

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA, MATEMÁTICA E
EDUCAÇÃO

LARISSA SANTOS FERNANDES

**Biodegradação de fertilizantes de eficiência
melhorada baseados em carboximetilcelulose/
quitosana/zeólita incorporados com macro e
micronutrientes**

ARARAS

2021

LARISSA SANTOS FERNANDES

**Biodegradação de fertilizantes de eficiência
melhorada baseados em carboximetilcelulose/
quitosana/zeólita incorporados com macro e
micronutrientes**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura
em Química da Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título de Licenciada em
Química.

Orientação: Prof^ª Dr^ª Roselena Faez

ARARAS

2021

LARISSA SANTOS FERNANDES

**Biodegradação de fertilizantes de eficiência melhorada baseados em
carboximetilcelulose/ quitosana/zeólita incorporados com macro e
micronutrientes**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura
em Química da Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título de Licenciada em
Química

Data de defesa: 24/06/2021

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Roselena Faez

Universidade Federal de São Carlos – campus Araras

Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza

Universidade Federal de São Carlos – campus Araras

Ms. Tamires Santos Pereira

Universidade Federal de São Carlos – campus São Carlos

Dedico este trabalho aos meus pais e família, que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Elaine Ap. Santos Fernandes e Romel Marcos Fernandes pelo apoio imensurável que me deram durante esses anos, principalmente neste último, vocês me fazem acreditar que eu sou capaz de tudo o que eu quero. Tudo o que sou devo a vocês.

Agradeço minha família por sempre estarem presentes comigo nas diversas situações que passei e pela compreensão quando não pude estar presente.

A minha pet Meg, que sempre esteve da forma mais sutil e carinhosa possível em meus diversos momentos até aqui.

Ao meu companheiro Jean Estevam, que me deu todo apoio e esteve sempre presente, tornando a caminhada mais fluida.

Agradeço a minha Orientadora Prof^a Dr^a Roselena Faez pela oportunidade de expandir meu conhecimento nesta área, ressaltando todo apoio durante este ano.

Aos técnicos dos laboratórios da UFSCar-CCA pela contribuição em análises e caracterizações dos materiais.

Aos amigos da universidade que tornaram os dias mais leves e alegres, e pelo apoio recíproco todos esses anos, seja em conselhos, provas, trabalhos e rolês.

Agradeço aos colegas de laboratório MPB, que foram receptivos e sempre me ajudaram nas dúvidas.

Agradeço as meninas da República As solucionadas, que me aceitaram nesse último ano como moradora, que se tornaram minhas amigas e fizeram também com que esse ano fosse mais leve.

Agradeço aos meus amigos de vida, eles são muito importantes e fizeram todos esses anos serem incríveis.

Por fim, agradeço a todos os professores que me acompanharam durante a trajetória da UFSCar e colaboraram para meu crescimento profissional e como indivíduo questionador e crítico.

RESUMO

Devido ao aumento populacional, há uma necessidade de aumentar-se a produção de alimentos para suprir a demanda. Como consequência, o uso de fertilizantes passa a ser cada vez maior, pois possibilita aumentar-se a produtividade sem precisar expandir a área agricultável. Entretanto, o uso excessivo de fertilizantes tem como principal consequência a contaminação do solo, rios, lagos, aquíferos, devido à alta mobilidade dos íons no solo. Para contornar esse problema, propõe-se o uso de fertilizantes de eficiência melhorada (FEM), que disponibilizam o fertilizante de forma mais lenta para as plantas, diminuindo as perdas, bem como a contaminação. Atualmente, os materiais comerciais disponíveis no mercado utilizam polímeros não biodegradáveis para recobrir o fertilizante, causando o acúmulo de resíduos no solo. Uma alternativa a estes polímeros são os de origem natural e biodegradáveis. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar materiais de FEM desenvolvidos no grupo de materiais poliméricos e biossorbentes (Lab. MPB). Estes materiais são constituídos pelos polímeros quitosana e carboximetilcelulose, zeólita enriquecida macro (K, N) e micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe). A zeólita foi enriquecida com os nutrientes pela técnica de sorção e os filmes foram obtidos pela técnica de casting, seguida pela prensagem com temperatura. A biodegradação dos materiais desenvolvidos foi avaliada durante 80 dias seguindo a norma ABNT 14283 com modificações, onde a biodegradação dos materiais é relacionada com a produção de CO₂. Com base na evolução de CO₂, os materiais desenvolvidos apresentaram um perfil de biodegradação superior ao material comercial Basacote. Além disso, observou-se que a presença dos micronutrientes pode ter inibido a biodegradação dos materiais, visto que a biodegradação foi superior para o material apenas com macronutriente. Análises de FTIR mostraram que o material após a biodegradação ainda apresenta bandas características dos polímeros, bem como do fertilizante KNO₃, o que pode indicar que apenas uma parcela do nutriente foi liberada no meio. Dessa forma, os materiais desenvolvidos possuem grande potencial para serem aplicados como um material de FEM.

Palavras-chave: Fertilizantes de eficiência melhorada, biodegradação, polímeros naturais, agricultura e sustentabilidade.

ABSTRACT

Due to population growth, there is a need to increase food production to meet demand. Consequently, the use of fertilizers is rising, making it possible to increase productivity without expanding the agricultural area. Due to the high mobility of ions in the soil, the overuse of fertilizers has as a principal consequence the contamination of the soil, rivers, lakes, and aquifers. To overcome this problem, it is proposed to use enhanced efficiency fertilizers (EEF), making the fertilizer available more slowly to plants, reducing losses and contamination. The commercial materials available on the market use non-biodegradable polymers to cover the fertilizer, causing the accumulation of residues in the soil. An alternative to these polymers is those of natural origin and biodegradable. Thus, the objective of this work was to evaluate EEF materials developed in the group of polymeric materials and biosorbents (Lab. MPB). These materials are constituted by chitosan and carboxymethylcellulose and macro-enriched zeolite (K, N), and micronutrients (Zn, Cu, Mn, Fe). The zeolite was enriched with nutrients by the sorption technique, and the films were obtained by the casting technique, followed by pressing with temperature. The biodegradation was evaluated for 80 days following the ABNT 14283 standard with modifications. The biodegradation of the materials is related to the production of CO₂. Based on the evolution of CO₂, the developed materials presented a biodegradation profile superior to the commercial Basacote material. Also, we observed that micronutrients might have inhibited the biodegradation of the materials since the biodegradation was higher for material with only macronutrients. FTIR analyses showed that the material after biodegradation still presents characteristic bands of the polymers and the KNO₃ fertilizer, which may indicate that only a portion of the nutrient was released in the medium. Thus, the developed materials have great potential to be applied as EEF material.

Keywords: Enhanced efficiency fertilizer, biodegradation, natural polymers, agriculture and sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação da quantidade de artigos encontrados nos respectivos anos de cada banco de dados sobre (a) “ <i>Biodegradation, biopolymer and natural polymers</i> ”; (b) “ <i>Controlled-release fertilizers</i> e (c) “ <i>biodegradation and biopolymers or natural polymer and controlled-release fertilizers</i> ”	13
Figura 2. Monômero do polímero Quitosana	16
Figura 3. Monômero do polímero Carboximetilcelulose	17
Figura 4. Estrutura tridimensional da Zeólita.....	18
Figura 5. Esquema experimental preparo de solução Chi e CMC.....	22
Figura 6. Esquema experimental Adsorção macro e micronutrientes.....	20
Figura 7. Esquema experimental para obtenção dos filmes CMC/ZE-f e CMC/Ze-Multi.....	21
Figura 8. Esquema experimental para a obtenção do filme de Chi.....	21
Figura 9. Esquema experimental da prensagem dos filmes.....	22
Figura 7. Respirômetro de Bartha	25
Figura 8. Evolução de CO ₂ (a) Produção diária e (b) Produção acumulativa	27
Figura 9. Espectro do FTIR obtido dos materiais poliméricos (a) Basacote; (b) Chi/CMC-Ze-multi; (c) Chi/CMC-Ze-f em pastilha de KBr após a biodegradação.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do material comercial e dos materiais produzidos.....	23
Tabela 2. Propriedades químicas do solo	24

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. JUSTIFICATIVA	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 Fertilizantes de eficiência melhorada	14
3.2 Biodegradação	15
3.3 Solo	16
3.4 Quitosana e Carboximetilcelulose	16
3.5 Zeólita	18
4. OBJETIVOS.....	19
4.1 Objetivo geral	19
4.2 Objetivos específicos	19
5. MATERIAL E MÉTODOS	19
5.1 Materiais	19
5.2 Preparação dos materiais	20
a) Preparo de solução de Chi e CMC.....	20
b) Adsorção de macro e micronutrientes pela zeólita	20
c) Preparo das dispersões de CMC/Ze-f e CMC/Ze-Multi	21
d) Filmes de CMC/Ze-f e CMC/Ze-Multi.....	21
e) Filme multicamada de Chi/CMC/Ze-fertilizante	22
5.3 Ensaio de Biodegradação.....	23
a) A metodologia.....	23
b) Montagem dos respirômetros de Bartha	24
c) Quantificação do CO ₂	25
5.4 Caracterização.....	26
a) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	26
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26

