo estágio de perda de massa foi atribuído à degradação térmica das amostras. Amostras de Pectina pó, Pec_C e Pec_V apresentaram intensa degradação em 240, 254 e 248 °C, respectivamente. A maior estabilidade térmica das partículas Pec_C e Pec_V foi atribuída ao processo de reticulação com cálcio. Chen et al. (2013) também relataram aumento da estabilidade térmica para aerogéis de pectina reticulados com cálcio em relação à pectina sem reticulação. De acordo com Ahn, Halake e Lee (2017), a pectina pura apresenta menor temperatura de degradação, e no final apresenta menor peso residual. A pectina pó apresentou 26% de resíduo à 800°C, enquanto as partículas apresentaram maior quantidade de resíduos (31% e 34,5% para Pec_C e Pec_V, respectivamente), indicando claramente a maior estabilidade térmica das partículas em relação à pectina pó. O maior percentual residual ao final observado para Pec_V pode ser atribuído a maior quantidade de sais, advindos da vinhaça.



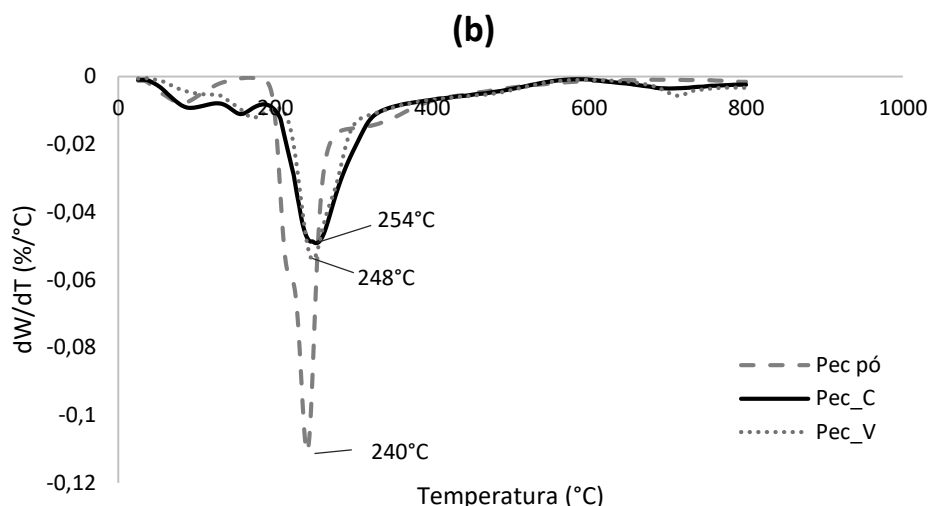


Figura 24. Curvas de (a) perda de massa relativa (TGA) e (b) da derivada primeira da perda de massa (DTG) para pectina pó e para partículas pectina controle (Pec_C) e pectina vinhaça (Pec_V).

A Figura 25-a mostra a perda de massa relativa (curvas TGA) e a Figura 25-b apresenta a derivada primeira da perda de massa (curvas DTG) para quitosana pó e para as partículas quitosana controle (Quit_C) e quitosana com vinhaça (Quit_V). A decomposição da quitosana pó e das partículas Quit_C e Quit_V ocorreu em dois estágios. O primeiro, entre 60 e 150 °C, correspondeu a evaporação da água e de compostos voláteis, com perda de massa em torno de 10% para quitosana pó e de 5% para as partículas. O segundo estágio esteve associado a despolimerização e degradação do material. Observa-se um adiantamento do processo de degradação térmica no material reticulado com TPP, também relatado por outros autores (DE PINHO NEVES et al., 2014; QUADRADO; FAJARDO, 2018; MOEINI et al., 2018; LAUS; DE FÁVARE, 2011). As temperaturas máximas de degradação nesse estágio foram de 305 °C, 260 °C e 264 °C, para quitosana pó, Quit_C e Quit_V, respectivamente, com perda de massa de 71,5%, 83% e 79%. Moeini et al. (2018) argumentam que este adiantamento, não usual para estruturas reticuladas, pode ser associado a mudanças na estrutura macromolecular do polímero e a reticulação heterogênea entre o polissacarídeo e o TPP que poderia induzir o enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra e inter-moleculares. Assim, domínios com prevaência de repulsão eletrostática podem expor uma estrutura menos empacotada mais suscetível a degradação térmica.

De um modo geral, todas as partículas apresentam boa estabilidade térmica para aplicação como fertilizantes.

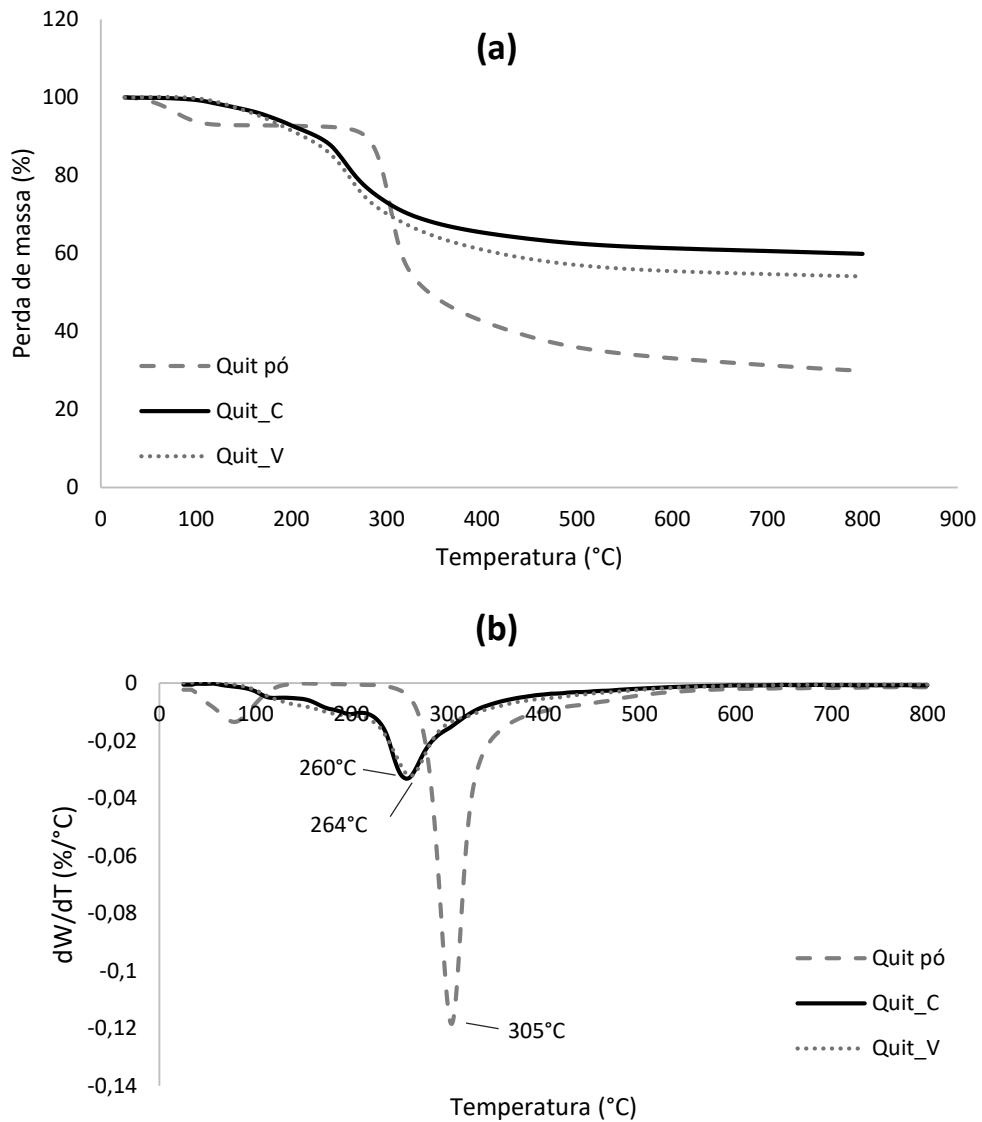


Figura 25. Curvas de a) perda de massa relativa (TGA) e da (b) derivada primeira da perda de massa (DTG) para quitosana pó e para as partículas quitosana controle (Quit_C) e quitosana vinhaça (Quit_V).

5.2.3.6 Cristalinidade

Os difratogramas de DRX para pectina pó e para as partículas de pectina controle (Pec_C) e com vinhaça (Pec_V) estão apresentados na Figura 26.

O difratograma da pectina pó apresentou estrutura semicristalina, como observado por Andrade, Raphael e Pawlicka (2009) para pó de pectina pura. Na Figura 26 - B observou-se um pico de cristalinidade em 2θ de $21,34^\circ$, e dois ombros em 2θ de $14,04^\circ$ e $36,72^\circ$, indicando a estrutura também semicristalina das partículas de Pec_C. O resultado foi semelhante ao encontrado por Leones et al. (2014), que observaram pico característico em 2θ de 21° , porém menos definido por se tratar de pectina sem reticulação. Na Pec_V (Figura 26-C) observou-se o mesmo pico de cristalinidade encontrado para Pec_C, em 2θ de 21° , porém mais intensificado e com maior nitidez. Outros picos foram identificados em 2θ de $11,95^\circ$, $29,10^\circ$, $31,35^\circ$, $33,61^\circ$, $40,62^\circ$, $43,78^\circ$, $48,00^\circ$ e $51,00^\circ$, e foram atribuídos aos sais advindos da vinhaça. Bichara, Reali e Hoffman (2013) avaliaram o precipitado da vinhaça e encontraram diversos picos semelhantes aos da Figura 26-C, associados à presença de compostos de fósforo, nitrogênio, magnésio e cálcio presentes na vinhaça.

A Pec_V apresentou estrutura mais cristalina que a da Pec_C, o que refletiu uma maior resistência mecânica (Tabela 6), ou seja, quanto maior a cristalinidade do material maior a sua resistência mecânica.

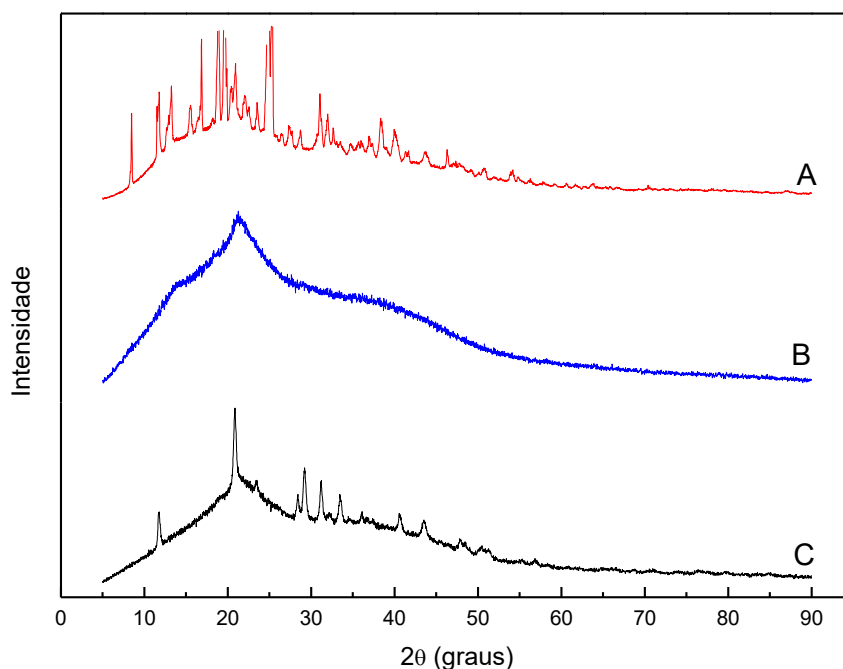


Figura 26. Padrões de DRX das amostras de pectina pó (A) e de partículas de pectina controle (B - Pec_C) e de pectina com vinhaça (C - Pec_V).

