

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE - PPGAA

ALESSANDRA PETRUZ

BIOPOLÍMEROS FERTI-LIBERADORES: uma proposta de recipiente no cultivo de mudas
de antúrio

ARARAS - SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE - PPGAA

ALESSANDRA PETRUZ

BIOPOLÍMEROS FERTI-LIBERADORES: uma proposta de recipiente no cultivo de mudas
de antúrio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de São Carlos campus Araras, como requisito principal para obtenção do título de mestre em Agricultura e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Roselena Faez

Araras-SP
2023

Petruz, Alessandra

BIOPOLÍMEROS FERTI-LIBERADORES:: uma proposta de recipiente no cultivo de mudas de antúrio /
Alessandra Petruz -- 2023.
94f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, Araras
Orientador (a): Claudinei Fonseca Souza
Banca Examinadora: Claudinei Fonseca Souza, Josiane de Lima Souza, Ricardo Augusto Gorne Viani, Roselena Faez
Bibliografia

1. Agricultura sustentável . 2. Materiais biodegradáveis.
3. Antúrio. I. Petruz, Alessandra. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Helena Sachi do Amaral - CRB/8
7083



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Alessandra Petruz, realizada em 21/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza (UFSCar)

Profa. Dra. Josiane de Lima Souza (CPS)

Prof. Dr. Ricardo Augusto Gorne Viani (UFSCar)

Profa. Dra. Roselena Faez (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus por proporcionar condições de chegar até aqui.

À minha família, especialmente à minha mãe Vânia, pelo apoio de minhas escolhas e por me incentivar a nunca deixar de aprender coisas novas e buscar meus objetivos da melhor forma.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Claudinei F. Souza pelas conversas de incentivo, por todos os ensinamentos e orientação que agregaram em meu crescimento pessoal e profissional.

À minha Coorientadora Prof^a. Dr^a. Roselena Faez por toda orientação, apoio e puxões de orelha que fizeram com que o trabalho trilhasse um caminho de sucesso.

À todos os meus amigos do grupo de pesquisa Engenharia de Água, Solo e Ambiente (EASA) e Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes (LabMPB) que me ajudaram de alguma forma, pelas conversas nos momentos difíceis e pela torcida, foi essencial.

À Universidade Federal de São Carlos - UFSCar e ao Centro de Ciências Agrárias - CCA por permitirem e darem suporte para esta pesquisa acontecer.

Ao Laboratório de Microscopia e Caracterização de Materiais (LabMiCaM) e à Joyce por fornecerem uma análise de qualidade que agregou resultados fantásticos ao trabalho.

Ao Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) e à Prof.^a Dr.^a Mariana Altenhofen por cederem o equipamento para os ensaios mecânicos.

Às técnicas Priscila e Juliana por todo suporte durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos Yves e Humberto pelo suporte e realização de análises de qualidade que incorporaram positivamente o trabalho.

À USP FZEA por permitir a integração e realização de ensaios mecânicos utilizando o equipamento do campus.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Quanto mais sabemos, mais percebemos que há para saber”

Jennifer Doudna

RESUMO

O manejo inadequado dos resíduos plásticos utilizados na agricultura, associado à elevada necessidade de fertilização do solo, tem causado diversos impactos negativos ao ambiente. Desenvolver fertilizantes de eficiência melhorada (EEF) baseados em materiais biodegradáveis tornou-se uma alternativa promissora para a intensificação de fertilizantes, uma vez que os EEFs racionam a quantidade de fertilizante disponível, reduzindo as perdas. Tais práticas agrícolas sustentáveis contribuem para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Este trabalho teve como objetivo, em uma primeira etapa, produzir filmes à base de carragena (KC) e alginato (ALG) e avaliar a influência de celulose nanofibrilada (CNF) em concentrações de 0, 2, 3, 4 e 5 % (m/m) e fosfato monoamônico (MAP) em concentração de 20 % (m/m) nas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e mecânicas de filmes moldados em substratos de alumínio revestido com Teflon, polipropileno (PP) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Também avaliamos a biodegradação, o intumescimento e a liberação de íons PO_4^{3-} na água. Na segunda etapa, produzir um material com 4 % (m/m) de CNF e uma formulação multinutrientes (nitrato de cálcio, nitrato de potássio, MAP (fosfato monoamônico), MKP (fosfato monopotássico), sulfato de potássio, sulfato de magnésio e ConMicros) para alcançar valores referentes a $0,4 \text{ dS m}^{-1}$; $0,8 \text{ dS m}^{-1}$; $1,2 \text{ dS m}^{-1}$ e $1,6 \text{ dS m}^{-1}$ de acordo com a recomendação nutricional para a cultura do antúrio e avaliar suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, biodegradação e desempenho em campo. Concentrações mais altas de CNF alteraram a morfologia dos compósitos e auxiliaram na dispersão do fertilizante, retardando a taxa de liberação. A adição de fertilizante influenciou o processo de biodegradação aumentando a microbiota e a resistência à tração. A maior concentração de fertilizantes referente a $1,6 \text{ dS m}^{-1}$ contribuiu para o melhor desenvolvimento dos antúrios de acordo com as análises biométricas. Concluindo, tanto o CNF quanto o fertilizante contribuem para filmes mais resistentes, com menor taxa de liberação de íons PO_4^{3-} e com potencial biodegradável, tornando-os um potencial para recipientes de cultivo utilizados na cultura do antúrio (*Anthurium andraeanum*).

Palavras-chave: Antúrio. Agricultura sustentável. Celulose nanofibrilada. EEFs. Materiais biodegradáveis.

ABSTRACT

The inadequate handling of plastic waste used in agriculture, associated with the high need for soil fertilization, has caused several negative impacts on the environment. Developing improved efficiency fertilizers (EEF) based on biodegradable materials has become a promising alternative for fertilizer intensification since EEFs ration the amount of available fertilizer, reducing losses. Such sustainable agricultural practices have contributed to achieving the Sustainable Development Goals (SDGs). The objective of this work was, in the first stage, to produce films based on carrageenan (KC) and alginate (ALG) and to evaluate the influence of nanofibrillated cellulose (CNF) in concentrations of 0, 2, 3, 4, and 5 % (m/m) and monoammonium phosphate (MAP) at a concentration of 20 % (m/m) on the thermal, structural, morphological and mechanical properties of films cast on aluminum substrates coated with Teflon, polypropylene (PP) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). We also evaluated the biodegradation, swelling, and release of PO_4^{3-} ions in the water. In the second stage, to produce a material with 4 % (m/m) of CNF and a multi-nutrient formulation (calcium nitrate, potassium nitrate, MAP (monoammonium phosphate), MKP (monopotassium phosphate), potassium sulfate, magnesium sulfate, and ConMicros) to achieve 0.4 dS m^{-1} ; 0.8 dS m^{-1} ; 1.2 dS m^{-1} and 1.6 dS m^{-1} according to the nutritional recommendation for the anthurium culture and to evaluate its thermal, structural, morphological, biodegradation and field performance properties. Higher concentrations of CNF altered the morphology of the composites and aided in fertilizer dispersion, delaying the release rate. The addition of fertilizer influenced the biodegradation process by increasing the microbiota and tensile strength. According to the biometric analyses, the highest concentration of fertilizers corresponding to 1.6 dS m^{-1} contributed to the better development of anthuriums. In conclusion, CNF and fertilizer contribute to more resistant films, with a lower PO_4^{3-} ion release rate and biodegradable potential, making them a potential for cultivation containers used in anthurium (*Anthurium andraeanum*) culture.

Keywords: Anthurium. Biodegradable materials. EEFs. Nanofibrillated cellulose. Sustainable Agriculture.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química da carragena diferenciada pela quantidade de grupos éster sulfato em Kappa-carragena (a), Iota-carragena (b) e Lambda-carragena (c)	6
Figura 2 Estrutura de alginato dividida em estruturas dos blocos G (a), blocos M (b) blocos M e G (c)	7
Figura 3 Modelo "caixa de ovo" formado através de reticulação iônica dos grupos G do ALG (a); ligações cruzadas de cadeias de alginato via íons de cálcio (b).....	8
Figura 4 Estrutura química da celulose.....	9
Figura 5 Imagem ilustrativa dos recipientes biodegradáveis [A] Ellepot® e [B] Jiffy pot®	10
Figura 6 Esquema do processo de perda de fertilizantes por processos de lixiviação, escoamento e volatilização	11
Figura 7 Gráfico representativo do fornecimento de nutrientes a partir da aplicação de fertilizantes convencionais, fertilizantes de eficiência melhorada e fertilizantes de liberação controlada	12
Figura 8 Imagem ilustrativa de um antúrio e os respectivos nomes dados para cada parte da planta .	13
Figura 9 Dispersão dos pós de [A] KC e [B] ALG em água destilada sob agitação magnética e aquecimento.	17
Figura 10 Esquema de preparo dos filmes compósitos a partir das dispersões dos polímeros	18
Figura 11 Imagem representativa do ensaio de resistência à tração e alongamento utilizando um equipamento TA.XTplusC (Stable Micro Systems ®) com base na norma ASTM D882	21
Figura 12 Esquema representativo do teste de liberação descrito.....	22
Figura 13 Vista em corte de um respirômetro	24
Figura 14 Compósitos desenvolvidos atendendo recomendação nutricional do antúrio em molde ABS	26
Figura 15 Moldes obtidos através da etapa anterior com a recomendação nutricional para o antúrio preenchidos com turfa de sphagno comparado ao Ellepot à esquerda na imagem	27
Figura 16 Esquema do procedimento realizado antes do plantio das mudas de antúrio.....	29
Figura 17 Parâmetros analisados em intervalos de 30 dias (30, 60 e 90 dias) para os diferentes tratamentos.....	30
Figura 18 TGA (a) da blenda 40KC/60ALG, dos materiais puros CNFp e MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5, e suas respectivas curvas DTG (b). As curvas foram obtidas em equipamento específico em atmosfera de N ₂	33
Figura 19 DSC da blenda 40KC/60ALG, dos materiais puros CNFp e MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF 5.....	35
Figura 20 DRX de filmes obtidos a partir da dispersão em água e secagem por "casting" de KC e ALG e blenda polimérica 40KC/60ALG	37