6.1 Biodegradação dos materiais	26
6.2 Caracterização estrutural dos materiais	28
7. POLÍMEROS E BIODEGRADAÇÃO EM SALA DE AULA.....	29
7.1 Ilha interdisciplinar de racionalidade:	29
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
9. REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

O desafio atual e das próximas gerações será conciliar a produção de alimentos com o crescimento populacional. Dessa forma, o uso de fertilizantes será cada vez maior para suprir com as demandas da produção agrícola. Com isso, a agricultura torna-se um assunto de grande relevância atual (AZEEM et al., 2014). Entretanto, o uso excessivo de fertilizantes, defensivos agrícolas e reguladores de crescimento nos solos de plantio torna-se um problema ambiental, visto que cerca de 30 a 50 % do fertilizante aplicado é perdido por processos de volatilização e lixiviação (JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003; WU; LIU, 2008). Para suprir essas perdas, a quantidade aplicada de fertilizantes é sempre maior que a necessária para o crescimento das plantas. Esse excesso aplicado resulta impactos ambientais como a contaminação de rios, lagos, solo e aquíferos, que podem ser muito prejudiciais a curto e longo prazo (SHALEV et al., 2015).

Com a finalidade de diminuir o desperdício, bem como evitar a poluição, é indispensável fazer um planejamento para o solo, assim colocando somente o que será eficaz para o desenvolvimento da planta. Fica claro a necessidade de alternativas sustentáveis, visto que o atual modelo de adubação é insustentável a longo prazo. Uma das alternativas é o uso de fertilizantes de eficiência melhorada (FEM) (CALABI-FLOODY et al., 2018). Este tipo de fertilizante permite que os nutrientes sejam liberados para os solos conforme sua demanda, com isso, suprirá a planta por um tempo maior evitando o desperdício e acúmulo. Isto acontece pois o fertilizante é recoberto por materiais que possuem alguma propriedade de interesse. A liberação do fertilizante no solo é controlada por parâmetros externos, como temperatura, umidade e pH (QIU, 2001 apud ABREU, 2008).

Já existem FEM feitos com polímeros sintéticos, entretanto a taxa de biodegradação é baixa e acabam acumulando no solo (BRITO, 2011). Portanto, vale ressaltar que “os resíduos dos polímeros podem causar danos à saúde dos seres humanos e dos animais, principalmente devido a liberação de substâncias tóxicas como aditivos utilizados na sua fabricação” (PALSIKOWSKI, p.2, 2015).

Este trabalho está focado na biodegradação e no comportamento dos fertilizantes com matriz polimérica natural em solo e visa contribuir à compreensão do processo de biodegradação da matriz polimérica em solo dos materiais desenvolvidos no Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes (Lab. MPB).

Com isso, a fim de relacionar polímeros e biodegradação, em alguns temas já abordados pelo currículo paulista, foi desenvolvido etapas educacionais que ajudarão os estudantes a

desenvolver sua autonomia e próprio conhecimento a partir de uma problemática, a fim de facilitar a tomada de decisões, buscando uma evolução na comunicação e domínio dos saberes envolvidos. Esta abordagem seria para 1º EM, sobre transformações químicas, envolvendo a habilidade (EM13CNT101).

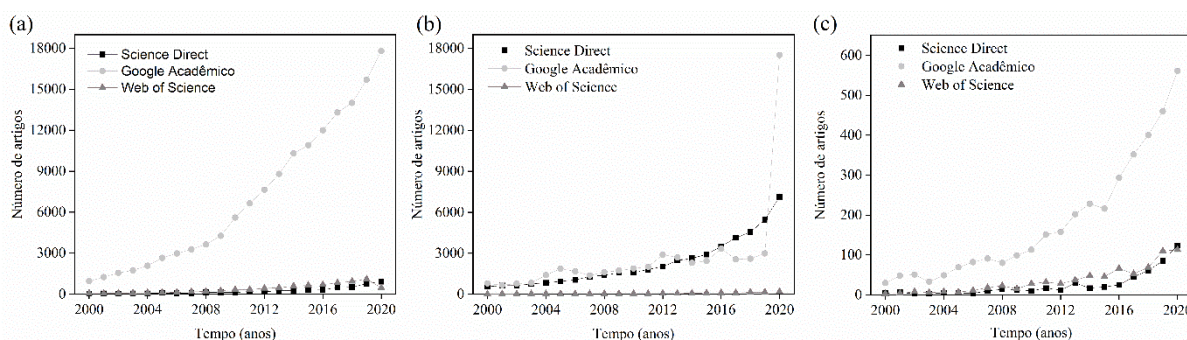
Analisar e representar, com ou sem o uso de dispositivos e de aplicativos digitais específicos, as transformações e conservações em sistemas que envolvam quantidade de matéria, de energia e de movimento para realizar previsões sobre seus comportamentos em situações cotidianas e em processos produtivos que priorizem o desenvolvimento sustentável, o uso consciente dos recursos naturais e a preservação da vida em todas as suas formas. (Currículo Paulista, 2021.)

Esta metodologia chamada de ilha interdisciplinar da racionalidade (IIR) se vincula com a abordagem CTS, onde auxilia os alunos na construção do conhecimento e habilidades a fim de que possam tomar decisões e formem um pensamento crítico sobre ciência, tecnologia e sociedade, a IIR e está baseada em oito etapas não fixas, ou seja, podem ser adaptadas conforme o grupo de estudantes, tempo e disponibilidade.

2. JUSTIFICATIVA

A relevância do trabalho pode ser identificada através do levantamento bibliográfico realizado no mês de janeiro de 2021 nas bases Science Direct, Web of Science e Google Acadêmico, onde os termos utilizados foram “biodegradation, biopolymer and natural polymer”, “controlled- release Fertilizer” e “biodegradation, biopolymer, natural polymer and controlled- release Fertilizer”, no período de 2000 a 2020, foram encontrados inúmeros trabalhos relacionados a temática, Figura 1.

Figura 1. Relação da quantidade de artigos encontrados nos respectivos anos de cada banco de dados sobre (a) “*Biodegradation, biopolymer and natural polymers*”; (b) “*Controlled-release fertilizers* e (c) “*biodegradation and biopolymers or natural polymer and controlled-release fertilizers*”



Observa-se que existem uma grande quantidade de trabalhos relacionados à temática biodegradação de biopolímeros e polímeros naturais, Figura 1 (a), e relacionados a materiais de liberação controlada, Figura 1 (b). Entretanto, quando os termos são pesquisados concomitantemente, referentes às duas temáticas, Figura 1(c), uma menor quantidade de trabalhos foi encontrada. O que significa que existem poucos trabalhos que busquem relacionar as duas temáticas, o que mostra a relevância e importância do presente trabalho na literatura.

Dentre estes os trabalhos que relacionam as duas temáticas, Figura 1(c), foram selecionados alguns trabalhos e lidos na íntegra, e não foram encontrados nenhum estudo relacionado aos materiais avaliados no presente trabalho. Dessa forma, justifica-se esse trabalho devido a nenhuma pesquisa na área que envolva o estudo específico da biodegradação de filmes que utilizam carboximetilcelulose, quitosana e zeólita incorporado nutrientes macro (KNO_3) e micro (FeSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , ZnSO_4).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Fertilizantes de eficiência melhorada

O fertilizante macro utilizado neste trabalho foi o nitrato de potássio (KNO_3), nutriente de extrema importância para o desenvolvimento da planta. O nitrogênio está presente nas formas amídica (ureia), nítrica (HNO_3) e amoniacal (NH_4^+), todas sendo solúveis em água. Porém, tanto o nitrogênio amídico quanto o amoniacal, quando aplicados no solo em curto período de tempo sofrem oxidação e passam para a forma nítrica, que é em grande parte absorvida pelas plantas (BERNARDI, 2003). A eficiência do uso do nitrogênio pode ser melhorada com o uso de solubilidade controlada, e/ou parcelamento das doses recomendadas. E o potássio é absorvido pelas plantas na forma iônica K^+ (VILELA et al., 1987 apud BERNARDI, 2003, p.16). Cada espécie vegetal há um comportamento e exigem diferentes quantidades de micronutrientes (BERNARDI, 2003).

Os micronutrientes utilizados foram: ferro, manganês, cobre e zinco. Estes sendo importantes no metabolismo vegetal, como reguladores do funcionamento de sistemas enzimáticos.