Os difratogramas de DRX do pó de quitosana e das partículas de quitosana controle (Quit_C) e de quitosana com vinhaça (Quit_V) estão na Figura 27. No difratograma A foram identificados um pico intenso em 2θ de $19,9^\circ$ e um ombro em 2θ de $10,9^\circ$, semelhantes aos encontrados por Cho et al. (2014) e por Matet et al. (2013) em pó de quitosana. De acordo com Cho et al. (2014) e com Martins et al. (2012), o pico de difração em 2θ de $19,9^\circ$ é típico da rede cristalina da quitosana, enquanto em 2θ de $10,9^\circ$ indica ligações de hidrogênio entre os grupamentos amino e hidroxilas nas cadeias de quitosana. As amostras de quitosana pó e Quit_C apresentaram maior cristalinidade do que as de Quit_V, indicando que a adição de vinhaça causou amorfização.

Em 2θ de $19,9^\circ$, houve diminuição na intensidade dos picos nos difratogramas de Quit_C e Quit_V (Figura 27) quando comparada com a da quitosana pó. É provável que houve mudança no arranjo cristalino da quitosana causando amorfização em sua estrutura após a reticulação com TPP, como relatado por Bhumkar e Pokharkar (2006) e por Pan et al. (2019).

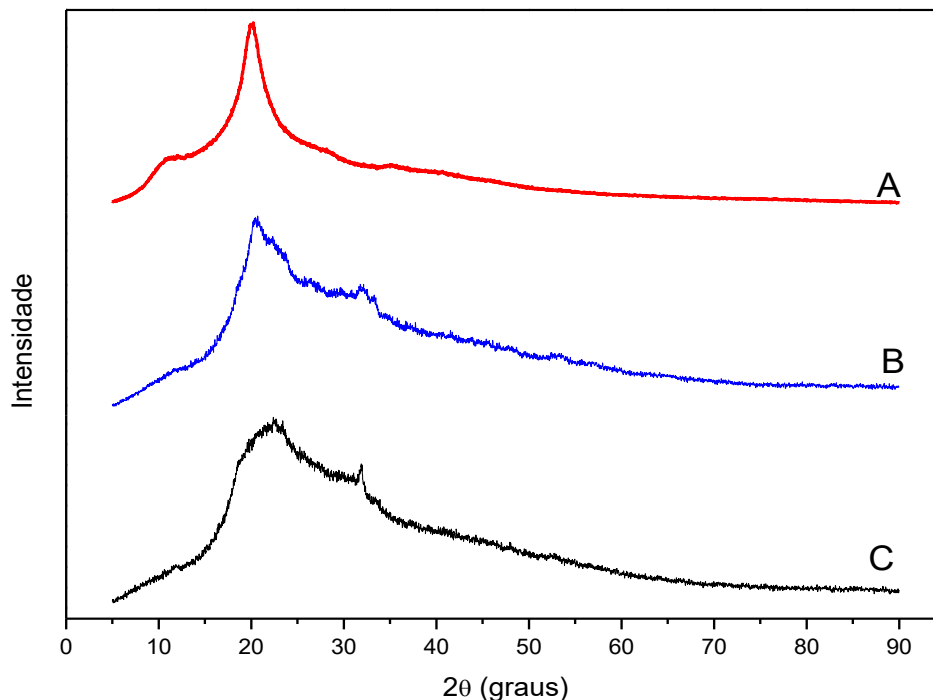


Figura 27. Padrões de DRX das amostras de quitosana pó (A) e de partículas de quitosana controle (B - Quit_C) e de quitosana com vinhaça (C - Quit_V).

5.3 Teste de biodegradação em solo

Para o teste de biodegradação, foram utilizadas amostras da camada de 0-20 cm de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), preferencialmente selecionada devido aos teores de matéria orgânica e por representar a zona de efeito rizosférico. O solo não foi esterilizado a fim de manter os micro-organismos vivos para atuarem na biodegradação do material (CAMPOS et al., 2007). A análise granulométrica resultou em 154 g kg⁻¹ de areia, 279 g kg⁻¹ de silte e 567 g kg⁻¹ de argila e indicou que o LVd possui textura argilosa. A umidade foi mantida à 60% da capacidade de campo do LVd, ideal para o crescimento e desenvolvimento da microbiota do solo (CETESB, 1990). O LVd apresentou características físico-químicas (Tabela 14) favoráveis para garantir as funções vitais de células microbianas que constituem a microbiota competente na biodegradação de materiais orgânicos, tais como o pH, os teores de nutrientes e a baixa saturação por Al (MOREIRA E SIQUEIRA, 2006).

Tabela 14. Caracterização físico-química do Latossolo Vermelho distrófico (LVd) utilizado no ensaio de biodegradação.

Solo (cm)	P _{Resina} mg dm ⁻³	MO g dm ⁻³	pH CaCl ₂	K	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	CTC _t	V %	m
				-----mmol _c dm ⁻³ -----								
0-20	24	22	5,4	3,1	37	14	25	4,8	54,1	79,1	68,4	8,2

P_{res.}: teor de fósforo extraído pelo método da resina trocadora de íons; MO: matéria orgânica; pH_{CaCl₂}: pH do solo medido em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução 1:2,5); H+Al: acidez potencial; SB: soma de bases = Ca+Mg+K; CTC_t: capacidade de troca de cátions total = SB + (H+Al); V%: percentual de saturação por bases = (SB/CTC_t)x100; percentual de saturação por alumínio = (Al/CTC_e)x100, em que CTC_e é a capacidade de troca de cátions efetiva = SB + Al.

5.3.1 Biodegradação por respirometria

A Figura 28 mostra o perfil de liberação de CO₂ durante a biodegradação das partículas e da vinhaça líquida. Houve liberação de CO₂ nas primeiras 24 h para todas as amostras. Nos primeiros 14 dias, a vinhaça líquida liberou mais CO₂ do que as partículas, provavelmente devido ao material conter matéria orgânica de fácil degradação e nutrientes assimiláveis prontamente disponíveis. O perfil de liberação da vinhaça foi semelhante ao obtido por Camargo et al. (2009), que avaliaram a biodegradação da vinhaça pelo método respirométrico de Bartha, para análise da atividade microbiana do solo sob aplicação de vinhaça. Reis e Rodella (2002) avaliaram a cinética de degradação de várias fontes de matéria orgânica (feijão-de-

porco (*Canavalia ensiformis*), esterco bovino, vinhaça, biossólido e turfa) na camada de 0-20 cm de um Cambissolo Háplico distrófico e concluíram que a vinhaça foi o material com maiores quantidade de carbono mineralizado e velocidade de biodegradação. Santos et al. (2009) avaliaram o efeito da vinhaça sobre os micro-organismos do solo e constataram que a adição da vinhaça aumentou significativamente a população de fungos, tendo, inicialmente, um efeito estimulatório nas populações de fungos e bactérias que perdura enquanto houver disponibilidade do substrato mais facilmente assimilável. O aumento da atividade microbiana do solo é importante pois, dentre várias outras funções, os micro-organismos são fundamentais na transformação da matéria orgânica e dos nutrientes do solo em formas assimiláveis pelas culturas (FUSS E GARCIA, 2014).

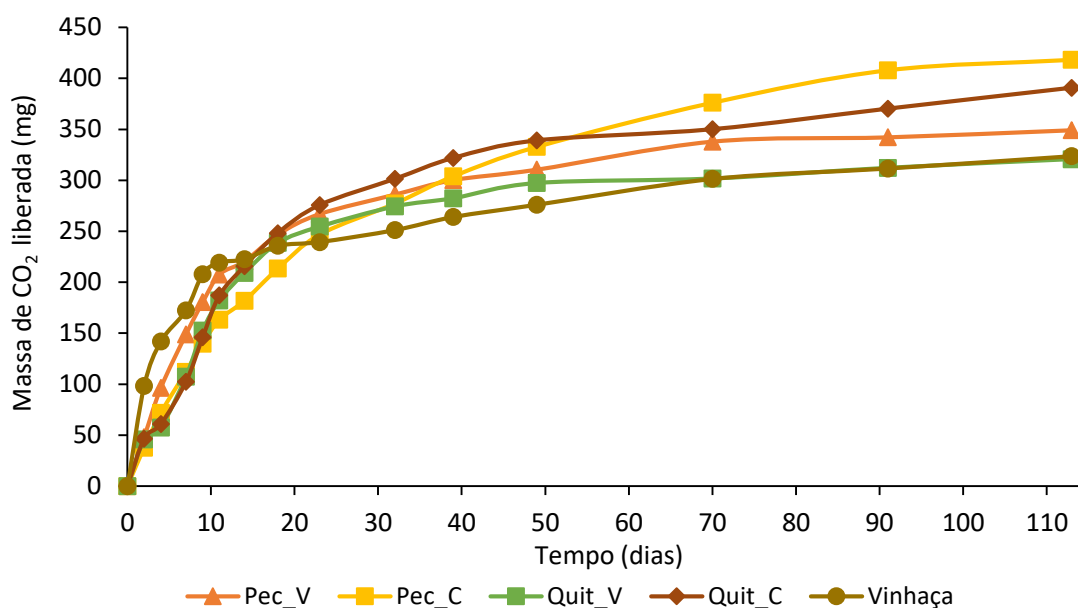


Figura 28. Perfil de liberação de CO₂ das partículas Pec_V, Pec_C, Quit_V e Quit_C e vinhaça líquida, durante o ensaio de biodegradação em solo por respirometria.

As partículas de quitosana apresentaram perfil de liberação de CO₂ mais lento nos primeiros 10 dias em relação ao da pectina, provavelmente devido a maior densidade de reticulação da quitosana pelo TPP, dificultando a ação dos micro-organismos do solo. Além disso, a quitosana apresenta atividade antimicrobiana intrínseca, que pode reduzir a densidade e a atividade da população microbiana em contato com a amostra e, conseqüentemente, diminuir a taxa de biodegradação do material. Perotti et al. (2017) constataram que o grau de mineralização de compósitos

de amido e de amido com quitosana e nanoargilas reduziu de 100% para 28%, respectivamente, após 60 dias de contato dos materiais com o solo. Os autores atribuíram a redução na taxa de biodegradação do material à atividade antimicrobiana da quitosana. Estudo realizado por Rutiaga et al. (2005) revelou que, no mesmo período, filmes de amido-pectina liberaram mais CO₂ pelo teste de respirometria do que os filmes de amido-quitosana.

Nos primeiros 20 dias do ensaio, houve maior taxa de liberação de CO₂ na biodegradação das partículas de pectina com vinhaça (244,10 mg de CO₂) do que na das partículas controle (208,31 mg de CO₂). Isso pode ser atribuído a presença da vinhaça, que aumenta a disponibilidade de matéria orgânica de fácil degradação pelos micro-organismos. No caso das partículas de quitosana, a vinhaça não apresentou influência na taxa de liberação de CO₂.

Após 11 dias de ensaio, a liberação de CO₂ pela biodegradação da vinhaça líquida diminuiu, apresentando um lento aumento até o final do período de observação. A redução da taxa de biodegradação pode ter sido proporcional à diminuição da quantidade de substrato disponível, em razão da elevada taxa de consumo no início. Outra hipótese a ser considerada é que a alta mobilidade da vinhaça líquida em comparação com as partículas pode ter prejudicado as condições de aerobiose na biodegradação e conseqüentemente, parte da matéria orgânica da vinhaça pode ter sido metabolizada por anaerobiose.