Figura 21 DRX da blenda 40KC/60ALG, da CNFp, do MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5 e representação visual sugerida da interação dos grupos sulfônicos da carragena com a amônia do MAP	38
Figura 22 DXR e seus respectivos moldes de secagem por casting do compósito CNF4	39
Figura 23 FTIR dos polímeros puros KC e ALG e da blenda 40KC/60ALG.....	40
Figura 24 FTIR dos componentes puros CNFp e MAPp, da blenda 40KC/60ALG e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5	41
Figura 25 MEV da superfície e seção transversal em ampliações de 200 e 400x, respectivamente, dos compósitos S/MAP (a); CNF0(b); CNF2(c); CNF3(d); CNF4 (e) e CNF5 (f) obtidos em forma de alumínio revestido de Teflon.	43
Figura 26 Curvas tensão-deformação (a); tensão de tração (b); deformação (c); e módulo de Young (d) de compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5.	44
Figura 27 Liberação do íon PO ₄ ³⁻ em água para cada tempo determinado (a) e cumulativo (b) dos compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5.....	45
Figura 28 Compósito antes (A) e depois (B) do ensaio de intumescimento.....	46
Figura 29 Grau de Intumescimento dos compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5	47
Figura 30 Biodegradação diária (a) e cumulativa (b) dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5.	48
Figura 31 FTIR (a) e MEV do compósito S/MAP (b) e CNF5 (c) após 60 dias do teste de biodegradação.	49
Figura 32 TGA (a) e DTG (b) dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16.50	
Figura 33 DSC dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16	51
Figura 34 DRX dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16.....	53
Figura 35 FTIR dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16	54
Figura 36 MEV da superfície em ampliações de 500x dos compósitos S/MAP(a), CNF4(b), ANT04 (c), ANT08 (d), ANT12 (e) e ANT16 (f) obtidos em substratos ABS.	56
Figura 37 Biodegradação diária (a) e cumulativa (b) dos compósitos ANT04, ANT16 e S/MAP.....	57
Figura 38 Análise visual da degradação do compósito em campo	58
Figura 39 FTIR (a) e MEV do compósito ANT04 (b), ANT16 (c) e S/MAP (d) após 90 dias do teste de biodegradação.	59
Figura 40 Altura da planta de antúrio em função da condutividade elétrica. Altura da planta em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.....	60
Figura 41 Diâmetro folha maior de antúrio em função da condutividade elétrica. Diâmetro folha maior em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.....	62

Figura 42 Número de folhas de antúrio em função da condutividade elétrica. Número de folhas em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade	64
Figura 43 Massa fresca de antúrio em função da condutividade elétrica. Massa fresca em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade	66
Figura 44 Massa seca de antúrio em função da condutividade elétrica. Massa seca em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Polímeros naturais	4
2.1.1	Polissacarídeos.....	4
2.2	Polímeros de algas marinhas.....	5
2.2.1	Carragena.....	5
2.2.2	Alginato.....	6
2.3	Polímeros de reforço mecânico	8
2.3.1	Celulose nanofibrilada.....	9
2.4	Uso de polímeros no setor agrícola.....	9
2.4.1	Ellepot® e Jiffy Pot®	10
2.5	Fertilização do solo e perda de fertilizantes por processos de lixiviação/escoamento/volatilização.....	11
2.6	EEFs.....	12
2.7	Antúrio.....	13
3	OBJETIVO	15
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4	MATERIAL E MÉTODOS	16
	ETAPA I	16
4.1	Material.....	16
4.2	Métodos.....	16
4.2.1	Preparo dos compósitos KC/ALG/ MAP/CNF	16
4.2.2	Caracterização dos materiais obtidos no molde de Teflon-Al.....	18
4.2.2.1	Avaliação das propriedades térmicas.....	19
4.2.2.1.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	19
4.2.2.1.2	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	19
4.2.2.2	Avaliação das propriedades estruturais e morfológicas	19
4.2.2.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	20
4.2.2.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 20	
4.2.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.2.2.3	Avaliação das propriedades mecânicas.....	20
4.2.2.3.1	Ensaio mecânico de resistência à tração e alongamento.....	20
4.2.2.4	Avaliação das propriedades de liberação dos íons PO_4^{3-} em água, de intumescimento e de biodegradação.....	21
4.2.2.4.1	Análise de liberação do íon PO_4^{3-} em água.....	21
4.2.2.4.2	Ensaio de intumescimento	22
4.2.2.4.3	Ensaio de biodegradação dos compósitos pelo método respirométrico de Bartha & Pramer	23
4.3	Material.....	25

4.4	Métodos	25
4.4.1	Preparo dos compósitos KC/ALG/CNF seguindo a recomendação nutricional para antúrio em moldes ABS	25
4.4.2	Modelagem para uso dos filmes como envoltó de mudas de antúrio.....	26
4.4.3	Caracterização dos materiais obtidos no molde ABS	27
4.4.3.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	27
4.4.3.2	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	28
4.4.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	28
4.4.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 28	
4.4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.4.3.6	Biodegradabilidade dos compósitos/filmes	28
4.4.4	Validação experimental	29
4.4.5	Delineamento experimental.....	30
4.4.6	Análise biométrica dos antúrios.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	ETAPA I	31
5.1.1	Avaliação das propriedades térmicas.....	31
5.1.1.1	Termogravimetria (TGA) e derivada da termogravimetria (DTG).....	31
5.1.1.2	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	34
5.1.2	Avaliação das propriedades estruturais e morfológicas	36
5.1.2.1	Difração de raios-X (DRX).....	36
5.1.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 39	
5.1.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
5.1.2.4	Propriedades de tensão-deformação	43
5.1.3	Resultados de liberação, intumescimento e biodegradação	45
5.1.3.1	Liberação do íon PO_4^{3-} em água.....	45
5.1.3.2	Intumescimento	46
5.1.3.3	Biodegradação dos compósitos em solo.....	47
5.2	ETAPA II.....	49
5.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	49
5.2.2	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	51
5.2.3	Difração de Raios-X (DRX).....	52
5.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 53	
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.2.6	Ensaio de biodegradação dos compósitos pelo método respirométrico de Bartha & Pramer 56	
5.2.7	Análise biométrica dos antúrios em campo	59
5.2.7.1	Altura da planta	59

5.2.7.2	Diâmetro folha maior.....	61
5.2.7.3	Número de folhas	63
5.2.7.4	Massa fresca e seca.....	65
6	CONCLUSÃO	69
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
8	REFERÊNCIA	71

1 INTRODUÇÃO

A crescente população mundial tem levado à intensificação da produção agrícola para atender a demanda por alimentos. A intensificação do uso da terra com o aumento de fertilizantes aplicados e a geração de resíduos plásticos são consequências da necessidade de aumentar a produção agrícola (KOPITTKE et al., 2019; LAL, 2023). A agricultura utiliza diversos produtos plásticos, como embalagens para defensivos e fertilizantes líquidos, coberturas para estufas, sacolas para cultivo, vasos e telas. No entanto, a má gestão deste resíduo plástico e o uso excessivo de fertilizantes têm colocado em risco a sustentabilidade do nosso planeta, causando graves impactos na qualidade do solo e dos ambientes aquáticos (BATISTA et al., 2022).

Os polímeros naturais têm sido amplamente utilizados como alternativa aos plásticos sintéticos e não biodegradáveis, pois são produzidos a partir de fontes abundantes e renováveis, são econômicos e biodegradáveis (ZHANG et al., 2021). Nos últimos anos, o uso de algas marinhas em biomateriais tem ganhado destaque, por serem abundantes, apresentarem alta taxa de crescimento e não necessitarem de água doce para cultivo (PÉREZ-GARCÍA et al., 2022). Os polissacarídeos são extraídos de algas marinhas, entre outros componentes, capazes de formar uma matriz contínua, classificados como biopolímeros. Biopolímeros como carragena (KC) e alginato (ALG), obtidos de algas marinhas, têm sido utilizados para aplicações em materiais com propriedades de liberação controlada de fertilizantes com diversos benefícios como redução de perdas por lixiviação e como condicionador do solo, ou seja, melhorando as características químicas e biológicas (BOTARO e RODRIGUES, 2021).

A KC é um polissacarídeo com grupos éster sulfato de cadeia linear consistindo de D-galactose e 3,6-anidro-galactose (3,6-AG), alternados e conectados através de ligações α -1,3 e β -1, 4-glicosídicas (ZIA et al., 2017). A quantidade e a posição na qual o grupo éster sulfato está ligado determinam os tipos de KC em kappa, iota e lambda. O ALG pode ser insolúvel em água se a fonte for o ácido algínico (-COOH) e solúvel em água se for do alginato de sódio (-COONa) (IZYDORCZYK et al., 2005). A estrutura das moléculas é linear, composta por resíduos dos ácidos α -L-gulurônico (G) e β -D-manurônico (M), com ligações glicosídicas nos carbonos 1 e 4 que estão dispostas em blocos em diferentes proporções ao longo da cadeia (HECHT e SREBNIK, 2016).

Os desafios na utilização desses polímeros são conseguir um material resistente e uma liberação lenta do fertilizante, já que a KC e o ALG se dissolvem rapidamente em contato com a água. Para isso, Hsissou et al. (2021) sugerem a incorporação de reforços às matrizes, ou seja,

a adição de materiais formando compósitos com melhores propriedades mecânicas, físicas, químicas e térmicas. Nesse sentido, a adição de CNF tem se mostrado promissora para o reforço mecânico de filmes à base de polímeros naturais (BOTARO e RODRIGUES, 2021). A CNF tem um diâmetro de 20 a 100 nm, domínios cristalinos e amorfos e uma superfície reativa. É composta por unidades de D-glicopirranose que são unidas por ligações β -1,4-glicosídeos. A cadeia de celulose é conectada através de β -D-glicose (KHALIL et al., 2017).