Deste modo, vale ressaltar a relevância de materiais de FEM, visto que proporcionam uma melhor eficiência dos fertilizantes, em relação a liberação, e garantem uma maior eficácia na fertilização. Assim, as principais vantagens são: minimiza as perdas entre aplicação e absorção, diminuem a contaminação, bem como os custos de produção. Por conta de a liberação ser lenta e gradual durante do desenvolvimento da planta, conseqüentemente os FEM precisam

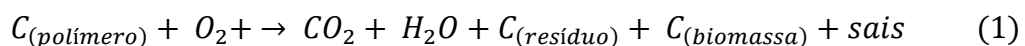
ser aplicados apenas uma vez, o que reduz o tempo e consumo de energia, e aumenta o rendimento das culturas (LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B, 2007). Concomitantemente, “os FEM podem reduzir a influência negativa que os fertilizantes exercem sobre ambiente, em grande parte devido à alta solubilidade dos compostos nitrogenados, que não são utilizados” (LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B, 2007, p.82).

3.2 Biodegradação

A biodegradação é um importante aspecto que precisa ser avaliado em materiais de FEM, visto que serão dispostos no solo. A vantagem do uso de materiais poliméricos com alta biodegradação é justamente pelo não acúmulo de material no solo, evitando-se o acúmulo de resíduos que possam ser prejudiciais para o ambiente.

De modo geral, o processo de biodegradação consiste em reações que modificam química e fisicamente o produto inicial, ou seja, a decomposição de um composto promovida por microrganismos. (PALSIKOWSKI, 2015, p.13). Fatores e condições ambientais como temperatura, umidade, pH, concentração de oxigênio, luminosidade e etc., facilitam ou dificultam o processo de biodegradação, estimulando ou alterando o tempo de reação do desenvolvimento e crescimento dos microrganismos (FLEIMMING, 1991 apud CALABRIA, 2010, p.13).

De acordo com Huang e Edelman (1995) a biodegradação ocorre de maneira seletiva, onde o processo é iniciado nas regiões amorfas do material polimérico, quando comparadas às regiões cristalinas. Isso porque as regiões amorfas presentes em polímeros são mais suscetíveis à hidrólise enzimática do que regiões cristalinas, isto é, as interações intermoleculares são mais fracas. Vale ressaltar que “o mecanismo de degradação dos polímeros biodegradáveis envolve basicamente duas etapas principais: a degradação primária, constituída por catálise enzimática, oxidação e força física; e a degradação secundária, exercida pelo ataque enzimático dos microrganismos” (GOMES, 2011, p.42). Quando a biodegradação ocorre na presença de oxigênio, aeróbico, a ação desses microrganismos provoca a liberação de CO₂, H₂O e sais, seguindo a Reação 1 (não balanceada):



Com isso, é possível quantificar-se a biodegradação medindo-se o gás carbônico produzido no processo de biodegradação do biopolímero. O CO₂ por ser reagente limitante da

reação, possui relação direta com a atividade decompositora dos microrganismos presentes no solo (GOMES, 2011).

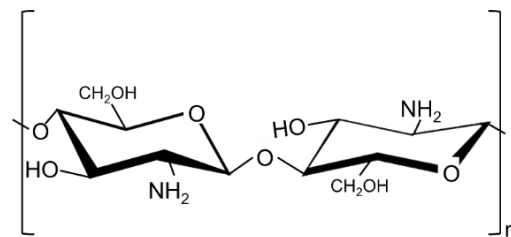
3.3 Solo

O solo é um dos fatores determinantes para o processo de biodegradação. Em suma, o território brasileiro possui uma grande diversidade de tipos de solo por conta dos relevos, clima, vegetação e organismos presentes (FILIZOLA et al., 2002). A principal característica dos solos brasileiros são acidez e a carência de nutrientes, e por isso, o solo necessita ser adubado para o desenvolvimento das plantas seja adequado (BERNARDI, 2003). Portanto, o solo necessita de boas condições para que os microrganismos se desenvolvam, tais como pH, temperatura, umidade, nutrientes e aeração (PELCZAR et al., 1997).

3.4 Quitosana e Carboximetilcelulose

A quitosana (Chi) é um polímero D- glucosamina, derivada da quitina, o segundo polímero mais abundante na natureza. É encontrada em exoesqueletos de insetos e crustáceos, onde a quitosana, Figura 2, é obtida através do processo de desacetilação em meio alcalino ou por hidrólise enzimática da quitina (GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E, 2006; PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J, 2016).

Figura 2. Monômero do polímero Quitosana



Fonte: Autora

Dentre as propriedades utilizadas na agricultura, destaca-se: biodegradável, não-tóxica e baixo custo quando comparado a outros polímeros (PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J, 2016). Além de ser solúvel em soluções aquosas, é diluída em ácidos orgânicos e inorgânicos, possui alta bioatividade, biocompatibilidade e habilidade em formar gel e filme, o que estende seu uso na preservação de alimentos, na indústria farmacêutica, fabricação de embalagens (BERGER, et al., 2011).

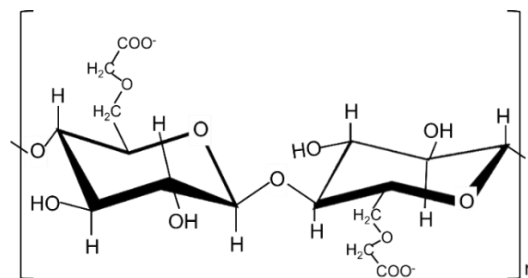
Chittenden e Singh observaram que a quitosana com menor massa molar penetra mais facilmente na parede celular dos fungos, influenciando mais rapidamente os componentes vitais

da célula e suas atividades (BERGER, 2011 apud CHITTENDEN, 2009). Em outra avaliação, a quitosana foi utilizada no cultivo de várias plantas, e em comparação com outros tratamentos, continha a mesma quantidade de nitrogênio e com o controle, pois há a formação de um filme ao redor da célula, dificultando o transporte dos nutrientes (BERGER, et al., 2011).

Percebe-se que o biopolímero quitosana apresenta potencial para ser utilizado no ramo da agricultura, como na preservação de frutas, estímulo do sistema imune, proteção de agentes patógenos e crescimento.

O polímero carboximetilcelulose (CMC), é um éter derivado da celulose, não tóxico, comercialmente barato (TABARI, 2017), e muito utilizado devido ao seu poder de espessamento (WIRICK, 2016). A CMC possui em sua estrutura química, Figura 3, grupos funcionais tais como, hidroxilas e ácidos carboxílicos que promovem sua solubilidade em água (EBRAHIMZADEH et al., 2016).

Figura 3. Monômero do polímero Carboximetilcelulose



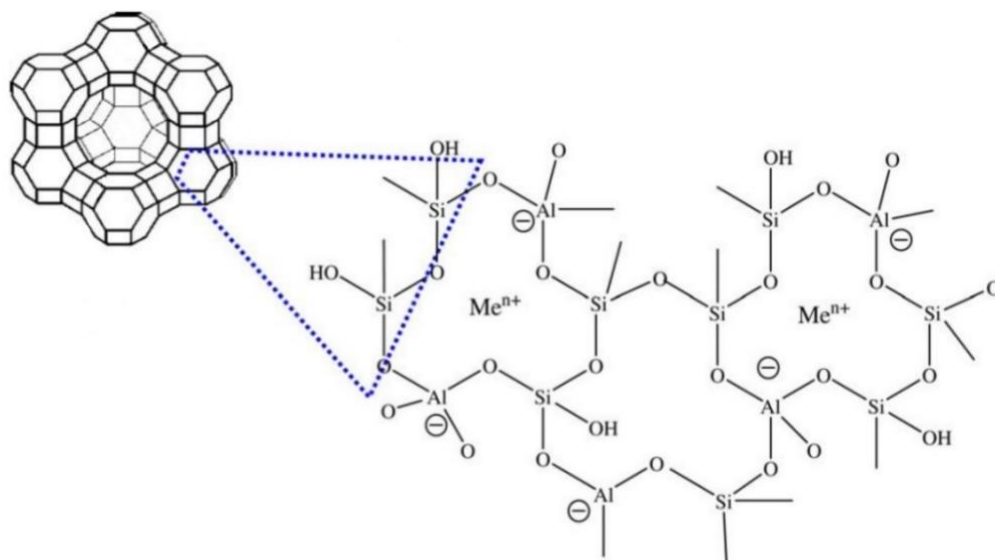
Fonte: Autora

Devido as características descritas tanto do polímero quitosana quanto da CMC, ambos possuem potencial para biodegradação sem gerar resíduos no solo. Wirick (1974) estudou a biodegradação da CMC na dessorção têxtil (CMC-7) e alimentícia (CMC-4), esta numeração é devido aos diferentes grupos substituintes, em paralelo ao álcool polivinílico (PVA), a partir de dois métodos, fenol e 2,7-di-hidroxi-naftaleno (DHN), realizados em meios de cultura incubadas, a fim de medir a concentração residual. Percebeu-se que a taxa de oxidação química do CMC-4 maximizou em 80% em uma semana, o CMC-7 atingiu 60%, e o PVA não passou de 3%. Em contrapartida, Ning et al., (2019) observou que o CMC é mais eficaz na redução da absorção da água, ou seja, é um ótimo agente de retenção de água em solos franco-arenosos, principalmente na produção agrícola, isto comparado a poli-acrilamida (PAM). Além disso, o CMC possui menor custo de aplicação.