A Figura 29 apresenta a porcentagem de mineralização das partículas durante os 113 dias de ensaio, calculada através da relação da massa real de carbono liberada pela amostra e da massa teórica de CO₂ calculada por estequiometria, considerando o teor de carbono da amostra (Equação 9). As partículas de pectina e de quitosana, com e sem vinhaça, constituíram substrato orgânico e, por serem fonte de carbono assimilável, de nutrientes e, também, de energia resultante do rompimento das cadeias carbônicas, tenderão a aumentar a biomassa e a atividade microbiana no solo.

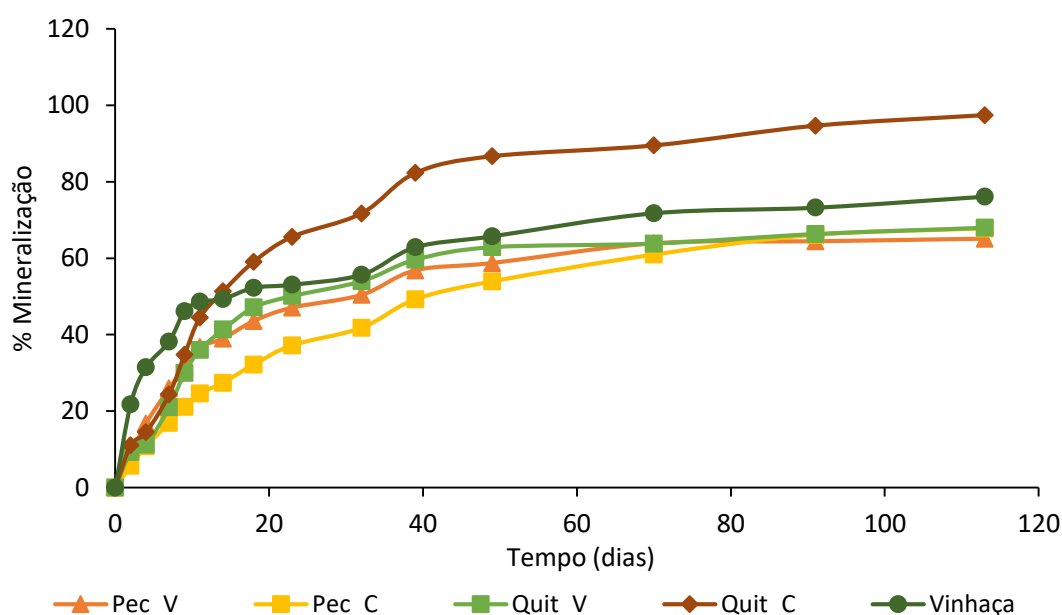


Figura 29. Grau de mineralização das partículas Pec_V, Pec_C, Quit_V e Quit_C e vinhaça líquida.

Na fase inicial do experimento, a vinhaça apresentou maior percentual de mineralização (31,47%) nos primeiros 4 dias (Tabela 15). No mesmo período, os percentuais de mineralização de Pec_V e de Quit_C foram de 16,80 e de 14,49%, respectivamente, não apresentando diferença estatística. Após 11 dias, a vinhaça apresentou mineralização de 48,64%, ainda maior que a das outras amostras. No entanto, em 32 dias, o percentual de mineralização para Quit_C foi maior que o da vinhaça, 71,73 e 55,70%, respectivamente. Em 113 dias os percentuais de mineralização de Pec_V, Pec_C e Quit_V foram estatisticamente iguais.

Tabela 15. Percentual de mineralização das partículas e vinhaça em diferentes tempos de ensaio.

Amostra	% mineralização			
	4 dias	11 dias	32 dias	113 dias
Pec_V	16,80 (\pm 1,13) ^b	36,74 (\pm 2,41) ^c	50,40 (\pm 1,44) ^c	65,09 (\pm 1,93) ^c
Pec_C	10,84 (\pm 0,54) ^c	24,61 (\pm 1,21) ^d	41,81 (\pm 2,09) ^d	67,77 (\pm 2,49) ^c
Quit_V	11,21(\pm 0,82) ^c	36,03 (\pm 1,04) ^c	54,00 (\pm 0,56) ^b	68,00 (\pm 2,25) ^c
Quit_C	14,49 (\pm 0,66) ^b	44,51 (\pm 0,45) ^b	71,73 (\pm 0,84) ^a	99,92 (\pm 0,26) ^a
Vinhaça	31,47 (\pm 2,35) ^a	48,64 (\pm 2,11) ^a	55,70(\pm 2,05) ^b	76,13 (\pm 2,98) ^b

Média \pm desvio padrão de dez determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

Dentre os diversos fatores que influenciam a mineralização da matéria orgânica no solo, destaca-se a relação C/N do material. Materiais que apresentam teor de N inferior a 1,8% e relação C/N maior do que 20, têm menor taxa de mineralização (OLIVEIRA et al., 1999). A adição de N, bem como substâncias orgânicas facilmente biodegradáveis, aceleraram a mineralização da matéria orgânica do solo em função da redução da relação C/N (NASCIMENTO et al., 2004). As partículas de Quit_C apresentaram menor relação C/N e, conseqüentemente, maior grau de mineralização, alcançando 99,92% ao final do experimento (Tabelas 15 e 16), além disso Quit_C apresenta uma superfície mais rugosa que as outras partículas (Figura 13) aumentando assim a área superficial para ataque dos micro-organismos.

Tabela 16. Valores de teor de carbono e nitrogênio e relação C/N das partículas e vinhaça.

Amostra	% C	% N	C/N
Pec_V	33,77 ($\pm 0,12$) ^a	1,18 ($\pm 0,04$) ^c	28,60 ($\pm 0,80$)
Pec_C	34,58 ($\pm 0,22$) ^a	0,46 ($\pm 0,01$) ^d	74,53 ($\pm 1,32$)
Quit_V	26,46 ($\pm 0,05$) ^b	4,78 ($\pm 0,15$) ^a	5,54 ($\pm 0,13$)
Quit_C	22,13 ($\pm 0,57$) ^c	4,33 ($\pm 0,07$) ^b	5,11 ($\pm 0,22$)
Vinhaça	1,02 ($\pm 0,07$) ^d	0,057 ($\pm 0,01$) ^e	17,89 ($\pm 0,02$)

Média \pm desvio padrão de dez determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

5.3.2 Biodegradação por perda de massa

A Figura 30 apresenta o percentual de perda de massa das partículas de quitosana durante a biodegradação. Não foi possível avaliar quantitativamente a biodegradação por esse método para as partículas de pectina, pois foram encontradas dificuldades para realização da limpeza e da pesagem do material após a retirada das amostras do solo. Não foi possível retirar todo o solo aderido na superfície das partículas, impossibilitando a realização dos cálculos do percentual de perda de massa para as partículas Pec_C e Pec_V (Figura 31). Apesar de ser uma metodologia amplamente utilizada para avaliação da biodegradação de materiais plásticos, podem ser encontradas dificuldades em analisar a biodegradação por perda de massa, como

relatado por outros autores, uma vez que fragmentos do material a ser analisado podem ser perdidos durante a remoção do solo ou durante a lavagem. Além disso, micro-organismos, solo e sujeira podem não ser removidos completamente na etapa de limpeza do material (FRANCO et al., 2004; MARIANI, 2005).

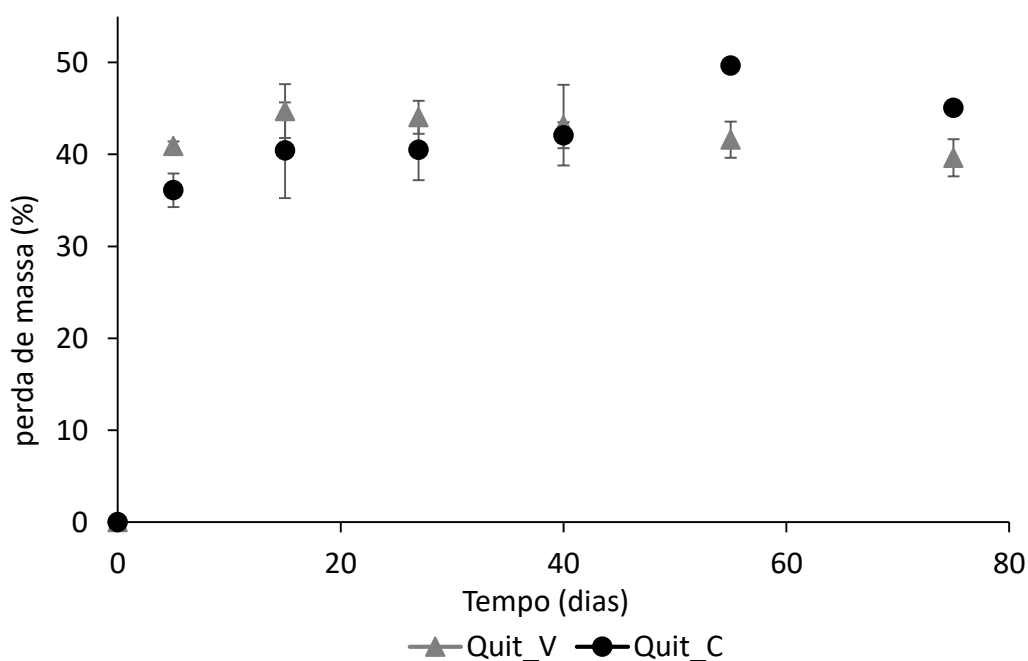


Figura 30. Percentual de perda de massa das partículas Quit_V e Quit_C .

As partículas Quit_C apresentaram maior percentual de perda de massa em relação as partículas Quit_V ao final do experimento, similar ao observado na biodegradação por respirometria. Isso pode ser devido ao menor teor de carbono e, conseqüentemente, menor relação C/N das partículas de Quit_C em relação à das de Quit_V.

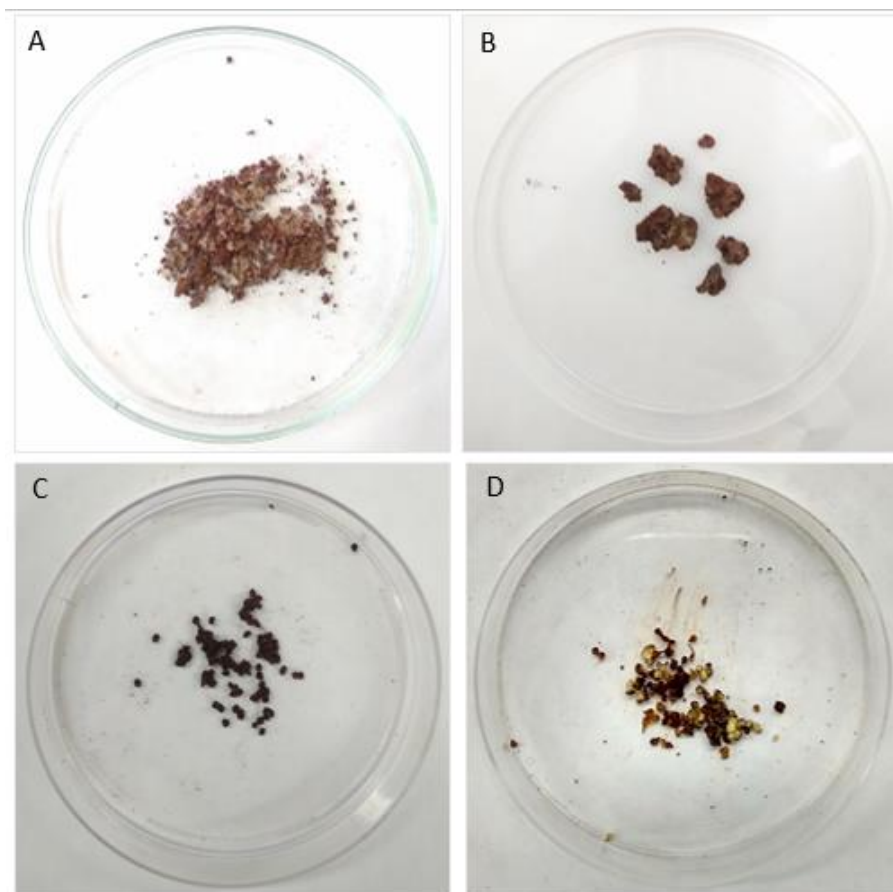


Figura 31. Partículas de Pec_V (A), Pec_C (B), Quit_V (C) Quit_C (D) após remoção do solo (5 dias de ensaio).