Os fertilizantes fosfatados são essenciais para o desenvolvimento das culturas, enquanto o fertilizante fosfatado monoamônico (MAP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) é um dos mais utilizados no cultivo de diferentes culturas (ZHANG et al., 2017). O MAP é formado pela adição de uma solução de ácido fosfórico à amônia na proporção molar de nitrogênio amoniacal e ácido fosfórico igual a 1,0 e tem uma forma de cristal tetragonal (JEGATHEESAN et al., 2012; UTOMO et al., 2010). No entanto, em solos tropicais, a mobilidade do P é prejudicada pela fixação através da ligação entre P e minerais de argila e ligação entre óxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) (NUNES et al., 2022). Por esta razão, os EEFs têm sido usados para promover um equilíbrio entre liberação de nutrientes, absorção pela planta e consequências ambientais (DIMKPA et al., 2020; CHEN et al., 2023). Além disso, os EEFs reduzem as perdas de nutrientes fazendo com que o fertilizante seja liberado gradativamente e mais bem aproveitado pela cultura (TIMILSENA et al., 2014).

Além disso, a cultura do antúrio é uma, entre muitas outras que utilizam o fertilizante MAP como fonte de nutrientes. A cultura necessita, além do MAP, de outras fontes de macro e micronutrientes como NPK, Fe e Zn para manutenção de seu crescimento e desenvolvimento (TOMBOLATO, 2004). Em 2014, o mercado mundial de plantas ornamentais foi avaliado em US\$ 107 bilhões e o Brasil, em 2016, movimentou cerca de R\$ 6,7 bilhões (BOTELHO et al., 2015). O antúrio é a principal planta ornamental explorada no Vale do Ribeira e são comercializadas como plantas de vaso, para decoração de jardins, entre outras finalidades (NOMURA et al., 2009). O antúrio é geralmente cultivado em climas tropicais (LIMA et al., 2020). Portanto, a cultura se torna promissora ao receber os testes com o material proposto.

Seguindo essa tendência crescente de utilização de polímeros naturais na agricultura e do mercado de flores ornamentais como o antúrio, este trabalho visa a obtenção de um filme/compósito cujas propriedades sejam resistência, biodegradabilidade e liberação lenta de fertilizante. Para isso, ALG, KC, CNF e MAP, assim como materiais compósitos com formulação de acordo com a recomendação nutricional para o antúrio foram secos em diferentes substratos para avaliar sua influência nas características físico-químicas. Em seguida, avaliamos o impacto da concentração de CNF como reforço para obter recipientes de

cultivo com melhores propriedades mecânicas, químicas, físicas e térmicas, bem como sua relação com as taxas de biodegradação, intumescimento e liberação de íons PO_4^{3-} em água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros naturais

Os polímeros naturais têm sido amplamente utilizados nos últimos anos como alternativa ao uso de plásticos sintéticos obtidos de fontes não renováveis. Os plásticos são produzidos a partir de petróleo fóssil e levam muito tempo para serem degradados causando, portanto, danos aos ecossistemas (POLMAN et al., 2021). Em 2019 foram produzidas no mundo 460 milhões de toneladas de plásticos, em que 36 % desses plásticos (165,6 milhões de toneladas) são utilizados em embalagens plásticas. O descarte inadequado destes resíduos plásticos tem causado impactos negativos ao ambiente terrestre, aquático e atmosférico (BABAREMU et al., 2023). E, uma das formas para reverter este cenário poluidor é a exploração dos polímeros naturais para uso em diversas finalidades.

Os polímeros naturais são materiais poliméricos sustentáveis provenientes de fontes abundantes, renováveis e possuem biocompatibilidade, biodegradabilidade e respeito pelo meio ambiente (ZHANG et al., 2022). Os polímeros naturais são macromoléculas compostas por repetições de unidades estruturais de monômeros, são produzidos por organismos vivos e podem ser proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos. Esses polímeros possuem grupos funcionais biodegradáveis como acetal, sililéter, cetona, entre outros. Segundo Caillol (2020), a produção atual de biopolímeros é de cerca de 15 Mt/ano. Visando o uso de biopolímeros, os polímeros provenientes de polissacarídeos têm sido grande parte de pesquisas atuais no desenvolvimento de embalagens entre outros produtos.

2.1.1 Polissacarídeos

Os polissacarídeos são frequentemente extraídos de plantas (celulose, pectina, goma arábica), algas (alginato de sódio, carragena), animais (quitina), bactérias (goma xantana) ou fungos (beta-glucana) (LI et al., 2022). São macromoléculas formadas de monossacarídeos através de ligações glicosídicas, podem estabelecer pontes de hidrogênio e podem formar centros de ligação com proteínas, lipídios e moléculas metálicas (TANG e HUANG, 2022). Eles contêm grupos hidroxila e outros grupos funcionais que permitem interações químicas e/ou físicas (KLEIN e POVERENOV, 2020). As propriedades moleculares como densidade de carga, peso molecular, conformação, características de gelificação e viscosidade dos polissacarídeos são determinadas através dos perfis de monossacarídeos. Além disso, os polissacarídeos podem ser aniônicos, catiônicos ou neutros, dependendo dos tipos de monossacarídeos (LI et al., 2022).

Os polissacarídeos são capazes de formar ligações químicas entre as cadeias poliméricas formando uma rede tridimensional, chamada de ligação cruzada. A ligação covalente ocorre entre um polímero carregado e outro polímero ou íons com carga oposta através da adição de moléculas reticulantes externas como, por exemplo, o Ca^{2+} (ROMAL e ONG, 2023). O processo de reticulação é utilizado para melhorias em propriedades mecânicas, estabilidade e resistência dos polissacarídeos, pois este processo altera a estrutura química do polímero. As moléculas reticulantes possuem grupos funcionais reativos que permitem a formação de pontes entre as cadeias poliméricas. Por exemplo, o alginato possui grupos carboxila que podem ser reticulados com íons metálicos (KLEIN e POVERENOV, 2020); (HUANG et al., 2023).

2.2 Polímeros de algas marinhas

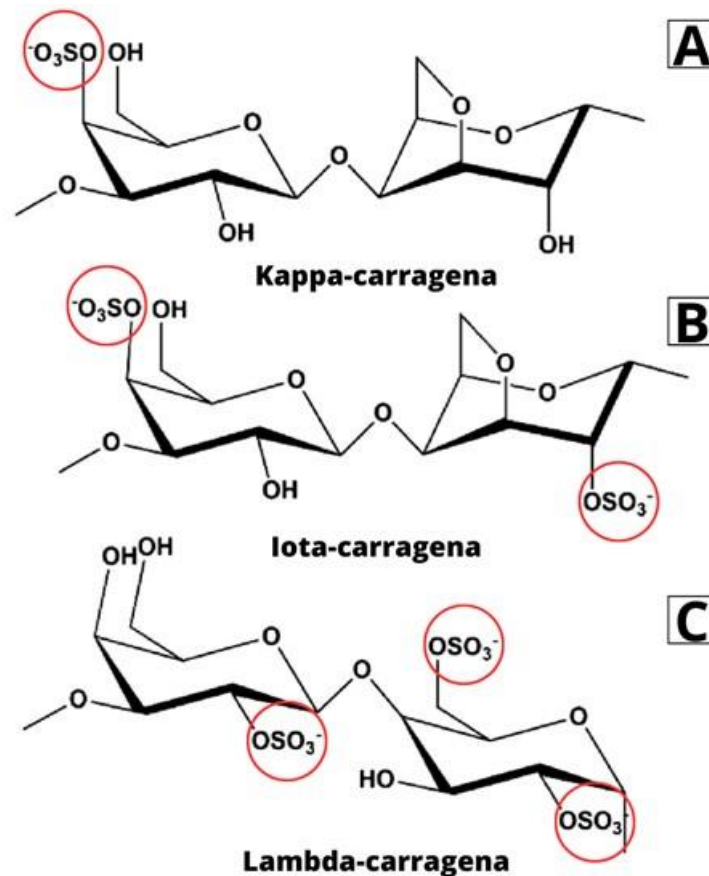
As algas marinhas são amplamente utilizadas em todo o mundo e são extraídas delas, principalmente, os polissacarídeos como alginato e carragena (VENKATESAN et al., 2015). As algas marinhas crescem facilmente em qualquer ambiente marinho, necessitando de fatores como luz solar, aeração natural e nutrientes, tornando-as fontes naturais renováveis de polissacarídeos (LOMARTIRE e GONÇALVES, 2022). Além disso, a população de algas tem aumentado significativamente nos últimos anos devido à eutrofização e mudanças climáticas ameaçando a fauna, a flora e os serviços ecossistêmicos costeiros (PACHECO et al., 2021; TORRES et al., 2019). Neste sentido, a utilização destas algas tem se tornado promissora para conservação ambiental e geração de renda e valorização de produtos. O mercado global de algas marinhas tem ganhado valor, em que são amplamente utilizadas na indústria agrícola, embalagens, cosméticos, alimentos e fármacos (LOMARTIRE e GONÇALVES, 2022; MUHAMMAD et al., 2019).

2.2.1 Carragena

A KC é encontrada em algumas espécies de algas marinhas vermelhas da classe Rhodophyceae (NECAS e BARTOSIKOVA, 2013). É classificada como um polissacarídeo aniônico com grupos de éster sulfato de cadeia linear constituído de D-galactose e 3,6-anidrogalactose (3,6-AG), alternados e conectados através de ligações α -1,3 e β -1,4-glicosídica (ZIA et al., 2017). A posição em que o grupo éster sulfato encontra-se ligado, assim como a quantidade desse grupo diferencia os tipos de KC como kappa, iota e lambda (Figura 1). A força de gelificação está relacionada à quantidade do grupo éster sulfato presente na estrutura,

assim como a temperatura de solubilização, sendo o menor nível deste grupo relacionado com maior força de gelificação (NECAS e BARTOSIKOVA, 2013).