3.5 Zeólita

As zeólitas (ZE) são aluminossilicatos hidratados da família dos tectossilicatos, constituídas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados pelos oxigênios, formando-se unidades básicas tridimensionais, Figura 4 (MEIER, W.M.; OLSEN, D.H.; 1974 apud VALDÉS et al., 2006, p.24). Segundo Dubey e Mailapalli (2019, p.2) as zeólitas são muito abundantes na natureza; podem ser encontradas em rochas metamórficas que contém baixo teor de silicato de alumina hidratada. Devido a essas características, a presença da zeólita no solo pode trazer vantagens como, melhora a disponibilidade de nutrientes, reter os nutrientes importantes próximos a raiz das plantas, além de manter o solo aerado e úmido, devido a sua porosidade (DUBEY e MAILAPALLI, 2019).

Figura 4. Estrutura tridimensional da Zeólita



Fonte: Adaptado de Valdés, Pérez-Cordoves e Díaz-García, (2006).

As nano-argilas de zeólitas, halloysite, montmorilonita e bentonita apresentam características interessantes como mesoporosidade, sendo possível reter até 60% do seu peso, além capacidade em realizar troca iônica, podendo ser usada no transporte e liberação de ativos desejados. (SHARMILA, R.C, 2010; LEGGO, P.G, 2006; apud DUBEY, A.; MAILAPALLI, D.R; 2019, p.2). As principais vantagens da zeólita é seu baixo custo de extração e excelente estabilidade em produtos químicos e térmicos processos (VALDÉS et al., 2006), bem como transportador de fertilizantes agrícolas (MUMPTON, F.A.; 1999 apud DUBEY, A.; MAILAPALLI, D.R; 2019, p.2)

Na natureza é possível encontrar-se uma grande variedade de zeólita, entretanto, neste trabalho, a zeólita escolhida foi a clinoptilolita, que pertence à classe das heulanditas. A escolha baseou-se na sua alta capacidade de troca iônica, abundância e baixo custo. A alta capacidade de troca iônica deve-se a grande área superficial (mesoporos com diâmetros de 78 a 115 Å). Apesar de apresentar características relevantes para o desenvolvimento de materiais de FEM, seu potencial ainda é pouco explorado.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho é avaliar a biodegradação de FEM de filmes poliméricos constituídos de quitosana e carboximetilcelulose e zeólita acrescidos de macro e micronutrientes. E se este tem potencialidade de competir com o fertilizante convencional e vendido comercialmente Basacote®, que possui formulação mais próxima ao material desenvolvido, tanto no quesito de diminuição do acúmulo como no desperdício do fertilizante, assim, minimizando a poluição ambiental.

4.2 Objetivos específicos

- Compreender o efeito do nutriente na biodegradação das matrizes;
- Caracterizar o material por FTIR após o teste de biodegradação;
- Comparar o material polimérico desenvolvido com o material comercial (Basacote®);
- Desenvolver uma aula IIR (ilha interdisciplinar da racionalidade) sobre polímeros.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para o preparo dos FEM: Zeólita clinoptilolita, com tamanho de partícula de 0,25 mm ou menores (Celta Brasil), quitosana em pó (Chi) $(C_6H_{11}O_4)_n$ (Polymar), carboximetilcelulose (Synth), e ácido acético glacial (J.T. Baker, PA). Como fonte de macronutriente, utilizou-se o nitrato de potássio (KNO_3 , Yara Brasil), e como fonte de micronutrientes, utilizou-se o sulfato de cobre penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), sulfato de manganês monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$), sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) e sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (PA, Synth). Para todas as soluções utilizou-se água ultrapura (Millipore). O material comercial utilizado foi o Basacote® Plus 3M (COMPO EXPERT), é um fertilizante de liberação controlada complexo, 100 % revestido com Poligen®,

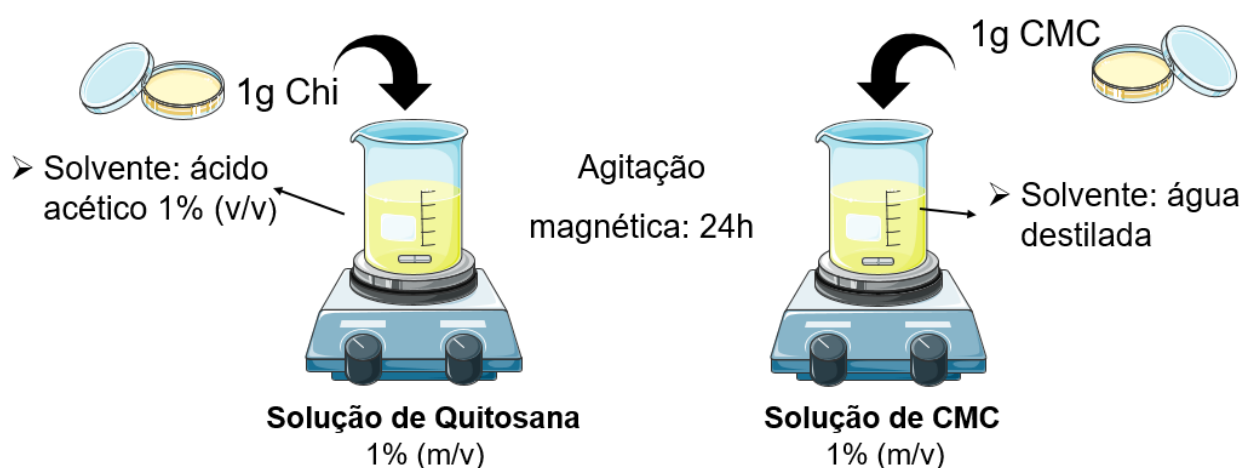
que são camada de ceras de polietileno. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

5.2 Preparação dos materiais

a) Preparo de solução de Chi e CMC

Para obter-se uma solução de CMC 1% (m/v), adicionou-se 1g de CMC em 100 mL de água ultrapura. Para obter-se uma solução de Chi 1% (m/v), adicionou-se 1g de Chi em 100 mL de uma solução 1% (v/v) de ácido acético. Ambas as soluções permaneceram em agitação por 24 h para garantir completa solubilização dos polímeros.

Figura 5. Esquema experimental preparo de solução Chi e CMC

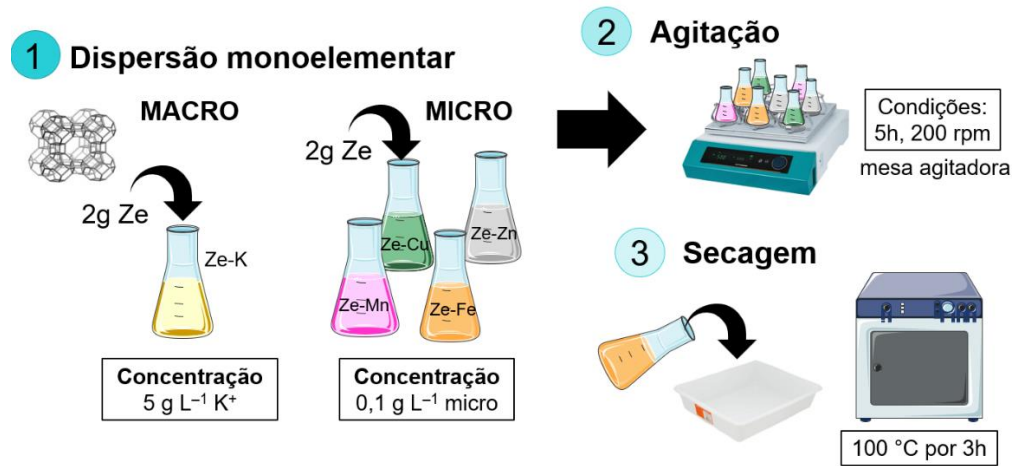


Fonte: Autora

b) Adsorção de macro e micronutrientes pela zeólita

O processo de incorporação de macro e micronutrientes pela zeólita foi o de adsorção. Inicialmente, adicionou-se 2g de ZE em 100 mL de soluções monoelementares de macro ou micronutriente. A concentração da solução de macronutriente foi $5 \text{ gL}^{-1} \text{ K}^+$ ($13,38 \text{ gL}^{-1} \text{ KNO}_3$), e a concentração das soluções de micronutrientes foi $0,1 \text{ gL}^{-1}$ ($0,40 \text{ gL}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $0,30 \text{ gL}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $0,43 \text{ gL}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $0,50 \text{ gL}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). As dispersões permaneceram em agitação (200 rpm) em mesa agitadora (Novatecnica) por 5h. Após, as dispersões foram secas em estufa, nas condições $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h, até completa evaporação do solvente.