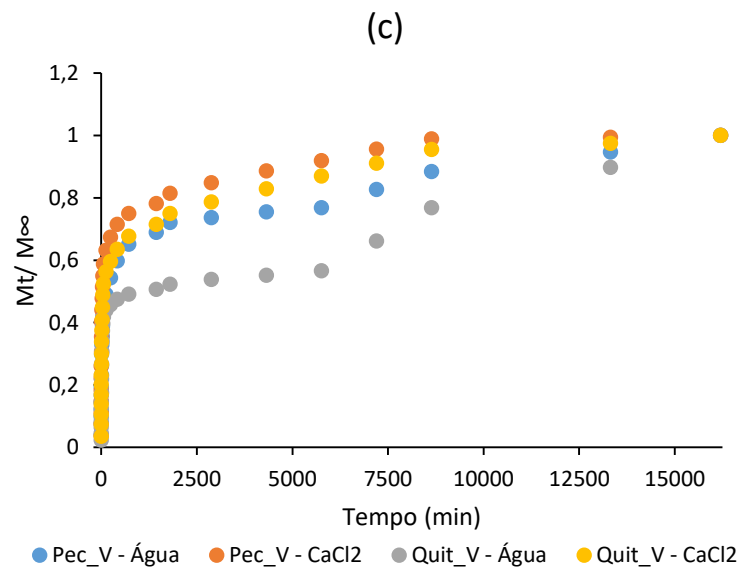
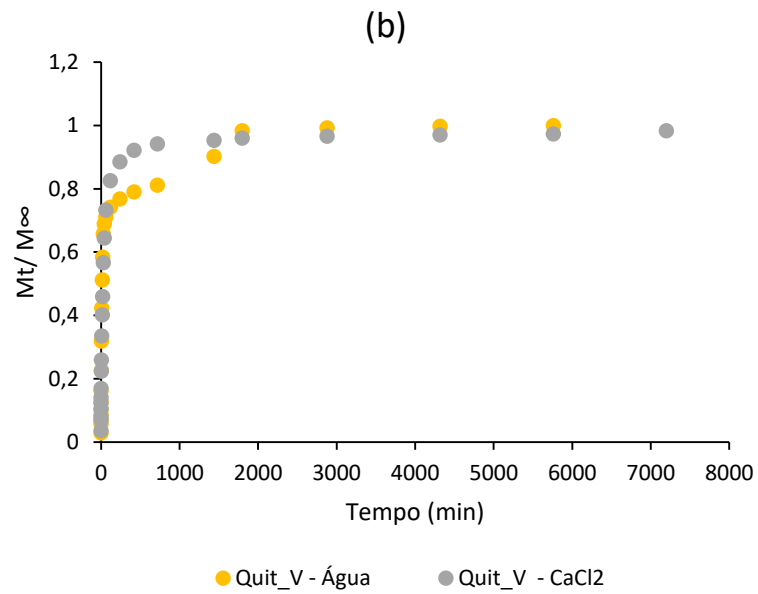
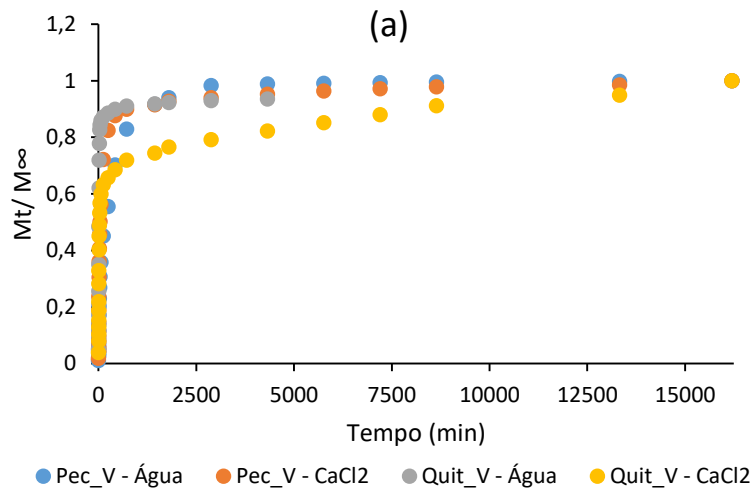
5.4 Cinética de liberação de carbono, nitrogênio, fósforo e potássio

O estudo de cinética de liberação *in vitro* é de grande importância para prever o comportamento geral da liberação quando as partículas forem aplicadas no solo. A Figura 32 apresenta os perfis de liberação de C, P, N e K a partir das partículas Pec_V e Quit_V, em água e em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Os perfis de liberação de C foram similares para as partículas de Pec_V em água e em CaCl_2 e de Quit_V em água. Partículas de Quit_V em CaCl_2 apresentaram as menores taxas de liberação, revelando um perfil ascendente ao final do período avaliado. A liberação do C no meio líquido, além da difusão de matéria orgânica da vinhaça, está associada a dissolução das partículas no meio líquido, e as partículas Quit_V em CaCl_2 foram as menos solúveis (Tabela 13). Os perfis de liberação de P foram semelhantes para Quit_V nos dois meios de liberação, embora a liberação do P em água tenha sido ligeiramente mais lenta do do que em CaCl_2 . Não foi possível

quantificar a liberação de P para as partículas de Pec_V devido a quantidade de P ser pequena nestas partículas (Tabela 8), não sendo detectável pelo método utilizado. Os perfis de liberação de N foram similares para Pec_V em água e em CaCl₂ e para Quit_V em CaCl₂. Para Quit_V em água, a taxa de liberação foi menor. Li et al. (2016) relatam que a liberação de N e P a partir de partículas de PVA/celulose foi mais lenta em água comparada a liberação em soluções de CaCl₂. Estes autores argumentam que os cátions em solução podem penetrar e adsorver na matriz polimérica intumescida, resultando em um fenômeno conhecido como adsorção competitiva entre o Ca⁺² e o fosfato e compostos nitrogenados, conseqüentemente P e N são mais facilmente desorvidos e liberados no meio líquido. A liberação do K ocorreu rapidamente, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 40 minutos para as partículas Pec_V e Quit_V, nos dois meios de liberação estudados (Figura 32 d), porém com liberação ligeiramente mais lenta nas partículas de Pec_V em água comparada à liberação de CaCl₂.

Em todos os casos, as taxas de liberação dos nutrientes a partir das matrizes de pectina foram maiores comparadas as de quitosana. Isto pode ser atribuído ao maior grau de intumescimento das partículas de pectina comparada as de quitosana (Figuras 18 e 19). Esta relação entre grau de intumescimento e taxa de liberação é relatada na literatura, por exemplo, Jamnongkan & Kaewpirom (2010) observaram que a liberação de fósforo em água foi mais rápida a partir das matrizes poliméricas com maior grau de intumescimento (hidrogéis de PVA e PVA/quitosana) comparadas as que apresentaram menor grau de intumescimento (hidrogéis de quitosana). No entanto, quando a liberação é avaliada no solo a taxa de liberação dos nutrientes é dependente da tendência da matriz polimérica à biodegradação. Neste mesmo estudo, os autores relatam que a liberação de fósforo no solo foi mais rápida a partir das matrizes de quitosana comparada as que continham PVA devido a maior biodegradabilidade da quitosana no solo.



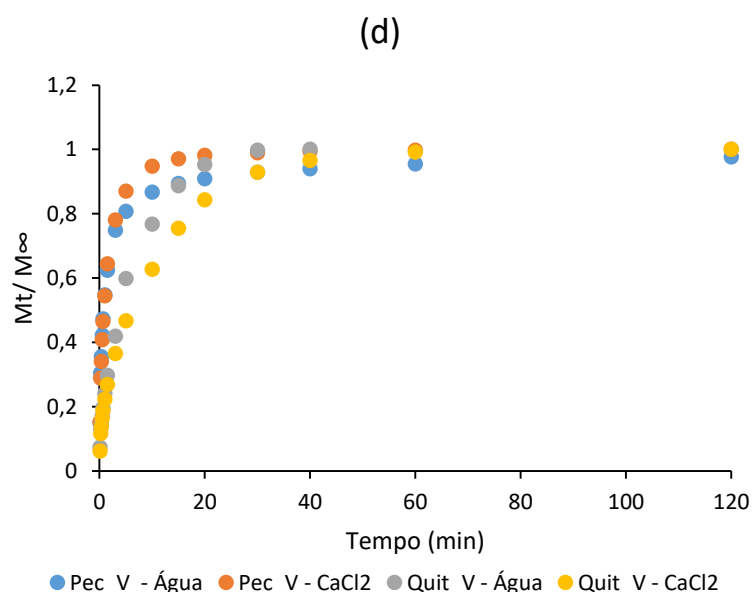


Figura 32. Evolução da liberação de Carbono (a), Fósforo (b), Nitrogênio (c) e Potássio (d) das partículas Pec_V e Quit_V, em água e em solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

As curvas de liberação de K e de N, em água, apresentaram comportamento semelhante às aquelas apresentadas por Liang; Liu; Wu (2007) a partir de uma matriz composta por polímero sintético e argila (ácido acrílico-co-acrilamida/caulim). No entanto, estes autores relataram que o equilíbrio da liberação dos nutrientes da matriz sintética foi atingido em 2 e 3 dias, para K e N respectivamente, apresentando liberação mais lenta em relação às matrizes à base de biopolímeros e vinhaça do presente estudo.

Com o objetivo de avaliar o mecanismo envolvido no processo de liberação, utilizou-se o Modelo da Lei da Potência (Equação 3) que relaciona a perda de soluto no período inicial de liberação ($Mt/M^\infty < 0,60$) com o tempo (CRANK, 1975). Para todas as formulações, foram plotados gráficos $\ln(Mt/M^\infty)$ versus $\ln(t)$. Com a linearização, o expoente difusional (n) foi obtido a partir do coeficiente angular das retas, enquanto a constante difusional (k) foi calculada a partir do coeficiente linear. Nas Tabelas 17 e 18 estão apresentados os valores de n , k e coeficiente de determinação (R^2) obtidos para a liberação em água de C, N, K e P a partir das partículas de pectina e de quitosana. Os valores de R^2 indicaram que os resultados experimentais apresentaram bom ajuste ao Modelo da Lei da Potência.

Tabela 17. Constante difusional (k), coeficiente difusional (n) e coeficiente de determinação (R²) da liberação de carbono, nitrogênio e potássio, em água e em CaCl₂, a partir das partículas de pectina e vinhaça (Pec_V).