Figura 1 Estrutura química da carragena diferenciada pela quantidade de grupos éster sulfato em Kappa-carragena (a), Iota-carragena (b) e Lambda-carragena (c)



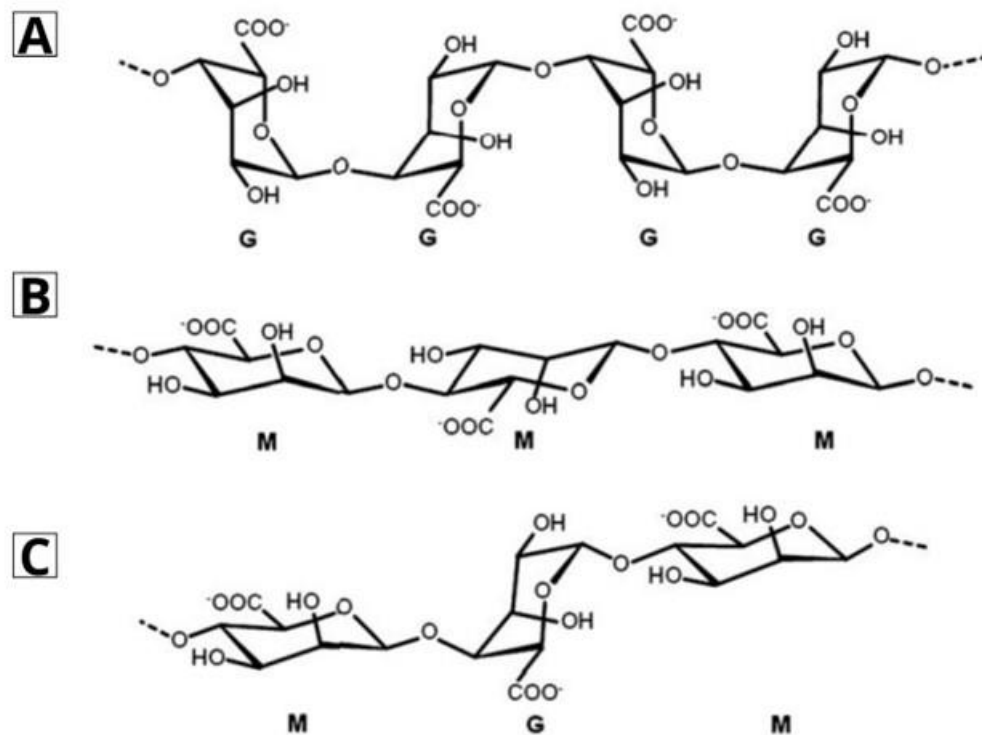
Fonte: Zia et al., 2017 – adaptado.

2.2.2 Alginato

O ALG pode ser encontrado na forma insolúvel em água proveniente do ácido algínico ($-\text{COOH}$) e na forma solúvel em água proveniente do alginato de sódio ($-\text{COONa}$) (IZYDORCZYK et al., 2005). O ALG é encontrado em macroalgas marrons da classe Phaeophyceae, podendo constituir 30-60 % da biomassa dessas algas, sendo também encontrados em bactérias presentes no solo (THAKUR et al., 2018). O ALG é um polissacarídeo aniônico chamado de ficocolóide que compõem a matriz intracelular das algas, é responsável em manter os tecidos hidratados quando expostos devido à sua característica hidrofílica (PAWAR e EDGAR, 2012). A estrutura das moléculas é linear sendo constituído

de resíduos de ácidos α -L-gulurônicos (G) e β -D-manurônicos (M), com ligações glicosídicas nos carbonos 1 e 4 que são arranjados através de blocos em diferentes proporções ao longo da cadeia (Figura 2) (HECHT e SREBNIK, 2016).

Figura 2 Estrutura de alginato dividida em estruturas dos blocos G (a), blocos M (b) blocos M e G (c)



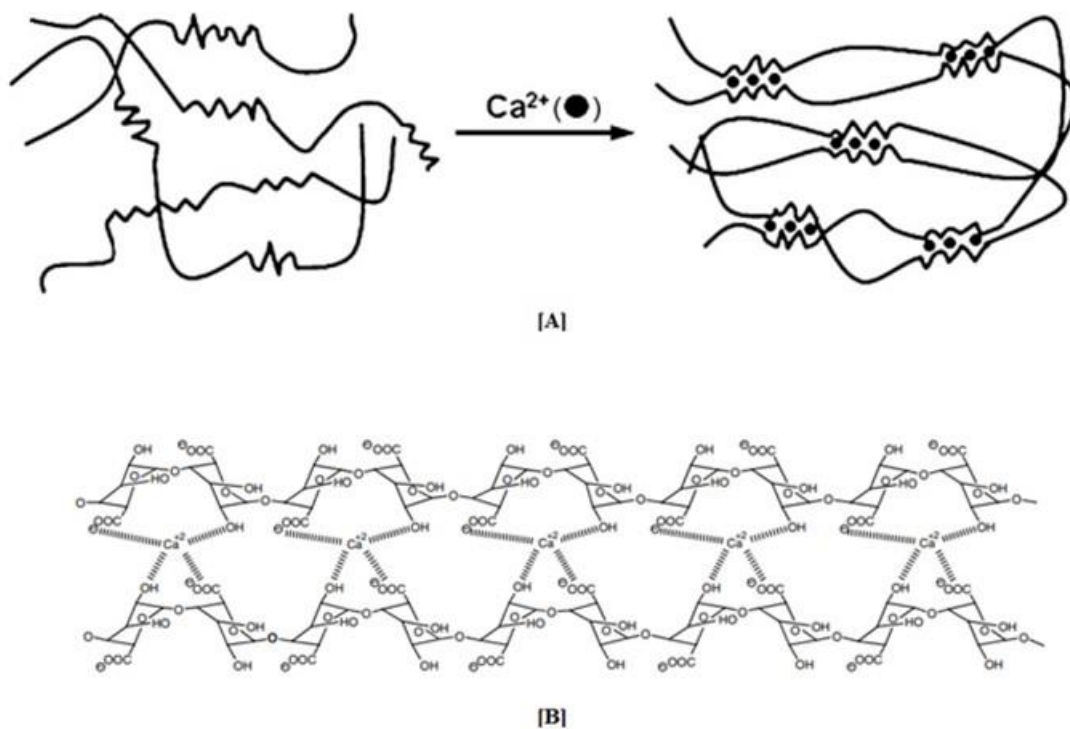
Fonte: Lee e Mooney, 2012.

As cadeias de ligação do ALG podem possuir segmentos rígidos e flexíveis, sendo o primeiro atribuído aos blocos G e o segundo atribuído aos blocos M. A combinação dos blocos depende da fonte de obtenção do ALG e influencia diretamente em suas características físico-químicas. A proporção dos grupos M:G é geralmente 2:1 podendo variar com a espécie de alga, idade da planta, entre outros aspectos (IZYDORCZYK et al., 2005). Monômeros de ALG são capazes de formar reticulações, ou seja, são capazes de formar ligações cruzadas entre si originando géis poliméricos com elevada massa molar. As ligações cruzadas garantem a esses polímeros integridade física a partir da estrutura de rede ao serem imersos em solventes específicos (BOTARO e RODRIGUES, 2021).

Alginatos com maior conteúdo de blocos G produzem géis de maior força, onde estes grupos são capazes de formar cavidades características, que atuam como sítios de ligação para

íons bivalentes permitindo alto grau de coordenação. Os íons de cálcio, frequentemente mais utilizado cloreto de cálcio (CaCl_2), se encontram no interior de cavidades eletronegativas chamada de “caixa de ovo” (Figura 3) (LEE e MOONEY, 2012; IZYDORCZYK et al., 2005).

Figura 3 Modelo "caixa de ovo" formado através de reticulação iônica dos grupos G do ALG (a); ligações cruzadas de cadeias de alginato via íons de cálcio (b).



Fonte: Lee e Mooney, 2012; Izydorczyk et al., 2005 – Modificado.

2.3 Polímeros de reforço mecânico

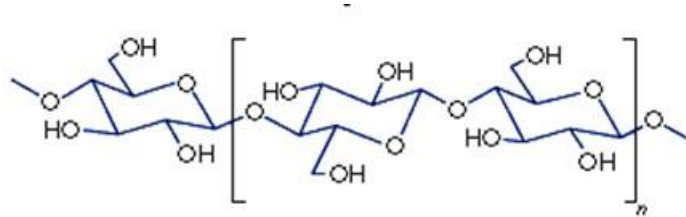
Os polímeros de algas marinhas, apesar de apresentarem características interessantes e não poluírem o ambiente, são hidrofílicos apresentando baixa estabilidade térmica, propriedades de barreira à água e propriedades mecânicas. Sendo assim, a mistura de polímeros, a inserção de cargas ou fibras como reforço tem melhorado as propriedades dos materiais (MUHAMMAD et al., 2019). O reforço deve ser resistente, sendo a parte do material que suporta a maior parte da carga (KHAN e SAXENA, 2022). As fibras celulósicas inseridas

às matrizes dos polímeros naturais estão se tornando cada vez mais populares, pois combinam as propriedades dos polímeros com a resistência das fibras (THAKUR et al., 2012).

2.3.1 Celulose nanofibrilada

A celulose é amplamente utilizada, pois é uma das fontes vegetais mais abundantes encontradas na superfície da terra, é renovável e biodegradável com propriedades atraentes (KHALIL et al., 2017; LEE e MOONEY, 2022). Um dos principais usos da celulose é como reforço mecânico, pois forma ligações intramoleculares proporcionando rigidez e resistência (BOTARO e RODRIGUES, 2021; SAMYN et al., 2017). A celulose (Figura 4) possui alto grau de polimerização, é um polissacarídeo constituído por unidades de D-glucopiranosose que são unidas por ligações β -1,4-glicosídeo. A conexão da cadeia de celulose é realizada através de β -D-glicose (YI et al., 2020).

Figura 4 Estrutura química da celulose



Fonte: Encyclopaedia Britannica, Inc., 1997 – Modificado.

De acordo com Botaro e Rodrigues (2021), a celulose pode dar origem a celulose nanocristalina e a celulose nanofibrilada. A CNF é uma celulose de área de superfície muito expandida obtida através de ação mecânica, possui degradação moderada que tem sido muito utilizada para reforço de polímeros. A CNF possui um diâmetro de 20 a 100 nm e apresenta dimensões nanométricas alternando em domínios cristalinos e domínios amorfos (SIQUEIRA et al., 2010).