Figura 6. Esquema experimental Adsorção macro e micronutrientes



Fonte: Autora

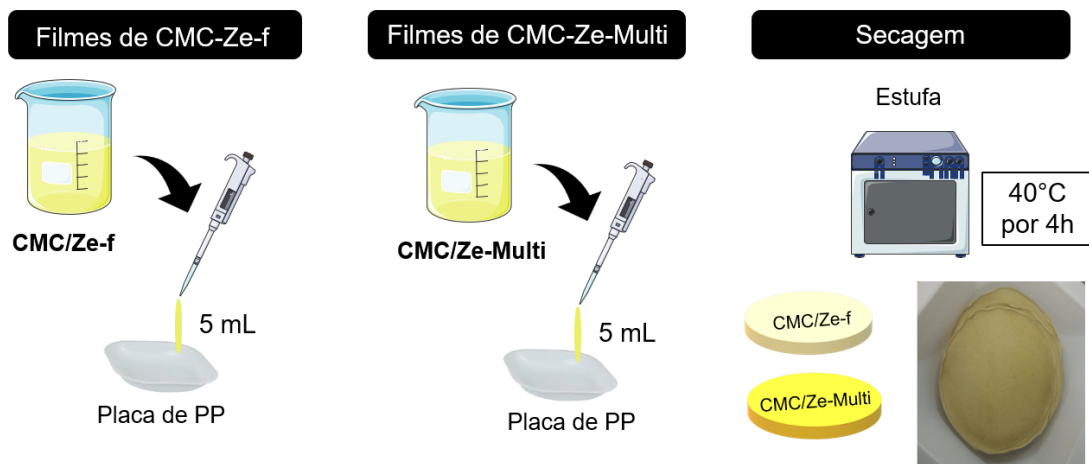
c) *Preparo das dispersões de CMC/ZE-f e CMC/Ze-Multi*

Inicialmente, dispersões de CMC/Ze-f foram preparadas na proporção 1:10. Dessa forma, adicionou-se 1,0g de Ze-K em 10 mL de solução de CMC 1% e deixou-se em agitação por 1h. Para as dispersões de CMC/Ze-Multi, 0,25 g de ZE-Cu, ZE-Mn, ZE-Fe e ZE-Zn foram adicionados em 10 mL de solução de CMC e deixou-se em agitação por 1h.

d) *Filmes de CMC/Ze-f e CMC/Ze-Multi*

Os filmes foram obtidos utilizando-se a técnica de *casting*. Inicialmente, dispersões de CMC/Ze-F e CMC/Ze-Multi foram preparadas (item 5.2.c). Após, depositou-se 5 mL da dispersão em placas de fundo redondo (PP), com diâmetro de 5 cm. Os filmes foram secos em estufa a 40 °C por 4h, obtendo-se filmes monoelementares com macronutriente (CMC/ZE-f) e multielementares com micronutriente (CMC/ZE-Multi), Figura 7.

Figura 7. Esquema experimental para obtenção dos filmes CMC/ZE-f e CMC/Ze-Multi

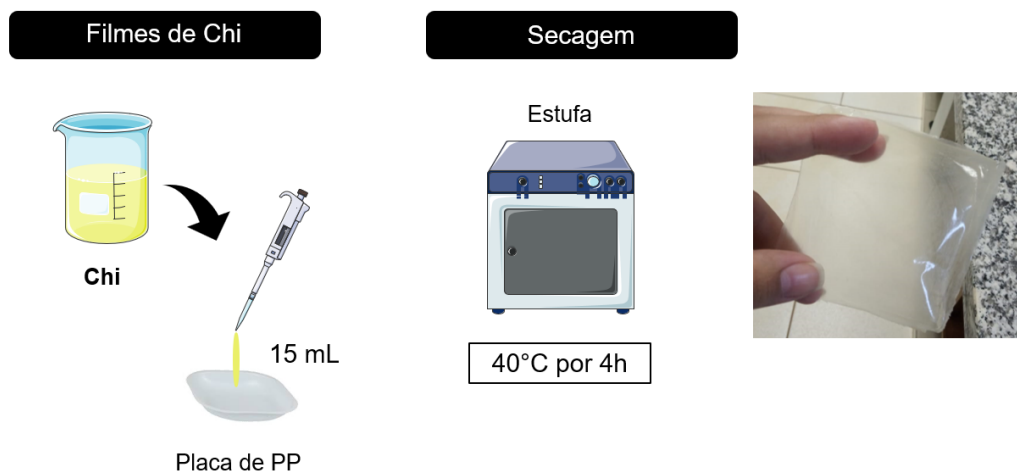


Fonte: Autora

e) *Filme multicamada de Chi/CMC/ZE-fertilizante*

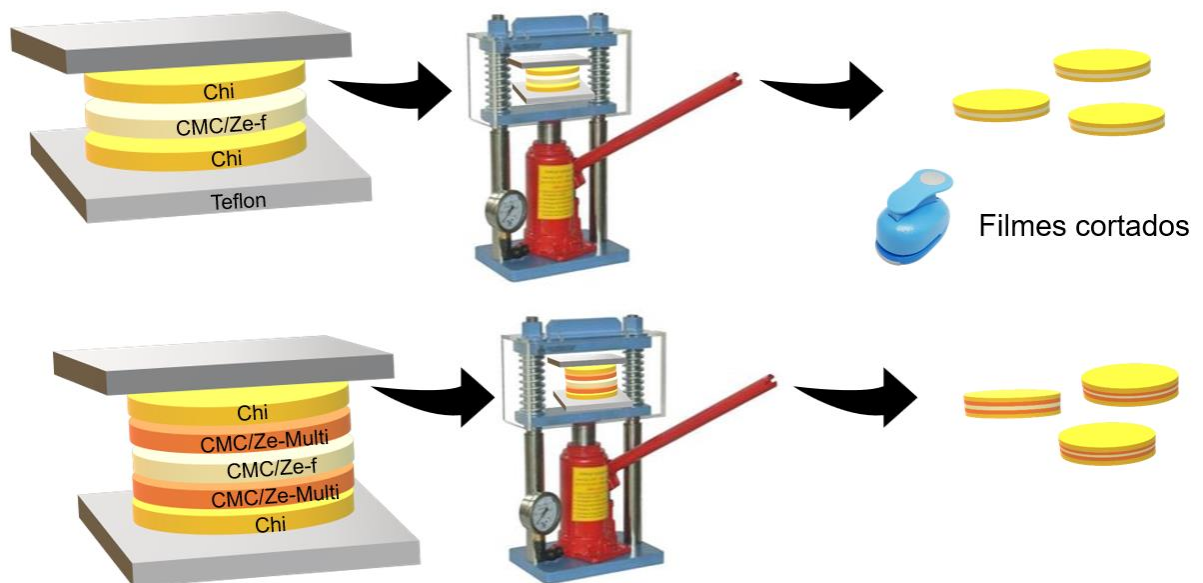
Inicialmente, filmes de Chi foram preparados, onde depositou-se 15 mL de solução Chi em placas de fundo quadrado (PP), com dimensões de 7 x 7 cm, onde os filmes foram secos em estufa a 40 °C por 4h. Os filmes multicamadas foram obtidos através do processo de prensagem a quente (Tecnal modelo TE-098E1). Os filmes foram prensados utilizando-se placas de teflon® nas condições 120 °C, 4 ton por 2 min. Todos os filmes foram obtidos separadamente, conforme foi descrito nos itens anteriores.

Figura 8. Esquema experimental para a obtenção do filme de Chi



Fonte: Autora

Figura 9. Esquema experimental da prensagem dos filmes



Fonte: Autora

Os filmes multicamadas foram dispostos em camadas da seguinte forma, um filme de Chi, um filme de CMC/ZE-f, um filme de Chi, obtendo-se o material monoelementar contendo macronutriente. Os filmes multicamadas foram dispostos em camadas da seguinte forma, um filme de Chi, um filme CMC/ZE-Multi, um filme de CMC/Ze-f (filme central), um filme CMC/Ze-Multi, um filme de Chi, obtendo-se o material multielementar contendo macro e micronutrientes. Em ambos os casos, os filmes de Chi compõem a parte externa do material, e os filmes de CMC/Ze-f e CMC/Ze-Multi a parte interna.