Componente	Pec_V					
	Água			CaCl ₂		
	n	K *10 ²	R ²	n	K *10 ²	R ²
Carbono (C)	0,43 (± 0,02)	4,42 (± 0,05)	0,9892	0,45 (± 0,07)	1,87 (± 0,002)	0,9895
			0,9883			0,9920
			0,9898			0,9802
Nitrogênio (N)	0,27 (± 0,02)	5,09 (± 0,008)	0,9760	0,27 (± 0,01)	7,13 (± 0,01)	0,9808
			0,9699			0,9726
			0,9722			0,9631
Potássio (K)	0,53 (± 0,01)	6,62 (± 0,003)	0,9756	0,53 (± 0,01)	6,47 (± 0,01)	0,9883
			0,9860			0,9946
			0,9774			0,9836

Para a cinética de liberação a partir de sistemas esféricos intumescíveis, um valor de coeficiente difusional $n \leq 0,43$ indica que a liberação acontece por difusão através da matriz polimérica, ou seja, segue a Lei de Fick. Este mecanismo descreveu a liberação de N para ambas as partículas nos dois meios de liberação, de C para as partículas Pec_V em água e Quit_V em CaCl₂ e de P para as partículas Quit_V em CaCl₂ (Tabela 17 e 18), Quando o valor do coeficiente difusional é $0,43 < n < 0,85$, o transporte é considerado não-Fickiano ou anômalo. Esse mecanismo de liberação foi observado para a liberação do C das partículas Pec_V em CaCl₂ e Quit_V em água, para K em ambas as formulações e nos dois meios e de P para as partículas Quit_V em água, indicando que, nestes casos, a liberação foi controlada pela difusão e pelo intumescimento, simultaneamente (DAI et al., 2008; SIEPMANN; PEPPAS, 2012). O desvio em relação ao comportamento Fickiano indica que o fenômeno de relaxação do polímero é mais proeminente e poderá afetar a liberação dos nutrientes nos primeiros instantes do processo.

Tabela 18. Constante difusional (k), coeficiente difusional (n) e coeficiente de determinação (R²) da liberação de carbono, fósforo, nitrogênio e potássio, em água e em CaCl₂, a partir das partículas de quitosana e vinhaça (Quit_V).

Componente	Quit_V					
	Água			CaCl ₂		
	n	K *10 ²	R ²	n	K *10 ²	R ²
Carbono (C)	0,54 (± 0,01)	2,28 (± 0,001)	0,9961	0,35 (± 0,004)	4,20 (± 0,005)	0,9811
			0,9931			0,9787
			0,9963			0,9831
Nitrogênio (N)	0,33 (± 0,02)	3,11 (± 0,002)	0,9704	0,25 (± 0,01)	6,64 (± 0,006)	0,9694
			0,9647			0,9774
			0,9715			0,9727
Potássio (K)	0,48 (± 0,01)	3,43 (± 0,003)	0,9988	0,475 (± 0,03)	3,03 (± 0,005)	0,9952
			0,9988			0,9951
			0,9976			0,9971
Fósforo (P)	0,54 (± 0,03)	1,58 (± 0,001)	0,9967	0,43 (± 0,03)	2,31 (± 0,003)	0,9883
			0,9943			0,9873
			0,9935			0,9787

A Tabela 19 contém o percentual cumulativo de carbono e de macronutrientes primários liberados em água ou em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, após o período de 24 h. De acordo com Rodella (2018), esta proporção cumulativa é estimada pela razão entre a massa do nutriente liberada no período de 24 h e a massa total inicial.

Tabela 19. Liberação de carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) em água e em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ após 24 h.

Componente	Pec_V		Quit_V	
	Água	CaCl ₂	Água	CaCl ₂
	% Liberação em 24 horas			
Carbono (C)	66,73 (± 5,45) ^a	36,73(± 7,27) ^b	15,23 (± 0,99) ^c	8,55 (± 0,80) ^c
Nitrogenio (N)	44,01 (± 5,21) ^b	117,73 (± 2,41) ^{a*}	5,19 (± 0,21) ^d	21,36 (± 2,39) ^c
Potássio (K)	97,57 (± 0,95) ^a	98,87 (± 2,20) ^a	96,24 (± 1,11) ^a	77,59 (± 2,22) ^b
Fósforo (P)	-	-	82,33 (± 2,49) ^b	93,23(± 0,17) ^a

Média ± desvio padrão de três determinações experimentais; letras minúsculas diferentes na linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias pelo teste de Scott-Knott.

* O valor percentual acima de 100% pode ser atribuído a erros na determinação analítica ou heterogeneidade no material.

Na maioria dos casos, a liberação em solução de CaCl_2 superou a observada em água. As taxas de liberação de K e de P foram altas e variaram de 77,6% (Quit_V em CaCl_2) a 98,9% (Pec_V em CaCl_2), o que é esperado devido a alta solubilidade destes nutrientes em água. Entretanto, a liberação de N pelas partículas de quitosana-vinhaça (Quit_V) foi mais lenta quando comparada aos demais nutrientes e ao padrão de liberação das outras partículas. De acordo com Trenkel (2010), um dos critérios que atesta a característica de liberação lenta de um fertilizante é a liberação de não mais do que 15% do total de nutrientes em 24 h. Apesar de apenas a liberação de N em água a partir das partículas de Quit_V ter atendido ao critérios de Trenkel (2010), ressalta-se que a liberação de 21,4% de N em 24 h, observado para Quit_V em CaCl_2 , representa um resultado desejável não observado para fontes nitrogenadas convencionais utilizadas para fins agrícolas (GUELF, 2017), considerados os fertilizantes mais sujeitos à rotas de perdas por lixiviação e volatilização e com maior potencial para impactos ambientais adversos. Considerando o conceito de Valderrama e Buzetti (2017), ou seja, que fertilizantes de liberação lenta são produtos com liberação de nutrientes em taxa menos acelerada (mas de duração desconhecida) do que a usualmente observada para fertilizantes solúveis, entende-se que as partículas de Quit_V possuem características de liberação de N que permitem seu enquadramento como fertilizante de liberação lenta. No entanto, é importante ressaltar que a liberação em meio aquoso tem o objetivo de prever o possível comportamento das partículas quando aplicadas, mas não reflete a realidade da aplicação, ou seja, a liberação no solo tenderá a ser significativamente mais lenta, devido à ação complexa de diversos outros fatores que atuarão na biodegradação do material. Jamnongkan e Kaewpirom (2010) obtiveram, após 30 dias, uma liberação cumulativa de fósforo 3 vezes menor em solo comparada a liberação em água destilada no mesmo período.

5.5 Retenção de umidade no solo

O uso de hidrogéis, como os biopolímeros hidrofílicos, na agricultura para fins de condicionamento de solo tem despertado interesse, uma vez que as partículas aplicadas no solo são capazes de reter água devido a sua capacidade de absorção de água, possibilitando uma melhoria na capacidade de retenção de água do solo e desenvolvimento adequado da planta, sobretudo em condições hídricas adversas

(ZHOU et al., 2018). As Figuras 33 e 34 mostram a razão de evaporação de água em Latossolo Vermelho distrófico (LVd, textura argilosa) e em Neossolo Quartzarênico (RQ, textura arenosa), respectivamente, com as partículas pectina vinhaça (Pec_V) e quitosana vinhaça (Quit_V), nas condições de umidade ajustada à 20%, 60% e 100% da capacidade de campo do solo (CC). Como esperado, para ambos os solos, a diminuição do nível inicial de umidade diminuiu a taxa de evaporação da água.

Para o solo de textura argilosa (Figura 33), não houve diferença no percentual de evaporação de água no solo com e sem partículas, na condição de 20% CC. No entanto, quando o solo estava em 60% CC e com partículas Quit_V, notou-se menor percentual de evaporação no período de 15 a 23 dias, sendo de 53,66%, 59,38% e 57,87% para Quit_V, Pec_V e controle, respectivamente, aos 20 dias. Na condição de 100% CC, houve menor percentual de evaporação na presença de partículas Quit_V no período de 22 a 40 dias, sendo de 79,53%, 81,37% e 81,55% para Quit_V, Pec_V e controle, respectivamente, aos 37 dias. As partículas Quit_V foram capazes de reduzir, em determinado período de tempo, a evaporação da água em solo argiloso em condições de 60% e de 100% da capacidade de campo.

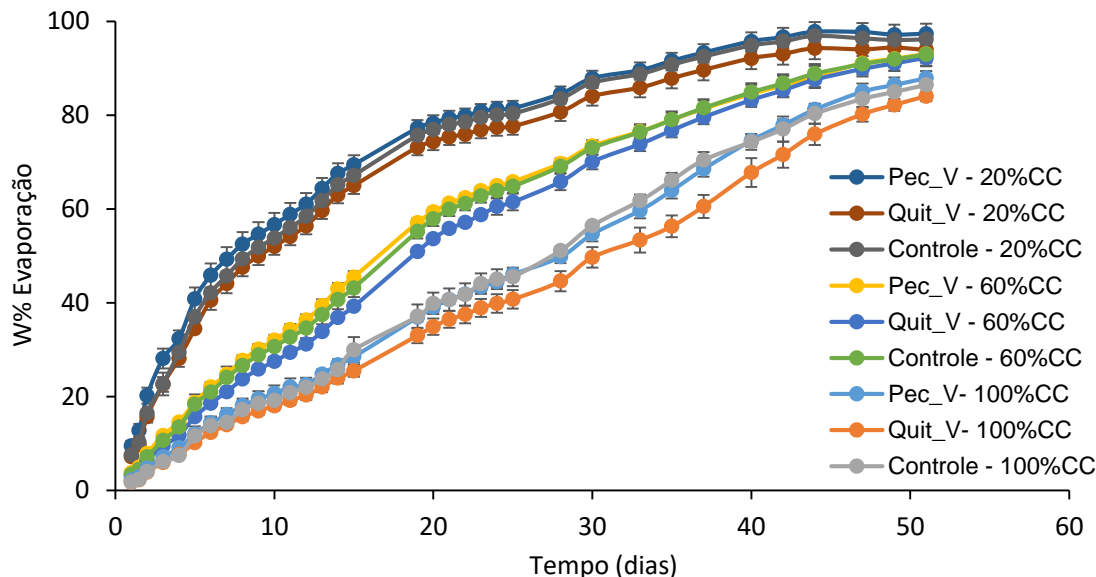


Figura 33. Razão de evaporação de água em Latossolo Vermelho distrófico (textura argilosa) com partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) e quitosana-vinhaça (Quit_V), em diferentes condições de umidade do solo.

Considerando o solo de textura arenosa (Figura 34), observa-se que no período de 6 a 15 dias, na condição de 20% CC, houve maior retenção de umidade nas amostras de solo contendo partículas de Pec_V, tendo sido observadas percentuais

de evaporação de 78%, 91% e 94% para Pec_V, Quit_V e controle, respectivamente, aos 11 dias. A partir de 20 dias, na condição de 60% CC, amostras de solo contendo as partículas Pec_V apresentaram menor taxa de evaporação que a do controle, sendo os percentuais de evaporação em 30 dias de 74%, 78% e 96% para Pec_V, Quit_V e controle, respectivamente. Não houve diferença na retenção de umidade no solo com e sem partículas com 100%CC.

Aos 30 dias de ensaio e na condição de 60% CC, enquanto o controle apresentou retenção de apenas 4%, as amostras de solo com Pec_V e com Quit_V apresentaram 26% e 22% de retenção, respectivamente, indicando que os biopolímeros, contribuíram para a retenção de umidade em solo arenoso, que tipicamente apresenta restrições no suprimento de água para as plantas. Wu e Liu (2008) observaram resultados semelhantes aos 30 dias de ensaio com amostras de solo arenoso contendo partículas NPK revestidas com quitosana e com poliacrilamida. Enquanto o controle já havia evaporado toda a água, os tratamentos que continham grânulos NPK revestidos apresentaram 8% de umidade. Com isso, pode-se concluir que as partículas apresentam capacidade de retenção de umidade em solo arenoso.