2.4 Uso de polímeros no setor agrícola

A agricultura é um dos setores que mais se beneficiam da utilização de plásticos, só em 2019 atingiu 7,4 milhões de toneladas de plásticos utilizados. Diversos tipos de embalagens plásticas como embalagens para defensivos e fertilizantes, cobertura de estufa, sacolas para cultivo, vasos, telas são utilizadas nas atividades agrícolas (BATISTA et al., 2022). No entanto,

a utilização excessiva de plásticos e seu descarte inadequado, principalmente na agricultura intensiva, têm ameaçado a sustentabilidade global uma vez que a agricultura gera resíduos plásticos durante todo o ano (BATISTA et al., 2022; LUCIA e PAZIENZA, 2019). Neste sentido, diferentes ambientes estão sujeitos à poluição plástica uma vez que os plásticos possuem tendência de se fragmentar em partículas micro e nano (CASTILLO-DÍAZ et al., 2021). Portanto, o uso de biopolímeros tem sido uma alternativa promissora já que são biodegradáveis e biocompatíveis além de serem de fontes abundantes e renováveis (WYPIJ et al., 2023).

2.4.1 Ellepot® e Jiffy Pot®

Alguns materiais biodegradáveis como o Ellepot® e Jiffy Pot® estão no mercado voltado para agricultura há alguns anos e têm mostrado resultados interessantes. O Ellepot® foi desenvolvido para propagação de estacas e sementes para plantas jovens, plantas em vasos, entre outras, podendo ser transplantado sem necessidade de retirá-los (ELLEPOT, 2022). Os Ellepots® são compostos por fibras de madeira com reforço de poliéster e possibilitam através de seu design lateral a penetração das raízes sem causar danos e possibilitando alcançar a arquitetura natural do sistema radicular das mudas (ELLEPOT, 2022). O Jiffy pot®, assim como o Ellepot® é um recipiente biodegradável que não necessita de sua retirada para o plantio evitando danos ou choques à raiz da planta. É composto por musgo de turfa certificado, fibra de madeira e coco (JIFFY, 2022). Apesar destes recipientes disponíveis no mercado serem biodegradáveis (Figura 5), não possuem fertilizantes em sua composição, não dispensando aplicações e consequente perdas por lixiviação.

Figura 5 Imagem ilustrativa dos recipientes biodegradáveis [A] Ellepot® e [B] Jiffy pot®



Fonte: Ellepot, 2022; Jiffy, 2022.

2.5 Fertilização do solo e perda de fertilizantes por processos de lixiviação/escoamento/volatilização

Os solos brasileiros, predominantemente tropicais, são formados de forma acelerada devido ao clima tropical úmido e temperaturas mais elevadas, ação intensa da água e presença de organismos atuando como agentes formadores do solo. Os solos caulíníticos, saprolíticos e lateríticos são os que predominam em condições tropicais, o que os tornam ricos em óxidos de ferro e alumínio e geralmente de baixa a muito baixa fertilidade (EMBRAPA, 2021). Os solos tropicais são, em sua maioria, arenosos e apresentam baixo teor de matéria orgânica, baixa capacidade de retenção de cátions e baixo pH. Além de possuírem baixa retenção dos nutrientes, alta condutividade hidráulica, altas temperaturas e elevadas taxas de evapotranspiração dificultando a eficiência no uso dos fertilizantes. Devido a estes fatores, pode-se perder até 80 % do fertilizante aplicado através da lixiviação, escoamento superficial, volatilização e erosão (Figura 6) (SILVA et al., 2013; SOUSA et al., 2018; MUSYOKA et al., 2017). Além disso, o cultivo de plantas em viveiro utilizando tubetes tem sido outro ponto de preocupação com relação à lixiviação, uma vez que o excesso de drenagem de água pode resultar na perda de nutrientes cruciais para o desenvolvimento das plantas (FOCHESATO et al., 2008), e pode contribuir para a contaminação dos corpos d'água circundantes. Portanto, práticas para melhoria da sustentabilidade agrícola como melhoria da eficiência no uso de fertilizantes se tornam necessárias.

Figura 6 Esquema do processo de perda de fertilizantes por processos de lixiviação, escoamento e volatilização



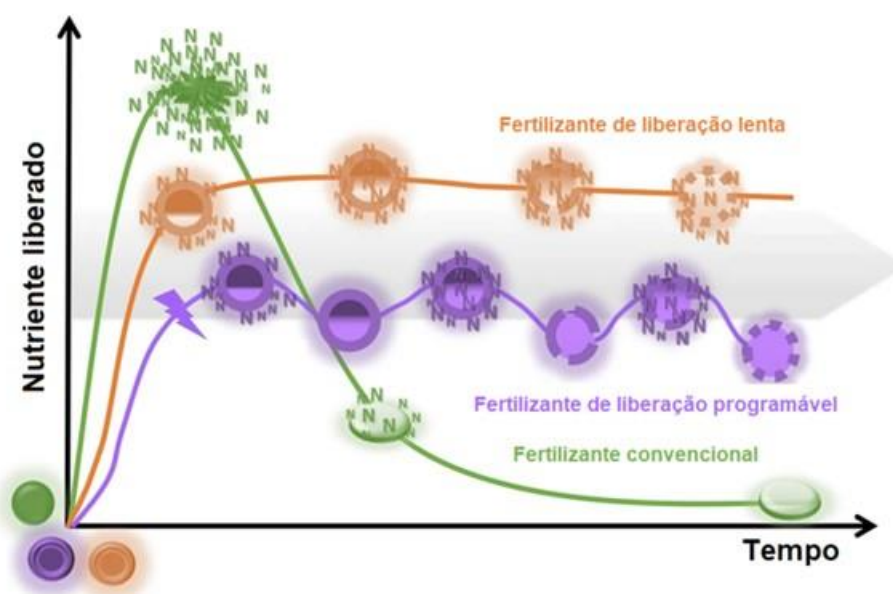
Fonte: A autora, 2022

2.6 EEFs

Devido à alta perda de fertilizantes através de processos de volatilização, lixiviação e escoamento, os EEFs têm se tornado uma solução frente a esta problemática uma vez que fornece nutrientes de forma contínua para as plantas como mostrado na Figura 7. Alguns EEFs são feitos de materiais sintéticos, o que prejudica o solo aumentando a salinidade e prejudicando a biota, por exemplo. Por isso os EEFs de materiais biodegradáveis constituintes de suas matrizes têm se tornado promissores uma vez que não agredem o meio ambiente (FRANÇA et al., 2021).

Os EEFs são geralmente obtidos através de revestimentos com materiais poliméricos biodegradáveis. No entanto, os EEFs podem ser obtidos também através de micro/nano redes para aprisionar nutrientes. A maior parte dos revestimentos utilizam polissacarídeos como alginato de sódio e celulose para sua obtenção (CHEN et al., 2018; CHIAREGATO et al., 2022). Alguns autores relataram aumento da renda dos agricultores com a aplicação dos EEFs e melhor rendimento das culturas com relação aos fertilizantes convencionais. Portanto, os EEFs fornecem diversos benefícios agrônômicos, econômicos ou ambientais em relação aos convencionais (TIMILSENA et al., 2014).

Figura 7 Gráfico representativo do fornecimento de nutrientes a partir da aplicação de fertilizantes convencionais, fertilizantes de eficiência melhorada e fertilizantes de liberação controlada



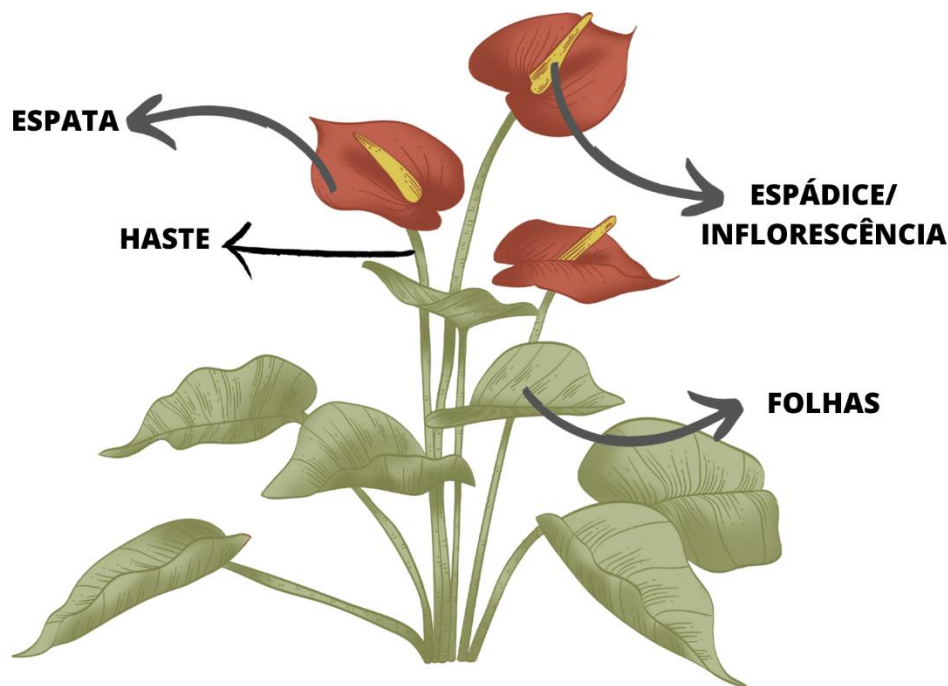
Fonte: França et al., 2021

2.7 Antúrio

As plantas ornamentais são bastante diversificadas e são cultivadas geralmente para fins decorativos (GABELLINI e SCARAMUZZI, 2022). O mercado mundial de plantas ornamentais foi avaliado em US\$ 107 bilhões em 2014 e o Brasil, em 2016, movimentou cerca de R\$ 6,7 bilhões (BOTELHO et al., 2015). O antúrio é a principal planta ornamental tropical explorada mundialmente e são comercializadas como plantas de vaso, para decoração de jardins, entre outras finalidades devido às cores exóticas da espata e ao período de duração da floração (NOMURA et al., 2009; LIMA et al., 2020; WEI et al., 2021).