A composição final dos materiais está descrita na Tabela 1, ela mostra a relação de micro e macronutrientes em cada material, bem como a porcentagem de polímero e zeólita que os compõem.

Tabela 1. Composição do material comercial e dos materiais produzidos

Nutriente (%)	Basacote®	Chi/CMC/Ze-f	Chi/CMC-Ze-Multi
N	16,0	10,0	10,0
K₂O	12,0	14,0	14,0
Cu²⁺	0,05	-	0,11
Mn⁺²	0,06	-	0,11
Zn⁺²	0,02	-	0,11
Fe⁺²	0,15	-	0,11
Polímero CMC e Chi (%)	57,2	10,0	8,0
Zeólita (%)	-	66,0	65,5

5.3 Ensaio de Biodegradação

a) A metodologia

Para avaliar-se a biodegradação dos materiais desenvolvidos, os ensaios foram estruturados com base na norma 14283 “Resíduos em solos- Determinação da biodegradação pelo método respirométrico”, conhecido como ensaio respirométrico de Bartha (ABNT, 1999). Esta escolha foi baseada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (BALIEIRO, 2016), que buscou avaliar a eficiência entre duas metodologias, de Bartha e Sturm. Após os estudos, chegou-se à conclusão que o ensaio de respirometria de Bartha foi mais eficaz, por apresentar

reprodutibilidades maior e condições de campo. Desta forma, essa norma foi adaptada para avaliar a biodegradação de fertilizantes de liberação programada em solo.

b) Montagem dos respirômetros de Bartha

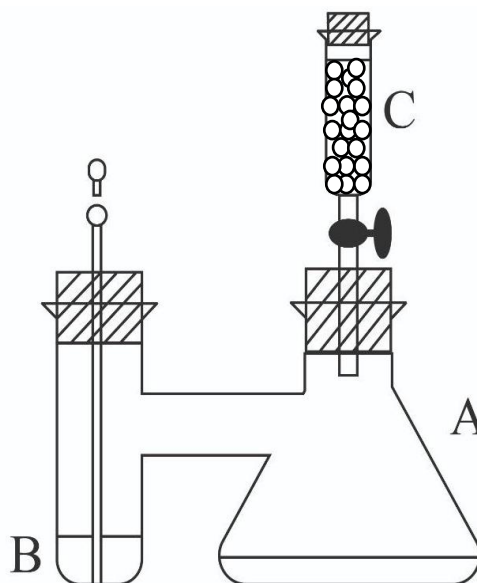
Para os testes, utilizou-se o solo neossolo quartzarênico com textura arenosa, Tabela 2, retirado de uma camada superficial (0 – 0,30 m) (Leme – SP). O mesmo foi peneirado utilizando-se uma peneira com malha de 10 mesh, para a retirada de resíduos maiores, de forma que retirasse possíveis interferentes na análise, que não poderiam biodegradar.

Tabela 2. Propriedades químicas do Neossolo quartzarênico

pH	4,5
Matéria Orgânica	1 g dm⁻³
Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	19 mmol dm⁻³
K	0,80 mmol dm⁻³
Ca	3,0 mmol dm⁻³
Mg	3,0 mmol dm⁻³
H + Al	12 mmol dm⁻³
Soma de bases (SB)	6,8 mmol dm⁻³

Fonte: (PEREIRA et al., 2021)

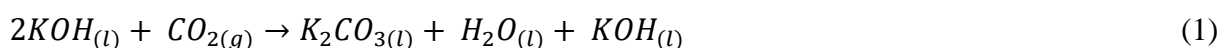
Os respirômetros de Bartha, Figura , foram montados da seguinte forma, 50 g do solo foram adicionados ao recipiente Bartha, Figura (a), e adicionou-se 7,7 mL de água destilada, de forma que mantivessem a umidade do solo em 60%. Adicionou-se 0,2 g de polímero (CMC e Chi) , considerando apenas a fração polimérica da formulação do material. No recipiente B, Figura (b), adicionou-se 10 ml de solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,2 mol L⁻¹, e no recipiente C, Figura (c), completou-se o recipiente com ascarita (sílica revestida com hidróxido de sódio), que possui a função de absorver o CO₂. Para cada material avaliado, montou-se três sistemas com respirômetros de Bartha (triplicata), e montou-se, também, um sistema sem material, apenas com o solo, atuando como controle (branco). Todos em respirômetro foram condicionados na DBO há 22°C, só eram retirados para análise.

Figura 10. Respirômetro de Bartha

Fonte: Autora.

c) *Quantificação do CO₂*

O CO₂ produzido durante o processo de biodegradação fica retido no respirômetro de Bartha, um sistema fechado. Dessa forma, o CO₂ liberado reage com o KOH presente no sistema, Equação 1. A quantidade de KOH (0,2 mol L⁻¹) não reagido com o CO₂ produzido é determinado através do método titulométrico ácido/base, onde o KOH remanescente reage com HCl (0,1 mol L⁻¹), Equação 2. O K₂CO₃ precipita ao reagir com BaCl₂ (1 mol L⁻¹), Equação 3. Para a medida controle, titulou-se 10 mL de KOH, onde o volume gasto de HCl é considerado nos cálculos. A Equação 4 é utilizada calcular-se, em mol, a quantidade de CO₂ produzido, onde A é o volume de HCl gasto para titular-se a medida controle, B é o volume de HCl gasto para titular-se o KOH dos respirômetros (amostras), 50 é um fator de conversão, e f_{HCl} é o fator do HCl (obtido através da padronização do ácido). A cada medição, a solução de KOH presente no sistema era titulada, e a mesma reposta com uma nova no sistema.



$$\text{mol CO}_2 = (A - B) \times 50 \times f_{\text{HCl}} \quad (4)$$

5.4 Caracterização

a) *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Os filmes produzidos foram caracterizados em ATR, antes e após a biodegradação, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no equipamento modelo Tensor II (Bruker) com o software OPUS, versão 7.5, e faixa de análise entre 4000 – 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , disponível na Universidade Federal de São Carlos-campus Araras (UFSCar-Araras).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Biodegradação dos materiais

A Figura 11 b mostra o perfil de biodegradação para os materiais Chi/CMC-Ze-f, Chi/CMC/Ze-Multi e Basacote durante 80 dias de análise. Verifica-se que os materiais Chi/CMC/Ze-f e Chi/CMC/Ze-Multi apresentaram curvas de biodegradação similar, mas produções de CO_2 distintas. O filme multicamada que possuía apenas macronutriente em sua composição apresenta uma faixa linear entre os dias 1 a 14 e o material com multielementar apresentou uma faixa linear em um período mais curto de tempo, entre os dias 1 a 10, Figura 11(b).

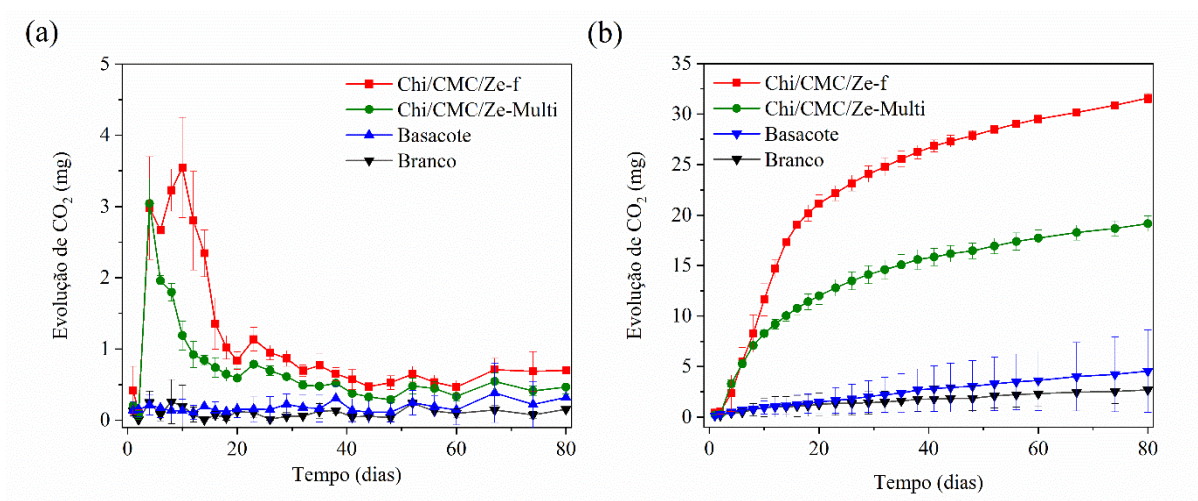
Posteriormente, ambos apresentam uma curva crescente não linear que não atingiu um patamar. O filme Chi/CMC/Ze-f apresentou maior biodegradabilidade em relação aos demais materiais avaliados, indicando que a presença de micronutrientes influencia na biodegradação dos materiais. Alguns trabalhos na literatura relatam que presença de micronutrientes não favorecem a biodegradação (DIBBLE J.T; BARTHA R, 1979; KALANTARY et al. 2014). Kalantary et al., (2014) observou que a presença de alta concentração dos macronutrientes favorecem a biodegradação, em contrapartida os micronutrientes não foram tão prósperos, mas ressalta que os nutrientes atuam como estimuladores dos microrganismos presentes no solo.