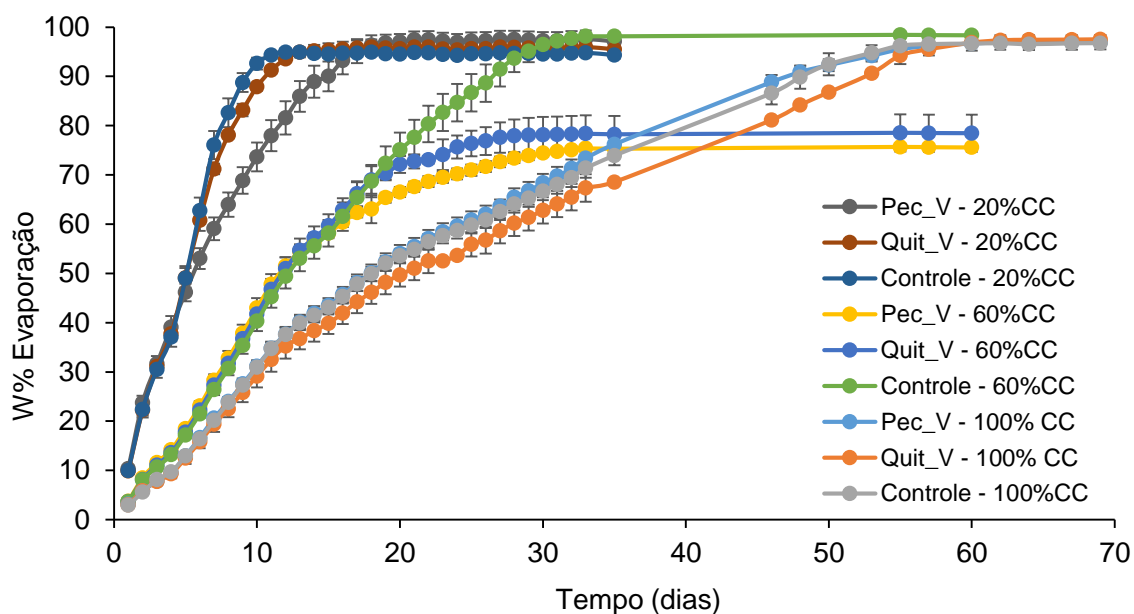


Figura 34. Razão de evaporação de água em solo arenoso para os tratamentos pectina vinhaça (Pec_V), quitosana vinhaça (Quit_V) e controle.

5.6 Apreciação das partículas de bioplímeros e vinhaça conforme a legislação brasileira (IN nº 25/2009)

A classificação das partículas foi feita conforme a Instrução Normativa IN n. 25/2009, que trata das garantias e especificações dos fertilizantes orgânicos e organominerais. Conforme esclarecido no item 5.2.1.2, as partículas de pectina-vinhaça (Pec_V) e de quitosana-vinhaça (Quit_V) apresentaram especificação granulométrica de material farelado grosso, de acordo com o que exige o Capítulo III da IN 25/2009.

O enquadramento de fertilizantes como organominerais requer o atendimento às seguintes exigências (Seção V do Capítulo III da IN 25/2009): a) teor mínimo de 8% de carbono orgânico; b) umidade máxima de 30%; c) CTC mínima de 80 mmol \cdot kg⁻¹; d) teor mínimo de 10% de macronutrientes primários na forma de fertilizantes mononutrientes (N, P ou K isolados), binários (NP, NK ou PK) ou ternários (NPK); e) adição de macronutrientes secundários e de micronutrientes: garantia mínima de 1% para Ca, Mg e S e de 0,05%, 0,2%, 0,05% e 0,1% para Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente.

As partículas de pectina e de quitosana atenderam às exigências mínimas de teor de carbono orgânico (Tabela 8) e de umidade (Tabela 12). Entretanto, o somatório dos teores de N, P e K das partículas de pectina não alcançou o mínimo de 10%, mesmo com a adição de vinhaça, inviabilizando a sua classificação como fertilizante organomineral. O material foi adequadamente classificado como fertilizante orgânico misto “Classe A” (Seção IV do Capítulo III e Anexo III da IN n.25/2009), pois atendeu aos seguintes critérios: a) Classe A: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos, resultando em produto de utilização segura na agricultura; b) umidade máxima de 50% (Tabela 12); c) teor de N total mínimo de 0,5% (Tabela 8); d) teor mínimo de carbono orgânico de 15% (Tabela 8); e) CTC conforme declarado: a CTC do material não foi determinada neste trabalho, mas a legislação não exige valor mínimo deste parâmetro, que deve apenas ser informado; f) relação C/N máxima de 20; g) relação CTC/C conforme declarado; teores de outros nutrientes (Tabelas 8, 9 e 10) conforme o declarado. Entretanto, o material não atendeu ao valor de pH mínimo de 6,0 (Tabela 11).

As partículas de quitosana atenderam aos padrões para seu enquadramento como fertilizante organomineral “Classe A”, pois apresentaram o teor médio de carbono orgânico variando de 22% (Quit_C) a 26% (Quit_V) (Tabela 8), conteúdo médio de umidade de 13,0% (Quit_V) a 14,4% (Quit_C) e teores de NPK de 13,1% (Tabela 8). As partículas Quit_V forneceram o mínimo necessário de 1% de Ca e de S (Tabela 9) e também puderam ser consideradas fontes de Cu, Fe, Mn e Zn por atenderem as garantias mínimas de 0,05%, 0,2%, 0,05% e 0,1% (Tabela 10), respectivamente. O atendimento do material aos dispositivos legais depende da determinação da capacidade de troca de cátions (CTC), que deverá ser maior do que 80 mmol_c kg⁻¹.

6.CONCLUSÕES

- Os ensaios de caracterização de propriedades físicas, químicas e físico-químicas permitem afirmar que é possível obter partículas de pectina e de quitosana utilizando vinhaça como solvente;
- A adição da vinhaça como solvente conferiu maior estabilidade ao gel de pectina, possivelmente pelo baixo pH e presença de sólidos solúveis (açúcares, ácidos e glicerol) e Ca^{+2} da vinhaça. Esta maior estabilidade do gel refletiu na melhoria das propriedades das partículas Pec_V em comparação com o controle (Pec_C);
- Partículas Quit_V apresentaram menor teor de massa solubilizável, menor grau de intumescimento, maior densidade, morfologia mais densa e foram mais resistentes à compressão que as de pectina ATM, indicando um maior grau de reticulação da quitosana com a solução reticulante TPP;

- A análise da estrutura química, por espectroscopia de Infravermelho (FTIR), mostrou que a vinhaça foi adequadamente incorporada às matrizes poliméricas (Pec_V e Quit_V);
- As partículas apresentaram estabilidade térmica adequada para a sua aplicação como fertilizante agrícola;
- Nos ensaios de respirometria, as partículas de pectina e de quitosana apresentaram grau de mineralização superior a 65% após 113 dias de contato com o solo. A partícula Quit_C apresentou a maior mineralização neste período (99,9%);
- Os perfis de liberação de C, N, K e P em água indicam uma rápida liberação do K e P das partículas, enquanto que a liberação de C e N tende a ser mais lenta nos dois meios líquidos avaliados. De maneira geral, as partículas de quitosana apresentaram taxas de liberação de nutrientes mais lentas comparadas às partículas de pectina;
- As partículas Pec_V e Quit_V apresentam propriedades de retenção de umidade quando aplicadas em solo arenoso;
- As partículas Pec_V e Quit_V, atenderam os critérios para especificação granulométrica de material farelado grosso;
- As partículas Pec_V não atenderam os critérios para enquadramento como fertilizante organomineral, mas poderão ser classificadas como fertilizante orgânico misto Classe A após o ajuste do valor de pH para 6,0;
- As partículas Quit_V foram classificadas como fertilizante organomineral Classe A, adicionado de Ca, S, Cu, Fe, Mn e Zn.

7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a liberação de nutrientes das partículas em solo;
- Aplicação das partículas em uma cultura e avaliação dos parâmetros biométricos da planta para confirmação do efeito fertilizante dos materiais desenvolvidos;
- Propor estratégias de modificação no protocolo experimental de produção das partículas para adequar as características às exigências legais;
- Enriquecimento das partículas;
- Propor estratégias para melhorar as propriedades física, químicas e físico-químicas das partículas para viabilizar seu uso como fertilizante agrícola.

8. LITERATURA CITADA

ABBOU-OU-CHERIF, E. M.; PIRON, E.; CHATEAUNEUF, A.; MICLET, D.; LENAIN, R.; KOKO, J. On-the-field simulation of fertilizer spreading. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 142, n. PA, p. 235-247, 2017.

AHN, S.; HALAKE, K.; LEE, J. Antioxidant and ion-induced gelation functions of pectins enabled by polyphenol conjugation. **International journal of biological macromolecules**, v. 101, p. 776-782, 2017.

ALCARDE, J.C. **Fertilizantes**. In: NOVAIS, R.F. *et al.* Fertilidade do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. Cap.XII. P.737-768.

AKRAM, M.; TAN, C. K.; GARWOOD, R.; THAI, S. M. Vinasse–A potential biofuel–Cofiring with coal in a fluidised bed combustor. **Fuel**, v. 158, p. 1006-1015, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial. D160-12. **Annual Book of ASTM Standards** West Conshohocken, United States, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) Standard Terminology Relating to Plastics. D 883-18. **Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA United States, 2018a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. D 5988-18. **Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA United States, 2018b.

ANDERSON, J. P. E. Soil respiration. In: Page, A. L.; Miller, R. H.; Keeney, D. R.; Methods of soil analyses. Chemical and microbiological properties, Wisconsin: Madison, 1982.

ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington, DC, New York: American Public Health Association; 2005.

ASSIFAOU, A.; LOUPIAC, C.; CHAMBIN, O.; CAYOT, P. Structure of calcium and zinc pectinate films investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate research**, v. 345, n. 7, p. 929-933, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10.004: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR NM ISO 3310 – 1:2010: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação. Parte I: peneiras de ensaio com tela de tecido metálico (ISO 3310-1, IDT), Rio de Janeiro, 2010. 20p.

BAGHERIAN, H.; BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, F. Z.; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 11–12, p. 1237–1243, 2011.

BANDOPADHYAY, S.; MARTIN-CLOSAS, L.; PELACHO, A. M.; DEBRUYN, J. M. Biodegradable plastic mulch films: Impacts on soil microbial communities and ecosystem functions. **Frontiers in microbiology**, v. 9, p. 819, 2018

BETTANI, S. R. **Desenvolvimento e caracterização de partículas de pectina/vinhaça e quitosana/vinhaça com adição de biomassa microalgal para biofertilização**. 2018. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de São Carlos, Araras. 2018. 91p.

BETTANI, S. R.; RAGAZZO, G. O.; SANTOS, N. L.; KIECKBUSCH, T. G.; BASTOS, R. G.; SOARES, M. R.; DA SILVA, M. A. Sugarcane vinasse and microalgal biomass in the production of pectin particles as an alternative soil fertilizer. **Carbohydrate polymers**, v. 203, p. 322-330, 2019.

BHUMKAR, D. R.; POKHARKAR, V. B. Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: a technical note. **Aaps Pharmscitech**, v. 7, n. 2, p. E138-E143, 2006.