Os antúrios pertencem à família Araceae, em que o gênero *Anthurium* é o maior representante da família com 1500 espécies. Apresentam preferência por ambientes sombreados com temperaturas entre 20 e 28 °C com temperatura mínima de 18 °C. Os antúrios podem ser propagados de forma sexuada, assexuada ou por micropropagação (TOMBOLATO et al., 2004). Os antúrios apresentam haste longa, espatas de diferentes cores e inflorescência do tipo espádice (Figura 8).

Figura 8 Imagem ilustrativa de um antúrio e os respectivos nomes dados para cada parte da planta



Fonte: A autora, 2023

Assim, considerando as características sinérgicas dos materiais apresentados (Kc, Alg e CNF), vê-se a potencialidade de seu uso para formação de filmes biodegradáveis e

carreadores de nutrientes como envoltos para mudas de antúrio aumentando a sustentabilidade do sistema sob ponto de vista ambiental (biodegradação), econômico e agronômico (uso eficiente do fertilizante e tempo do agricultor).

3 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um filme/compósito à base de KC, ALG, CNF e fertilizantes com características físicas, biodegradabilidade e uma taxa de liberação controlada de fertilizantes otimizados para uso como recipiente de cultivo para mudas de antúrio.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o preparo dos compósitos utilizando diferentes concentrações de CNF;
- Avaliar as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e mecânicas;
- Avaliar a influência da CNF e dos fertilizantes na biodegradação, liberação dos íons PO_4^{3-} em água e no intumescimento;
- Avaliar a eficiência de liberação controlada dos fertilizantes em substrato, assim como aferir a resistência do material e o desenvolvimento e absorção de nutrientes das mudas de antúrios cultivadas em estufa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido foi dividido em duas etapas onde segue-se esta divisão no trabalho escrito para melhor entendimento do leitor. A primeira etapa baseia-se no preparo dos compósitos com fertilizante MAP sempre na mesma concentração, usado para avaliação de sua influência no material obtido. Assim como a influência nas propriedades do material através da adição de CNF em diferentes concentrações também foi avaliada. A segunda etapa do trabalho visa utilizar o melhor material obtido na etapa I e incorporar a recomendação nutricional do antúrio ao invés de MAP com a finalidade de avaliar mudanças nas propriedades e aplicar e avaliar o material em campo.

ETAPA I

4.1 Material

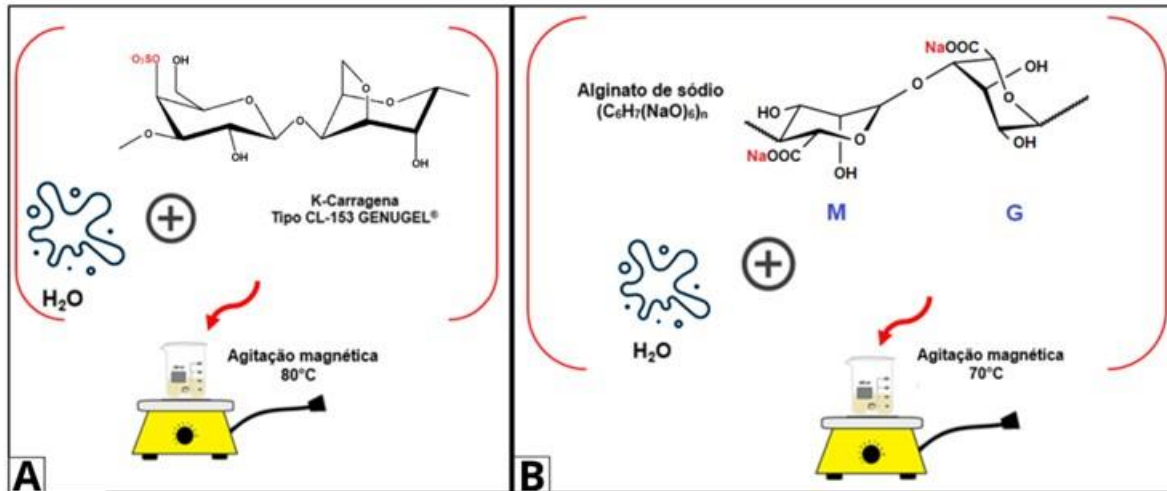
Os reagentes utilizados ácido clorídrico (HCl - 0,1 N), carbonato de sódio (Na_2CO_3 - 0,1 N), cloreto de bário (BaCl_2 - 1,0 N), Cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ftalato ácido de potássio ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK} \cdot \text{COOCH}$ - 0,2 N), Glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) e hidróxido de potássio (KOH - 0,2 N) foram obtidos de Synth, P.A. Alginato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_7(\text{NaO})_6)_n$) foi obtido de Dinâmica, P.A. Kappa-Carragena tipo CL-153 GENUGEL® foi obtida por doação de CP Kelco Brasil S.A. Celulose nanofibrilada (CNF, dispersão aquosa de 2.8 % em massa) foi obtida por doação de Suzano Papel e Celulose S.A.®. Fertilizante a base de dihidrogenofosfato de amônio - MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) foi obtido de Produquímica – MAP Purificado – cristal 11,5 % N (total) e 60 % P_2O_5 (solúvel em água). Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo dos compósitos KC/ALG/ MAP/CNF

Os compósitos foram preparados com base no trabalho anterior de Ulrich e Faez (2022), no laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes – LabMPB, localizado na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras/SP. Foram realizados o preparo e análises de caracterização dos filmes compósitos compostos por KC, ALG, MAP e CNF em proporções de 0, 2, 3, 4 e 5 % (m/m) de CNF e 4 % (m/m) de CNF sem a adição do fertilizante MAP. Primeiramente, os pós de KC e ALG foram dispersos separadamente em água destilada a 3 % em peso sob agitação magnética à 80 °C e 70 °C por 24 h, respectivamente, Figura 9.

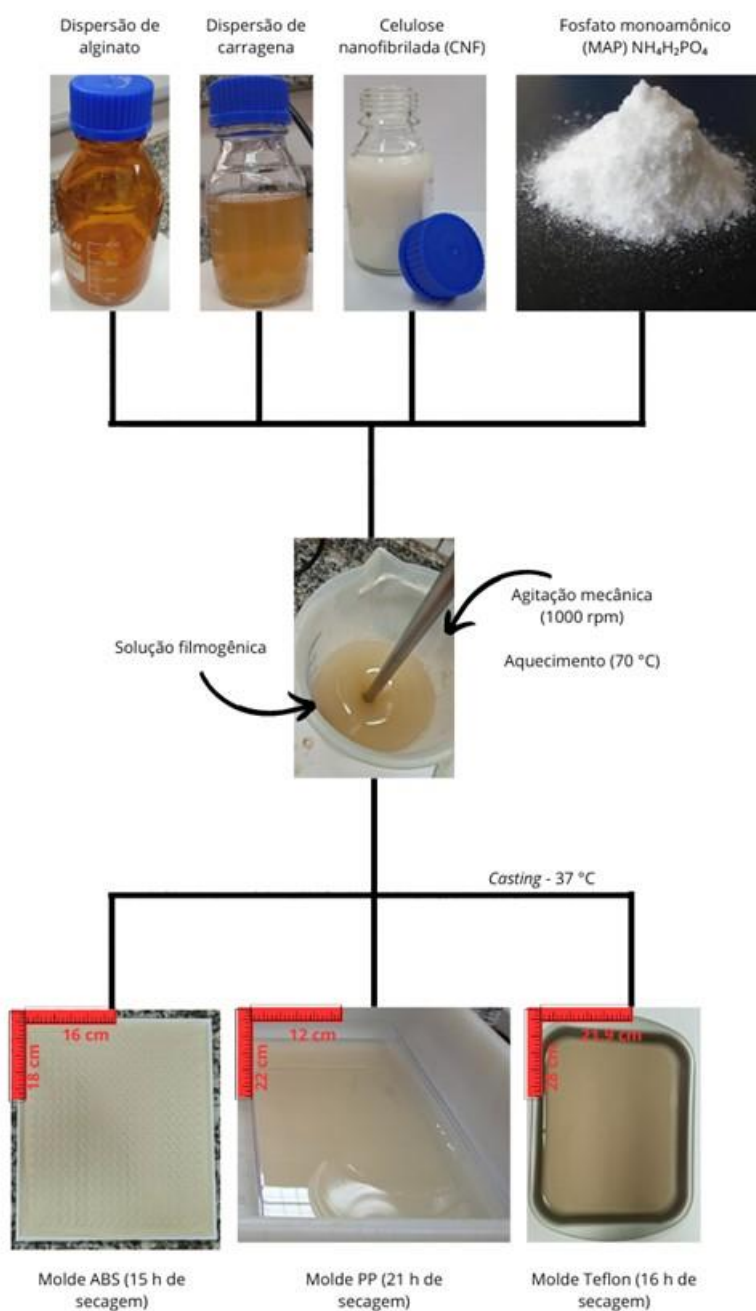
Figura 9 Dispersão dos pós de [A] KC e [B] ALG em água destilada sob agitação magnética e aquecimento.



Fonte: A autora, 2023.

Em seguida, misturas de KC/ALG na proporção de 40/60 por cento em massa e 80 mL de água destilada foram agitadas mecanicamente (1000 rpm) por 30 min a 70 °C. Após, foi adicionado 20 % em peso de MAP (em relação à massa seca dos polímeros KC/ALG), 0, 2, 3, 4 e 5 % em peso de CNF e 4 % em peso de CNF sem adição de fertilizante MAP, 30 % em peso de glicerol como agente plastificante e 0,5 % em peso de cloreto de cálcio como agente reticulante em intervalos de 30 minutos entre si. A dispersão foi deixada em agitação por 1 h sob aquecimento. A mistura foi seca em substratos de polipropileno (PP), alumínio com revestimento antiaderente (Teflon-Al) e placas impressas em 3D em acrilonitrila-butadienoestireno (ABS) a 37 °C por 21 h, 16 h e 15 h, respectivamente, para avaliar sua influência nas propriedades do material. Os filmes denominados 40KC/60ALG, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4, CNF5 e S/MAP (Figura 10) foram armazenados em sacos plásticos herméticos sem controle de umidade relativa. A espessura média do filme foi de 0,11 mm e 0,16 mm ($\pm 0,02$).