Segundo a COMPO EXPERT, o material Basacote são grânulos recobertos por um polímero chamado Poligen®, produzido pela empresa Basf. Segundo o boletim técnico emitido pela Basf, o polímero Poligen® é feito pela emulsão aquosa de uma cera de polietileno (BASF, 2013).

Observa-se que para o material comercial Basacote, a evolução de CO_2 foi menor, comparando-se com os materiais desenvolvidos. Outro aspecto é que o perfil de evolução de CO_2 semelha-se com o perfil apresentado pelo Branco, o sistema controle, que possui apenas o solo. Estes aspectos evidenciam que o material Basacote biodegradou muito pouco, o que pode

gerar resíduos no solo. E suas características podem justificar a baixa biodegradação do material comercial (GHATGE et al., 2020). Ghatge et al., (2020) relatam que o polietileno é de difícil biodegradação, sendo considerado recalcitrante devido sua hidrofiliicidade (GHATGE et al., 2020).

Figura 11. Evolução de CO₂ (a) Produção diária e (b) Produção acumulativa



A Figura 11 b, representa a evolução diária de CO₂. Observa-se que, para os materiais desenvolvidos, dois picos de biodegradação ocorreram ao longo do tempo. O filme Chi/CMC-Ze-f apresentou inicialmente 2 picos de maior intensidade nos dias 4 e 10. Já o material Chi/CMC-Ze-Multi apresentou 1 pico maior intensidade no dia 4. Após este período, ambos os materiais produzidos apresentam uma queda na produção de CO₂, apresentando valores constantes até o final do ensaio.

Outros trabalhos na literatura também confirmaram o potencial de biodegradação dos polímeros Chi e CMC. Dean et al., (2013) avaliaram o processo de biodegradação de filmes de Chi em solo e observaram que a biodegradação, em condições de compostagem aeróbica, as amostras de Chi alcançaram uma eficiência de biodegradação de 65% em 180 dias.

Os resultados da biodegradação em diferentes solos indicaram que os solos arenosos são promissores, visto que as habilidades de retenção da água e aeração do ar são distintas devido aos diferentes tamanhos de partícula no solo, assim, os buracos no solo de areia são maiores que os argilosos, favorecendo a aeração de oxigênio, consequentemente aumentando a atividade dos microrganismos (NIE et al., 2004). Com base nos dados e na literatura, pode-se confirmar a biodegradabilidade do Chi e CMC no solo, o que indica que o material testado neste trabalho tem potencial ecológico viável e pode substituir os FEM existentes no mercado.

Estes materiais também foram caracterizados tanto por liberação em solo como em água em um dos trabalhos desenvolvidos pelo Lab. MPB, e em conjunto com este presente trabalho, foi publicado um artigo (PEREIRA, T. S. et al, 2021).

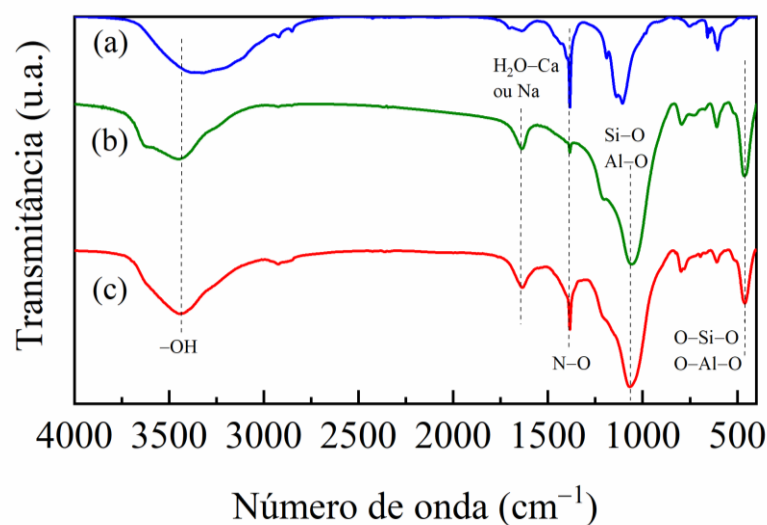
6.2 Caracterização estrutural dos materiais

A Figura mostra os espectros de FTIR para Basacote, Chi/CMC-multi, e Chi/CMC-Ze-f. Foi possível identificar-se principais bandas relacionadas aos componentes que constituem os materiais. Em 3451 e 3441 cm^{-1} são as bandas correspondentes ao estiramento do grupo OH presente nos polímeros CMC e Chi, referente aos materiais Chi/CMC-Ze-multi e Chi/CMC/Ze-f, respectivamente. Antes do processo de biodegradação, este mesmo estiramento apresentava-se em 3460 cm^{-1} , demonstrando que houve um deslocamento dessa banda após o processo de biodegradação. Por fim, em todos os materiais a presença da banda de estiramento simétrico da ligação N-O em 1383 cm^{-1} referente ao fertilizante KNO_3 (PEREIRA et al., 2020).

Em 1635 e 1638 cm^{-1} encontra-se uma banda característica referente a moléculas de água ligadas à Na e Ca nos canais de cavidades do mineral, referente aos materiais Chi/CMC-Ze-multi e Chi/CMC/Ze-f, respectivamente (DOULA e IOANNOU, 2003; MANSOURI et al., 2013). Zeólitas são formadas por estruturas básicas, compostas de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , e a presença desses grupos característicos são confirmados na banda 1057 e 1067 cm^{-1} , onde modos de vibrações de estiramento assimétrico das ligações internas Si-O ou Al-O foram identificados, referente aos materiais Chi/CMC-Ze-multi e Chi/CMC/Ze-f, respectivamente. A banda em 465 cm^{-1} é referente as vibrações de alongamento dos grupos Al-O-Si e Si-O-Si e a vibração de flexão dos modos de grupos O-Si-O ou O-Al-O, respectivamente (DOULA e IOANNOU, 2003; MANSOURI et al., 2013).

Após o processo de biodegradação, foi possível identificar as bandas referentes tanto aos polímeros CMC e Chi, bem como as bandas referentes ao material inorgânico zeólita. Além disso, observa-se que, bandas características ao fertilizante KNO_3 foram identificadas, sugerindo que nem todo o nutriente foi liberado para o meio durante a avaliação da biodegradação. Isto pode estar relacionado com o fato do fertilizante KNO_3 , no caso do material multi, estar na camada mais interna no material, o que retardou a sua liberação.

Figura 12. Espectro do FTIR obtido dos materiais poliméricos (a) Basacote; (b) Chi/CMC-Ze-multi; (c) Chi/CMC-Ze-f em pastilha de KBr após a biodegradação.



7. POLÍMEROS E BIODEGRADAÇÃO EM SALA DE AULA

Em virtude do levantamento de artigos realizado em diversos banco de dados, percebe-se o grande crescimento do tema “polímeros” durante os anos, com isso, o conhecimento deste é de extrema relevância. Neste caso com enfoque ao ensino médio para 1º EM o assunto será abordado de maneira multidisciplinar e contextualizada, relacionado com os conteúdos do Currículo Paulista.

Através deste aprendizado, o aluno poderá desenvolver habilidades para exercer a cidadania como um ser crítico, não somente para este tema, mas para diversos outros.

Esta temática seria relacionada com temas abordados pelo currículo paulista envolvendo com as habilidades necessárias para tal.

A partir disso, a Ilha interdisciplinar de racionalidade, consiste no aprendizado através da construção dos conhecimentos e autonomia, pela tomada decisões, melhor comunicação e domínio dos conceitos, envolvendo a realidade e acontecimento próximos ao do estudante. Esta metodologia está baseada em etapas que podem variar dependendo do grupo de alunos e tempo.

7.1 Ilha interdisciplinar de racionalidade:

1º Problematização inicial

Situação problema: Produção do lixo e sua grande relação com polímeros.

Mostrar notícias e principais fatos que levam a produção exacerbada do lixo. Momento em que os alunos terão concepções certas ou erradas, suposições e hipóteses de conceitos científicos ou não, sobre produção, consequência, destinos, impactos e soluções relacionadas, principalmente, por polímeros biodegradáveis, pois como sua produção continuará (embalagens, sacolas, objetos e etc.), que seja de uma forma menos impactante.

2º Refinamento das questões

Fazer os alunos selecionarem as questões de maior importância dentro do tema, a fim de organizar as próximas etapas.