BICHARA, A.; REALI, M. A. P.; HOFFMANN, M. T. Recovery of nutrients from vinasse by chemical precipitation of phosphorous compounds. **Proceedings Sardinia**. (Conference) 2013

BISKUPSKI, A.; SCHAB, S.; MYKA, A.; DAWIDOWICZ, M. Physicochemical properties of fertilizers available on market and possibility of production of blended fertilizers. **Granulation**, v. 66, p. 541-548, 2012.

BONINI, M. A. **Cultivo heterotrófico de Aphanothece microscopica Nägeli e Chlorella**

vulgaris em diferentes fontes de carbono e em vinhaça. 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) - Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2012

BRACCINI, I., PÉREZ, S. Molecular Basis of Ca -Induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. **Biomacromolecules**, v.2, n.4, p.1089-1096, 2001.

BRASIL, *Instrução normativa n.25 de julho de 2009.* Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados a agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil.** Brasília, 28 jul. 2009. Seção 1, p. 1-18.

BRASIL, *Instrução normativa n.39 de agosto de 2018.* Regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil.** Brasília, 08 ago. 2018. Seção 1, p. 1-49.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA, 2017. 240 p.

CAMARGO, J. A.; PEREIRA, N.; CABELLO, P. R.; TERAN F. J. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para a análise da atividade microbiana de solos sob aplicação de vinhaça. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e tecnologia**, v.6, n.2, 2009.

CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MARCONATO, J. C.; AGNELLI, J. A. M.; MONTEIRO, M. R. Biodegradation of blend films in soil and soil with chorume. I. PVC/PCL. **Research Journal of Biotechnology**, p. 20-25, 2007.

CARBINATTO, F. M.; DE CASTRO, A. D.; EVANGELISTA, R. C.; CURY, B. S. Insights into the swelling process and drug release mechanisms from cross-linked pectin/high amylose starch matrices. **Asian journal of pharmaceutical sciences**, v. 9, n. 1, p. 27-34, 2014.

CARDOSO, S. M.; COIMBRA, M. A.; LOPES DA SILVA, J. A. Temperature dependence of the formation and melting of pectin–Ca²⁺ networks: a rheological study. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 6, p. 801–807, nov. 2003.

CARRIERS, S. I. Alginate Beads Synthetic Inoculant Carriers for Slow Release of Bacteria That Affect Plant Growth. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 51, n. 5, p. 1089–1098, 1986.

CÉSAR, M. E. F. Biodegradação de blenda poli(ε-caprolactona) e amido de milho adipatado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos. **Dissertação de Mestrado** - Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). p.58. 2007.

CHEN, H. B.; CHIOU, B. S.; WANG, Y. Z.; SCHIRALDI, D. A. Biodegradable pectin/clay aerogels. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1715-1721, 2013.

CHO, A. R.; CHUN, Y. G.; KIM, B. K.; PARK, D. J. Preparation of chitosan–TPP microspheres as resveratrol carriers. **Journal of food science**, v. 79, n. 4, p. E568-E576, 2014.

CLAESSEN, M.E.C. Manual de métodos de análise de solo. Embrapa Solos Documentos (INFOTECA-E), 1997.

COIMBRA, P.; FERREIRA, P.; DE SOUSA, H. C.; BATISTA, P.; RODRIGUES, M. A.; CORREIA, I. J.; GIL, M. H. Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 112-118, 2011.

COMA, V.; MARTIAL-GROS, A.; GARREAU, S.; COPINET, A.; SALIN, F.; DESCHAMPS, A. et al. Edible Antimicrobial Films Based on Chitosan Matrix. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 3, p. 1162–1169, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Norma Técnica P 4.231**: vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 2006. 12 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v.5 - Safra 2018/19, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-75, abril. 2019.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - **CETESB**. - “Solos – Determinação biodegradação de resíduos – Método respirométrico de Bartha”, São Paulo, 1990.

COSTAS, L.; PERA, L. M.; LÓPEZ, A. G.; MECHETTI, M.; CASTRO, G. R. Controlled release of sulfasalazine release from “smart” pectin gel microspheres under physiological simulated fluids. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n.5, p. 1396–1407, 2012.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A. D.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em Córregos adjacentes A Áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, p. 61–65, 2006.

CP KELCO. **Best choice guidelines for the consumer products industry**. 2012. Disponível em: < <https://www.cpkelco.com/wpcontent/uploads/2012/08/FoodCatalog.pdf> >. Acesso em: 12 janeiro 2017.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. [s.l.] J. W. ARROWSMITH LTD, 1975.

DAI, Y.N.; LI, P.; ZHANG, J. P.; WANG, A. Q.; WEI, Q. Swelling characteristics and drug delivery properties of nifedipine-loaded pH sensitive alginate–chitosan hydrogel beads. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials**, v. 86, n. 2, p. 493-500, 2008.

DA SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.

DE PINHO NEVES, A. L.; MILIOLI, C. C.; MULLER, L.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; STULZER, H. K. Factorial design as tool in chitosan nanoparticles development by ionic gelation technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 445, p. 34-39, 2014.

DE SOUZA, J. R. R.; DE CARVALHO, J. I. X.; TREVISAN, M. T. S.; DE PAULA, R. C.; RICARDO, N. M.; FEITOSA, J. P. Chitosan-coated pectin beads: Characterization and in vitro release of mangiferin. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2278-2286, 2009.

DE YAO, K.; LIU, J.; CHENG, G. X.; LU, X. D.; TU, H. L.; DA SILVA, J. A. L. Swelling Behavior of Pectin/Chitosan Complex Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 279–283, 1996.

DOELSCH, E.I.; MASON, A.; CAZEVIEILLE, P.; CONDOM, N. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1929-1935, 2009.

DUHAN, J. S.; KUMAR, R.; KUMAR, N.; KAUR, P.; NEHRA, K.; DUHAN, S. Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture. **Biotechnology Reports**, v. 15, p. 11–23, set.

2017.

ELBARBARY, A. M.; GHOBASHY, M. M. Controlled release fertilizers using superabsorbent hydrogel prepared by gamma radiation. **Radiochimica Acta**, v. 105, n. 10, p. 865-876, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 212 p.

EPSTEIN, M.; BLOOM, A.J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. 2ª Ed. Londrina: Editora Planta, 2006. 404p.

ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 12, p. 1235-1250, 2011.

ESPITIA, P. J. P.; DU, W. X.; DE JESUS, R. A. B.; SOARES, N. D. F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287–296, mar. 2014.

FANG, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O.; NISHINARI, K.; FUNAMI, T.; WILLIAMS, P. A. Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison of pectin with alginate. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p. 334-341, 2008.

FERNANDES, M.S. **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. 432p.

FERREIRA TOMAZ, A.; SOBRAL, S. D. C.; CARDOSO, R. B.; SILVA, S. SABINO, M. G.; DE LIMA, A. B.; FOOK, M. Ionically Crosslinked Chitosan Membranes Used as Drug Carriers for Cancer Therapy Application. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 2051, 2018.

FLUTTO L. **PECTIN - Properties and Determination, In Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition** (Second Edition), edited by Benjamin Caballero. Academic Press, Oxford, 2003, p. 4440-4449.

FRANÇA, D.; MEDINA, A. F.; MESSA, L. L.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable– controlled release materials. **Carbohydrate polymers**, v. 196, p. 47-55, 2018.

FRANCO, C. R.; CYRAS, V. P.; BUSALMEN, J.P.; RUSECKAITE R. A.; VÁZQUEZ, A. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. **Polymer Degradation and Stability**. v.86, p. 95-103. 2004.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: a critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210-229, 2014.

FUESS L.T.; RODRIGUES I.J.; GARCIA M.L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization, **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, VOL. 0, N° 0, 1–10. 2017.

GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Characterization of composite hydrocolloid films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 3, p. 339–345, 2004.

GHORMADE, V.; DESHPANDE, M. V.; PAKNIKAR, K. M. **Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants** **Biotechnology Advances**, 2011.

- GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, M.; OSTROWSKA-CZUBENKO, J. Influence of crosslinking process conditions on molecular and supermolecular structure of chitosan hydrogel membrane. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. Polish Chitin Society, Łódź**, v. 15, p. 22, 2011.
- GRANDIZOLI MENDONÇA, T.; URBANO, V. R.; PERES, J. G.; SOUZA, C. F. Hidrogel como alternativa no aumento da capacidade de armazenamento de água no solo. **Water Resources and Irrigation Management**, v. 2, n. 2, p. 87–92, 2013.
- GRIMA, S.; MELLON-MAUREL, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 4, p. 183-195, 2000.
- GUELFÍ, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados de liberação lenta ou controlada. . Piracicana: IPNI Informações Agronômicas n.157, p.1-32, 2017.
- HIORTH, M.; THO, I.; SANDE, S. A. The formation and permeability of drugs across free pectin and chitosan films prepared by a spraying method. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 56, n. 2, p. 175-181, 2003.
- HOARAU, J.; CARO, Y.; GRONDIN, I.; PETIT, T. Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of water process engineering**, v. 24, p. 11-25, 2018.
- HUTCHINSON, C.; SIMONNE, E.; SOLANO, P.; MELDRUM, J.; LIVINGSTIN-WAY, P. Testing of controlled release fertilizer programs for seep irrigated Irish potato production. **Journal of Plant Nutrition**, v. 26, n. 9, p. 1709–1723, 2003.
- IBRAHIM, S.; NAWWAR, G. A. M.; SULTAN, M. Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low cost plant fertilizer packaging material. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 203–210, mar. 2016.
- IRFAN, S. A.; RAZALI, R.; KUSHAARI, K.; MANSOR, N.; AZEEM, B.; VERSYPT, A. N. F. A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, 2017.
- IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European polymer journal**, v. 37, n. 8, p. 1533-1541, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00039-8)
- JAMNONGKAN, T.; KAEWPIROM, S. Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics. **Sci. J. Ubu**, v. 1, n. 1, p. 43-50, 2010.
- JAMNONGKAN, T.; KAEWPIROM, S. Potassium release kinetics and water retention of controlled-release fertilizers based on chitosan hydrogels. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 413-421, 2010.
- JOHNSON, B. M.; ZACHARY E. B. **Biodegradable materials : production, properties, and applications**. New York: Nova Science Publishers, 2011.
- KALPAR, O.; JAKUBEC, M.; STĚPÁNEK, F. Characterization of spray dried chitosan–TPP microparticles formed by two- and three-fluid nozzles. **Powder Technology**, [s.l.], v. 240, p.31-40, 2013.
- KASHYAP, P. L.; XIANG, X.; HEIDEN, P. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 36–51, 2015.