Figura 10 Esquema de preparo dos filmes compósitos a partir das dispersões dos polímeros



Fonte: A autora, 2023

4.2.2 Caracterização dos materiais obtidos no molde de Teflon-Al

Os materiais foram caracterizados por análises térmicas, estruturais, morfológicas e mecânicas como termogravimetria (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de Raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resistência à tração e

alongamento. Adicionalmente, foram realizados ensaios de intumescimento, liberação em água dos íons PO_4^{3-} e biodegradação.

4.2.2.1 Avaliação das propriedades térmicas

A análise térmica tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica do material, bem como a composição e a interação entre os componentes do compósito a partir da termodegradação (MENCZEL, 2009).

4.2.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do material foi determinada pelo aquecimento das amostras de 25 °C a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, fluxo de N₂ de 20 cm³.min⁻¹ e pressão de gás de 3 bar e aproximadamente 10 mg de amostras. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras utilizando um equipamento TGA 4000 – Perkin Elmer.

4.2.2.1.2 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise DSC foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras em um DSC 6000 (Perkin Elmer) de acordo com os programas de temperatura: (I) aquecimento de 25 °C a 150 °C; (II) resfriamento até -70 °C e; (III) aquecimento de -70 °C a 350 °C. As condições foram: taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹, pressão do gás a 3 bar, fluxo de N₂ a 20 ml/min com panela de alumínio fechada e aproximadamente 14 mg de amostra. A segunda varredura de aquecimento foi usada para obter os valores de transição.

4.2.2.2 Avaliação das propriedades estruturais e morfológicas

As análises estruturais nos permitem avaliar miscibilidade, as interações e as mudanças químicas entre os componentes presentes no material desenvolvido através da técnica de FTIR, assim como a estrutura cristalográfica e/ou amorfas dos materiais através da técnica de difração de raios X (DRX) (EZATI et al., 2021). A análise morfológica permite obter informações sobre a morfologia do material observando presença de bolhas, trincas e superfícies irregulares através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X dos filmes compósitos foi realizada utilizando um difratômetro de Raio-X MiniFlex X-Ray Diffractometer (modelo XRD – Rigaku®) pertencente à Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras. A fonte incidente de raios X foi $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) (40 Kv, 30 mA), com varredura na região 2θ de 2 a 90 ° com taxa de 10°min^{-1} .

4.2.2.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras utilizando um FT-IR Tensor II (Bruker®) com o acessório ATR (“attenuated total reflectance”) para materiais de filmes e com acessório suporte para pastilha de KBr (Brometo de potássio) para materiais em pó. Os espectros de 4000 a 520 cm^{-1} foram obtidos pela média de 64 varreduras, acumulando 128 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras. O MEV (Thermo Scientific Prisma E) foi realizado usando a tensão de aceleração de 2,0 kV para superfície e 20 kV para seção transversal, com aumentos de 200X e 400X. Preparo das amostras: foram preparados filmes com dimensões de 1 x 1 cm, colados com fita dupla face de carbono, e as superfícies recobertas com uma fina camada de ouro.

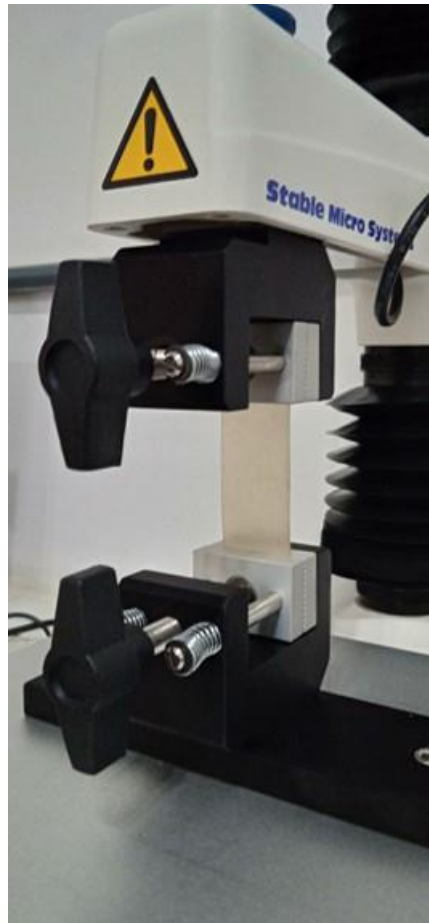
4.2.2.3 Avaliação das propriedades mecânicas

4.2.2.3.1 Ensaio mecânico de resistência à tração e alongamento

A resistência à tração, a deformação ou alongamento à ruptura, tensão na ruptura (MPa) e o Módulo de Young (MPa %) foram medidos usando uma máquina universal TA.XTplusC (Stable Micro Systems ®) pertencente a Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras. Os filmes foram cortados com 12,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura e acondicionados em dessecadores contendo solução saturada de NaBr com base na norma

ASTM D882. A espessura dos filmes foi medida através de um paquímetro digital. A separação inicial com que os corpos de prova foram afixados nas garras foi de 10 cm e a velocidade de separação foi de 10 mm min^{-1} com uma célula de carga de 50 Kgf (Figura 11).

Figura 11 Imagem representativa do ensaio de resistência à tração e alongamento utilizando um equipamento TA.XTplusC (Stable Micro Systems ®) com base na norma ASTM D882



Fonte: A autora, 2023

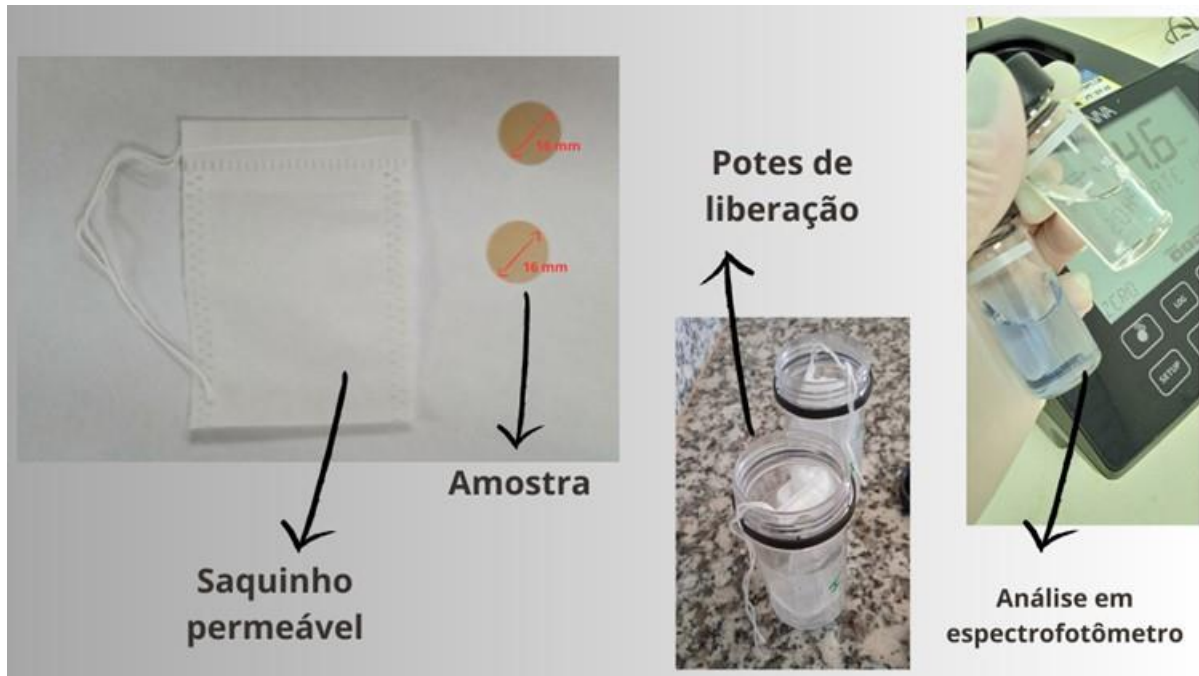
4.2.2.4 Avaliação das propriedades de liberação dos íons PO_4^{3-} em água, de intumescimento e de biodegradação

4.2.2.4.1 Análise de liberação do íon PO_4^{3-} em água

A liberação do íon PO_4^{3-} em água foi determinada através da adição de uma fração dos compósitos com aproximadamente 16 mm de diâmetro em saquinhos permeáveis. Os saquinhos foram imersos em 50 mL de água destilada por 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 min. Posteriormente, o íon PO_4^{3-} foi quantificado para cada tempo determinado por um

espectrofotômetro visível (modelo HI801 íris – HANNA) localizado na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras (Figura 12).

Figura 12 Esquema representativo do teste de liberação descrito



Fonte: A autora, 2023

4.2.2.4.2 Ensaio de intumescimento

O ensaio de intumescimento dos compósitos foi realizado a partir da imersão de amostras circulares dos filmes compósitos, com dimensões de aproximadamente 16 mm em 10 ml de água destilada. A fração circular dos filmes foram pesadas (massa inicial - m_0), e após intervalos de tempos pré-determinados (2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 22; 24 e 26 min) as amostras foram retiradas, secas com papel de filtro para remoção do excesso de água e pesadas (massa após absorção de água - m_f) novamente. O grau de intumescimento (GI) foi determinado através da equação 1, sendo m_f a massa úmida após a imersão e m_0 a massa inicial seca do material (PRASETYO, 2017):

$$GI(\%) = \frac{M_f - M_0}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

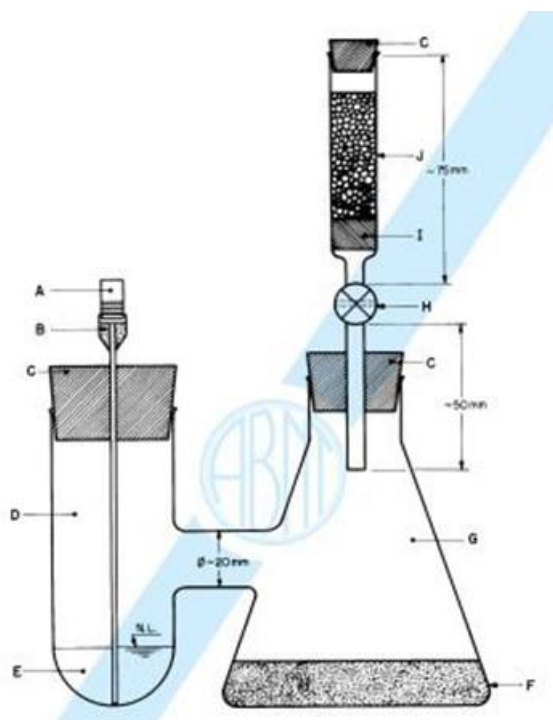
4.2.2.4.3 Ensaio de biodegradação dos compósitos pelo método respirométrico de Bartha & Pramer

A análise de biodegradação foi baseada na norma NBR 14283 – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico de Bartha. Este método visa a determinação da taxa de biodegradação da matéria orgânica através da quantidade de dióxido de carbônico (CO₂) produzida pelos microrganismos em solo, em condições padronizadas (ABNT, 1999).