3º Esclarecer e discutir a respeito

Momento de aberturas de caixas pretas, percebendo que é necessário a busca por outras informações a fim de entendê-las, notando que o caminho para a solução do problema envolve a química, e que esta possui certas propriedades e condições específicas para levar a biodegradação do material.

4º Momento de investigação dos problemas

Realizar com os alunos uma prática que terá correlação com os conceitos químicos que serão abordados. Primeiro questioná-los quais possíveis conceitos estão envolvidos. E, após, realizarem o experimento, instigá-los com mais questões e situações principais, e propor aos alunos a pesquisar mais sobre o assunto em sites, através de leitura de textos, livros, ou até mesmo vídeos, que ajudem a aprofundar o conhecimento sobre a situação, e mais soluções para este problema.

5º Abertura caixa preta através de fontes

Momento em que os alunos deverão chegar com o material que se obteve a partir das questões, assim podendo entrar com os conteúdos da disciplina específica, que no caso seria Química (correlacionando-o com o meio social), abordando assuntos como: transformações químicas, densidade, separação de misturas e polímeros (plásticos), de uma forma mais significativa.

6º Construção do mapa conceitual

Propor que os estudantes elaborem a IIR com os aspectos mais relevantes e importantes, para poder representar a teoria da situação problema.

7º Abertura da ilha sem ajuda

Incentivar os alunos a montarem uma IIR, estimulando o aluno a encontrar vários caminhos para resolver o problema, relembrando pontos importantes para a montagem do mapa.

8º Produto final

Aplicar uma situação que poderia acontecer, relacionado a produção do lixo, para que assim os alunos possam resolvê-los de maneira crítica, aplicando os conceitos químicos e também sociais.

Por fim, com todas as etapas do IIR aplicadas, espera-se que o estudante consiga relacionar os polímeros e suas consequências de maneira social e crítica, conjuntamente com os conceitos químicos. Ressaltando que a maneira a ser trabalhada nesta metodologia prevê que o aluno a utilize em outros assuntos e áreas de sua vida.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados de evolução de CO₂, os materiais desenvolvidos apresentam um perfil de biodegradação superior ao material comercial Basacote, o que demonstra o que os materiais desenvolvidos possuem grande potencial. O material Chi/CMC-Ze-f, que contém apenas macronutriente, apresentou uma maior biodegradação que o material Chi/CMC-Ze-Multi, que possui macro e micronutrientes em sua composição. Este resultado mostra que a presença dos micronutrientes desfavoreceu o processo de biodegradação, visto que ambos os materiais apresentam o mesmo teor de macronutriente em sua constituição. A biodegradabilidade é um fator muito importante no desenvolvimento de materiais de FEM, visto que serão aplicados no solo e não podem se tornar uma fonte de resíduos após desempenharem a sua função. Em relação a caracterização por FTIR, foi possível identificar as principais bandas referentes os constituintes do material (polímero e zeólita), bem como bandas características do fertilizante KNO₃, o que demonstra que nem todo o nutriente foi liberado para o meio. Além disso, através do levantamento bibliográfico realizado, foi possível demonstrar a relevância do trabalho, bem como as contribuições à área de pesquisa.

9. REFERÊNCIA

ABNT, A. B. DE N. T. **Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico**, 1999.

ABREU, F. O. M. S. **Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis à base de quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carregadores de fármacos.** 2008. 184 f. Tese (doutorado em engenharia) –Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2008.

AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.

BALIEIRO, A. G. **Estudo da influência do nutriente sobre o processo de biodegradação de compósitos poliméricos a base de poli (β -hidroxibutirato).** 2016. 39f. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Federal de São Carlos. Araras, 2016.

BASF. **Poligen ® WE 1.** Boletim técnico, 2013.

BERGER, L. R. R.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, N. P. Perspectivas para o uso da quitosana na agricultura. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 195–215, 2011.

BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2011-. ISSN 1809-8797. Disponível em: < www.dema.ufcg.edu.br/revista > Acesso: 01 out. 2019.

CALABI-FLOODY, M. et al. Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture. **Advances in Agronomy**, v. 147, p. 1–59, 2018.

CALABRIA, L. **Blendas a base de biopolímeros para liberação controlada de agroquímicos.** 2010. 108 f. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade Federal de Caxias do Sul, Caxias do Sul- RJ, 2010.

CORREÇÃO DO SOLO E ADUBAÇÃO NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO NOS CERRADOS. Rio de Janeiro: Editora eletrônica Jacqueline Silva Rezende Mattos, 2003-. ISSN 1517-2627. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/60852/1/doc-46-2003.pdf>> Acesso: 01 out. 2019.

DEAN, K. et al. Glycerol plasticised chitosan: A study of biodegradation via carbon dioxide evolution and nuclear magnetic resonance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 6, p. 1236–1246, 2013.

DIBBLE, J. T.; BARTHA, R. Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludget. **Applied and Environmental Microbiology** v. 37, n. 4, p. 729–739, 1979.

DOULA, M. K.; IOANNOU, A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 58, n. 2, p. 115–130, 4 mar. 2003.

DUBEY, A.; MAILAPALLI, D. R. Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 16, p. 2, 2019.

EBRAHIMZADEH, S.; GHANBARZADEH, B.; HAMISHEHKAR, H. Physical properties of carboxymethyl cellulose based nano-biocomposites with Graphene nano-platelets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 84, p. 16–23, 2016.

FILIZOLA, H. F. et al. Contaminação dos solos em áreas agrícolas. In: MANZATTO C. V.; JUNIOR, E. F.; PERES, J.R. R. (editores). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro, Embrapa, 2002, p. 79-86.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1–14, 2006.

GHATGE, S. et al. Biodegradation of polyethylene: a brief review. **Applied Biological Chemistry**, v. 63, p. 1-14, 2020.

GOMES, A. M. M. **Preparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA**. 2008.175 f. Tese (doutorado em química inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2008.

HUANG, S. J.; EDELMAN, P. G. (1995). An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. **Degradable Polymers**, v.2, p.18–28.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 413–417, 2003.

KALANTARY, R. R. et al. Effectiveness of biostimulation through nutrient content on the bioremediation of phenanthrene contaminated soil. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**. p. 1–9, 2014.

LUBKOWSKI, K.; GRZMIL, B. Controlled release fertilizers. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 4, p. 83–84, 2007.

NIE, H. et al. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 185–189, 2004.

NING, S. et al. Comparison of the Effects of Polyacrylamide and Sodium Carboxymethylcellulose Application on Soil Water Infiltration in Sandy Loam Soils. **Advances in Polymer Technology**, v. 2019, p. 1–7, 2019.

PALSIKOWSKI, P. A. **Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de pla/pbat e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos**. 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

PELCZAR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia, conceitos e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora Person, 1996. 592p.

PEREIRA, T. S. et al. Biodegradable Enhanced Efficiency Fertilizer Based on Biopolymers/Zeolites Films' Assembly. **ACS Agric. Sci. Technol.**, v. 3, p.131-142, 2021.

PEREIRA, T. DOS S.; DIAS NEVES BINOTTO, V. D.; FAEZ, R. Multilayer films of carboxymethylcellulose/zeolite as smart materials for macro and micronutrients delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 302, n.110195, 2020.

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.

RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato**, documento Embrapa, Planaltina, DF. 2002.

SANTOS, W. L. P.; AULER, D. (org.). **CTS e educação científica: desafios, tendências e resultados de pesquisa**. Brasília: Universidade de Brasília, 2011. 460p.

Secretaria da Educação do Estado de São Paulo. União dos Dirigentes Municipais de Educação do Estado de São Paulo. **Currículo Paulista**. São Paulo: SEE- SP/UNDIME-SP, 2021.

SEVERINO, A. J. **Metodologia do Trabalho Científico**. 23. ed. rev. e atual. São Paulo, 2007.

SHALEV, N. et al. Nitrate contamination sources in aquifers underlying cultivated fields in an arid region - The Arava Valley, Israel. **Applied Geochemistry**, v. 63, p. 322–332, 2015.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. **Por que todos os nitratos são solúveis?** Química. Nova, Vol. 27, No. 6, 1016-1020, 2004.

SILVEIRA, D.T.; CÓRDOVA, F. P. Pesquisa Quantitativa e Qualitativa. In: **Métodos de pesquisa**. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2009. p. 31-33.

TABARI, M. Investigation of Carboxymethyl Cellulose (CMC) on Mechanical Properties of Cold-Water Fish Gelatin Biodegradable Edible Films. **Foods**, v. 6, n. 6, p. 41, 2017.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 24–30, 1 jan. 2006.

WIRICK, M. G. Aerobic biodegradation of carboxymethylcellulose. **Water Pollution Control Federation**, v. 46, n. 3, p. 512–521, 1974

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.