- KIM, I. Y.; PUSEY, P. L.; ZHAO, Y.; KORBAN, S. S.; CHOI, H.; KIM, K. K. Controlled release of *Pantoea agglomerans* E325 for biocontrol of fire blight disease of apple. **Journal of Controlled Release**, v. 161, n. 1, p. 109–115, jul. 2012.
- KIM J. H.; LEE, S. B.; KIM, S. J.; LEE, J. S. Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly (Nisopropylacrylamide) hydrogels. *Polymer*, n.43, p.7549-7558, 2002.
- KO, J. A.; PARK, H. J.; HWANG, S. J.; PARK, J.B.; LEE, J. S. Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. **International journal of pharmaceutics**, 249(1-2), 165-174, 2002.
- KOWALONEK, J. Studies of chitosan/pectin complexes exposed to UV radiation. **International journal of biological macromolecules**, v. 103, p. 515-524, 2017.
- LAUS, R.; DE FAVERE, V. T. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. **Bioresource technology**, v. 102, n. 19, p. 8769-8776, 2011.
- LEONES, R.; BOTELHO, M. B. S.; SENTANIN, F.; CESARINO, I.; PAWLICKA, A.; CAMARGO, A. S. S.; SILVA, M. M. Pectin-based polymer electrolytes with Ir (III) complexes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 604, n. 1, p. 117-125, 2014.
- LI, X.; LI, Q.; XU, X.; SU, Y.; YUE, Q.; GAO, B. 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, 2016.
- LIANG, R.; LIU, M.; WU, L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. **Reactive and Functional Polymers**, v. 67, n. 9, p. 769–779, set. 2007.
- LIU, L.; FISHMAN, M. L.; HICKS, K. B. Pectin in controlled drug delivery – a review. **Cellulose**, v. 14, n. 1, p. 15–24, 28 dez. 2006.
- LOPEZ-CABALLERO, M. E.; GOMEZ-GUILLEN, M. C.; PEREZ-MATEOS, M.; MONTERO, P. A chitosan-gelatin blend as a coating for fish patties. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 2, p. 303–311, 2005.
- LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 637-676, 2011.
- MARIANI, P. D. S. C. **Estudo da biodegradação da blenda de poli (ϵ -caprolactona) e amido modificado em meios sólido e líquido**. Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química - Campinas, SP [s.n.], 2005.
- MARTINS, A. F.; DE OLIVEIRA, D. M.; PEREIRA, A. G.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Chitosan/TPP microparticles obtained by microemulsion method applied in controlled release of heparin. **International journal of biological macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1127-1133, 2012.
- MARTINS, M. de E. **Atributos de um latossolo sob aplicação de vinhaça e cultivo de canade-açúcar**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado Agricultura Tropical)-Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2011.
- MARUDOVA, M.; MACDOUGALL, A. J.; RING, S. G. Pectin–chitosan interactions and gel formation. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 11, p. 1933–1939, 2004.
- MATET, M.; HEUZEY, M. C.; POLLET, E.; AJJI, A.; AVEROUS, L. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 1, p. 241-251, 2013.

- MIELDAZYS, R.; JOTAUTIENE, E.; JASINSKAS, A.; ABOLTINS, A. Evaluation of physical mechanical properties of experimental granulated cattle manure compost fertilizer. **Engineering for Rural Development**, v. 16, p. 575-580, 2017.
- MI, F. L.; SUNG, H. W.; SHYU, S. S.; SU, C. C.; PENG, C. K. Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads. **Polymer**, v. 44, n. 21, p. 6521-6530, 2003.
- MIKKELSEN, R. L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. **Fertilizer Research**, v. 38, n. 1, p. 53–59, 1994.
- MILANI, P.; FRANÇA, D.; BALIEIRO, A. G.; FAEZ, R. Polymers and its applications in agriculture. **Polímeros**, v. 27, n. 3, p. 256-266, 2017.
- MOEINI, A.; CIMMINO, A.; DAL POGGETTO, G.; DI BIASE M.; EVIDENTE, A.; MASI, M.; LAVERMICOCCA, P.; VALERIO, F.; LEONE, A.; SANTAGATA, G.; MALINCONICO, M. Effect of pH and TPP concentration on chemico-physical properties, release kinetics and antifungal activity of Chitosan-TPP-Ungeremine microbeads. **Carbohydrate polymers**, v. 195, p. 631-641, 2018.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e Bioquímica do Solo. 2ª ed., Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.
- MOURA, C. M. D.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. A. A. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v. 16,1, p. 37–45, 2007.
- NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Soil chemical alterations and growth of maize and bean plants after sewage sludge application. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2004.
- NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; DE BARROS, N. F.; FONTES, R. L.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. 1017 p.
- OLAD, A.; ZEBHI, H.; SALARI, D.; MIRMOHSENI, A.; TABAR, A. R. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. **Materials Science and Engineering: C**, v. 90, p. 333-340, 2018.
- OLIVEIRA, M. W. de et al. Sugarcane trash degradation. **Scientia Agricola**, v. 56, n. 4, p. 803-809, 1999.
- PAN, C.; QIAN, J.; FAN, J.; GUO, H.; GOU, L.; YANG, H.; LIANG, C. Preparation nanoparticle by ionic cross-linked emulsified chitosan and its antibacterial activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019.
- PARK, S. Y.; LEE, B. I.; JUNG, S. T.; PARK, H. J. Biopolymer composite films based on k-carrageenan and chitosan. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 511–519, 2001.
- PATEL, H.; SRINATHA, A.; SRIDHAR, B. K. External cross-linked mucoadhesive microbeads for prolonged drug release: development and in vitro characterization. **Indian journal of pharmaceutical sciences**, v. 76, n. 5, p. 437, 2014.
- PEPPAS, N. A.; NARASIMHAN, B. Mathematical models in drug delivery: How modeling has shaped the way we design new drug delivery systems. **Journal of Controlled Release**, v. 190, p. 75–81, set. 2014.
- PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate polymers**, v. 148, p. 134-

142, 2016.

PEROTTI, G. F.; KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R. A.; CONSTANTINO, V. R. Nanocomposites Based on Cassava Starch and Chitosan-Modified Clay: Physico-Mechanical Properties and Biodegradability in Simulated Compost Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 649-658, 2017.

QUADRADO, R. F. N.; FAJARDO, A. R. Microparticles based on carboxymethyl starch/chitosan polyelectrolyte complex as vehicles for drug delivery systems. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

RAGAZZO, G.O.; SANTOS, N. L.; BETTANI, S. R.; SOARES, M. R.; SILVA, M. A. DA Estudo da solubilidade e resistência mecânica de partículas de pectina, quitosana e vinhaça para uso como biofertilizante. In: **Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (XII COBEQ-IC 2017)**, p.1-6, São Carlos, 2017.

RASOULZADEHZALI, M.; NAMAZI, H. Facile preparation of antibacterial chitosan/graphene oxide-Ag bio-nanocomposite hydrogel beads for controlled release of doxorubicin. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 54-63, 2018.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do pH do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 3, 2002.

RENGGA, W. D. P.; MUBAROK, M. A.; CAHYARINI, N. S. Utilization of Shrimp Shell Waste as Matrix Controller by Using Ionotropic Gelation Method in Slow Release Fertilizer Based on Environmental Conservation. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2018.

ROBERTS, T.L. The role of fertilizer in growing the world's food. **Better Crops with Plant Food**, v.93, p.12-15, 2009.

RODELLA, A. A. **Requisitos de qualidade dos fertilizantes minerais**. Piracicaba: IPNI, 2018. 226p

RODRIGUES, S.; DA COSTA, A. M. R.; GRENHA, A. Chitosan/carrageenan nanoparticles: Effect of cross-linking with tripolyphosphate and charge ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 282-289, 2012.

ROSHANRAVAN, B.; SOLTANI, S. M.; RASHID, S. A.; MAHDAVI, F.; YUSOP, M. K. Enhancement of nitrogen release properties of urea-kaolinite fertilizer with chitosan binder. **Chemical Speciation & Bioavailability**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.44-51, 2 jan. 2015.

RUTIAGA, M. O.; GALAN, L. J.; MORALES, L. H.; GORDON, S. H.; IMAM, S. H.; ORTS, W. J.; NINO, K. A. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 185-191, 2005.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1101-1107, 2009.

SANDER, M. Biodegradation of Polymeric Mulch Films in Agricultural Soils: Concepts, Knowledge Gaps, and Future Research Directions. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 5, p. 2304-2315, 2019.

SANTOS, T. A.; SANTOS, M. A. L.; GOMES, C.; SANTOS, V.; PACHECO, D. S. Efeito da fertirrigação com vinhaça nos microrganismos do solo. **Revista Caatinga**, v.22, n.1, p. 155-160, 2009.

- SARTORI, S. B. **Atividade enzimática e valores nutricionais de Pleurotus spp. cultivados em vinhaça**. 2011. 109p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; NICOLOSO, R. S. Uso da vinhaça da canade-açúcar como fertilizante: eficiência agrônômica e impactos ambientais. In: PALHARES, J. C. P.; GEBLER, L. (Ed.). **Gestão ambiental na agropecuária**. Brasília: EMBRAPA, cap. 4. p. 145-198, 2014.
- SHU, X. Z.; ZHU, K. J.; SONG, W. Novel pH-sensitive citrate cross-linked chitosan film for drug controlled release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 212, n. 1, p. 19–28, 5 2001.
- SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 46–58, 2013.
- SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. SUPPL., p. 163–174, 2012.
- SRIAMORNSAK, P.; NUNTHANID, J. Calcium pectinate gel beads for controlled release drug delivery I. Preparation and in vitro release studies. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 160, n. 2, p. 207–212, 1998.
- SRIAMORNSAK, P., KENNEDY, R. A. Swelling and diffusion studies of calcium polysaccharide gels intended for film coating. *International Journal of Pharmaceutics*, v.358, p.205-213, 2008.
- SUN, P.; LI, P.; LI, Y. M.; WEI, Q; TIAN, L. H. A pH-sensitive chitosan-tripolyphosphate hydrogel beads for controlled glipizide delivery. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 97, n. 1, p. 175-183, 2011.
- SZYMANSKA-CHARGOT, M.; ZDUNEK, A. Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cell wall residues of fruits and vegetables along a fraction process. **Food biophysics**, v. 8, n. 1, p. 29-42, 2013.
- THARANATHAN, R. N. **Biodegradable films and composite coatings: Past, present and futureTrends in Food Science and Technology**, mar. 2003.
- TOMOVIC, N. S.; TRIFKOVIC, K. T.; RAKIN, M. P.; RAKIN, M. B.; BUGARSKI, B. M. Influence of compression speed and deformation percentage on mechanical properties of calcium alginate particles. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 411-417, 2015.
- TRANI, P.E.; TRANI, A.L. **Fertilizantes: cálculo de fórmulas comerciais**. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas. Boletim Técnico IAC n. 208 (Série Tecnologia APTA), 2011. 31p.
- TRENKEL, M. E. **Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture**. Paris: International fertilizer industry association, 1997.
- TRENKEL, M. E. **Slow-release, controlled and stabilized fertilizers: an option to increase nutrient use efficiency in agriculture**. Paris: International fertilizer Industry Association, 2010.
- VALDERRAMA, M.; BUZETTI, S. **Fertilizantes de eficiência aprimorada**. Ilha Solteira: FUNEP, 2017. 48p.
- VAN RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. 285 p.

WALKENSTRM, P.; KIDMAN, S.; HERMANSSON, A. M.; RASMUSSEN, P. B.; HOEGH, L. Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 5, p. 593–603, set. 2003.

WALKER, G. M.; MAGEE, T. R. A.; HOLLAND, C. R.; AHMAD, M. N.; FOX, N.; MOFFATT, N. A. Compression testing of granular NPK fertilizers. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 48, n. 3, p.231-234, 1997.

WALKER, G. M.; MOURSY, H. E. M. N.; HOLLAND, C. R.; AHMAD, M. N. Effect of process parameters on the crush strength of granular fertilizer. **Powder Technology**, v. 132, n. 1, p. 81-84, 2003.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240-247, 2008.

YADOLLAHI, M.; FARHOUDIAN, S.; BARKHORDARI, S.; GHOLAMALI, I.; FARHADNEJAD, H.; MOTASADIZADEH, H. Facile synthesis of chitosan/ZnO bio-nanocomposite hydrogel beads as drug delivery systems. **International journal of biological macromolecules**, v. 82, p. 273-278, 2016.

ZHONG, K. et al. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, 2013.

ZHOU, T.; WANG, Y.; HUANG, S.; ZHAO, Y. Synthesis composite hydrogels from inorganic-organic hybrids based on leftover rice for environment-friendly controlled-release urea fertilizers. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 422-430, 2018.