O solo utilizado foi o neossolo quartzarênico de textura arenosa obtido na cidade de Leme, SP, com coordenadas: latitude igual a 22° 11' 31'' Sul e longitude igual a 47° 27' 01'' Oeste. O solo foi seco em estufa a 40 °C por 24 h e peneirado em malha 2,0 mm, após foram pesados 50 g e adicionados aos respirômetros. Em estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa, foi determinada capacidade de campo em 60 % onde foi adicionado 7,7 mL de água para cada respirômetro. Além disso, 0,2 g (massa em relação à quantidade de massa seca dos materiais poliméricos contidos nos compósitos) dos polímeros denominados CNF0, CNF2, CNF3, CNF4, CNF5, S/MAP e controle (solo sem amostra) foram misturados com o solo. A análise de biodegradação foi realizada durante 62 dias, com três repetições para cada amostra.

A Figura 13 mostra a vista em corte de um respirômetro, o solo (F) aditado com água destilada e com o compósito foram adicionados no erlenmeyer (G). O sistema foi oxigenado com bomba de ar e vedado com algodão (I), filtro de ascarita (J) e rolhas de borracha (C). O CO₂ produzido pelos microrganismos do solo reagiu com 10 mL de hidróxido de potássio (KOH) (0,2 M) adicionados ao braço lateral (D) vedado com cânula (B), rolha de borracha (C) e tampa da cânula. A reação de CO₂ com KOH é representada na equação 2.

Figura 13 Vista em corte de um respirômetro



*A - Tampa da cânula; B - Cânula (\varnothing i entre 1 mm e 2 mm), com canhão Luer; C - Rolha de borracha; D - Braço lateral (\varnothing ~ 40 mm; H ~ 100 mm); E - Solução de KOH; F - Solo; G - Frasco de Erlenmeyer (250 mL); H - Válvula; I - Suporte (lã de vidro ou algodão); J - Filtro de ascarita (\varnothing ~ 15 mm; H ~ 40 mm)

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 1999



Para a quantificação do CO_2 produzido pelo processo respirométrico a solução de KOH presente no braço lateral do respirômetro foi removida periodicamente e titulada com ácido clorídrico (HCl) (0,1 M). O cloreto de bário (BaCl_2) foi adicionado à solução de $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ devido à precipitação do carbonato de bário, o KOH que não reagiu com CO_2 foi neutralizado com HCl. As reações são mostradas nas equações 3 e 4.



A partir da quantidade de CO₂ produzida foi possível traçar um perfil de biodegradação dos filmes compósitos no solo, considerando que os resíduos com eficiência de biodegradação maiores que 30 % são passíveis de serem biodegradados.

ETAPA II

4.3 Material

Os reagentes utilizados ácido clorídrico (HCl - 0,1 N), carbonato de sódio (Na₂CO₃ - 0,1 N), cloreto de bário (BaCl₂ - 1,0 N), Cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O), ftalato ácido de potássio (C₆H₄COOK.COOCH - 0,2 N), Glicerina (C₃H₈O₃) e hidróxido de potássio (KOH - 0,2 N) foram obtidos de Synth, P.A. Alginato de sódio (C₆H₇(NaO)₆)_n) foi obtido de Dinâmica, P.A. Kappa-Carragena tipo CL-153 GENUGEL® foi obtida por doação de CP Kelco Brasil S.A. Celulose nanofibrilada (CNF, dispersão aquosa de 2.8 % em massa) foi obtida por doação de Suzano Papel e Celulose S.A®. Fertilizante a base de dihidrogenofosfato de amônio - MAP (NH₄H₂PO₄) foi obtido de Produquímica – MAP Purificado – cristal 11,5 % N (total) e 60 % P₂O₅ (solúvel em água). Nitrato de cálcio, Nitrato de potássio, MKP (Fosfato monopotássico), Sulfato de potássio, Sulfato de magnésio e ConMicros. Turfa de sphagnum (Sphagnotec substrato) e recipientes Ecopots foram obtidos de Favorita Substratos®. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

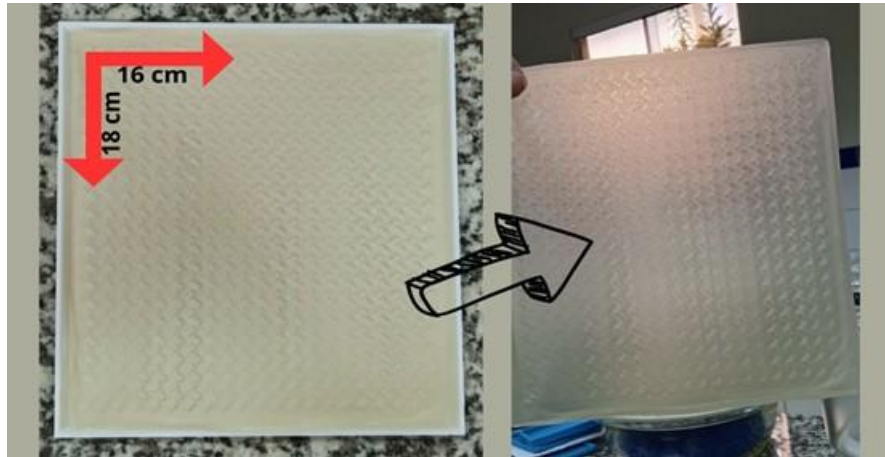
4.4 Métodos

4.4.1 Preparo dos compósitos KC/ALG/CNF seguindo a recomendação nutricional para antúrio em moldes ABS

O desenvolvimento desta etapa objetivou o estudo destes materiais para aplicação em mudas de antúrio seguindo a recomendação nutricional em diferentes condutividades elétricas (0,4 dS m⁻¹; 0,8 dS m⁻¹; 1,2 dS m⁻¹ e 1,6 dS m⁻¹) baseadas na combinação dos nutrientes Nitrato de cálcio, Nitrato de potássio, MAP (fosfato monoamônico), MKP (fosfato monopotássico), Sulfato de potássio, Sulfato de magnésio e ConMicros. A recomendação básica foi adaptada de Tombolato et al. (2004) e as diferentes concentrações se justificam pela busca da liberação controlada de fertilizantes durante 3 meses de ensaios. Os compósitos foram preparados no laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes – LabMPB, localizado na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras/SP. O preparo dos compósitos seguiu o procedimento da ETAPA I, alterando apenas os fertilizantes utilizados e as concentrações destes. A solução filmogênica foi vertida nos substratos ABS obtidos através de impressão 3D e secas em estufa a 37 °C por 15 h, Figura 14. Os filmes compósitos foram denominados

ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16 e foram armazenados em sacos plásticos herméticos sem controle de umidade relativa.

Figura 14 Compósitos desenvolvidos atendendo recomendação nutricional do antúrio em molde ABS



Fonte: A autora, 2022

4.4.2 Modelagem para uso dos filmes como envoltório de mudas de antúrio

O material obtido na etapa acima foi modelado com as dimensões dos recipientes degradáveis Ellepot[®] para mudas em estágio inicial de propagação vegetal, ou seja, 35 mm de diâmetro e 40 mm de altura e capacidade aproximada de 20 cm³ de substrato. Após a otimização dos materiais propostos foi realizada a modelagem dos filmes através de uma cola vegetal produzida com ingredientes naturais como amidos e dextrina de mandioca ou milho, (Figura 15). O substrato que foi utilizado para o preenchimento dos recipientes validados foi composto por turfa de Sphagno (nome comercial Sphagnotec 08). Esse substrato é indicado e utilizado por produtores de plantas ornamentais na propagação vegetal inicial de mudas de antúrios (*Anthurium andraeanum*).

Figura 15 Moldes obtidos através da etapa anterior com a recomendação nutricional para o antúrio preenchidos com turfa de sphagno comparado ao Ellepot à esquerda na imagem



Fonte: A autora, 2023

4.4.3 Caracterização dos materiais obtidos no molde ABS

Os materiais foram caracterizados por análises térmicas, estruturais e morfológicas como termogravimetria (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de Raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Adicionalmente, foram realizados ensaios de biodegradação.

4.4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do material foi determinada pelo aquecimento das amostras de 25 °C a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, fluxo de N₂ de 20 cm³.min⁻¹ e pressão de gás de 3 bar e aproximadamente 10 mg de amostras. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras utilizando um equipamento TGA 4000 – Perkin Elmer.

4.4.3.2 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise DSC foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras em um DSC 6000 (Perkin Elmer) de acordo com os programas de temperatura: (I) aquecimento de 25 °C a 150 °C; (II) resfriamento até -70 °C e; (III) aquecimento de -70 °C a 350 °C. As condições foram: taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹, pressão do gás a 3 bar, fluxo de N₂ a 20 ml/min com panela de alumínio fechada e aproximadamente 14 mg de amostra. A segunda varredura de aquecimento foi usada para obter os valores de transição.

4.4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X dos filmes compósitos foi realizada utilizando um difratômetro de Raio-X MiniFlex X-Ray Diffractometer (modelo XRD – Rigaku®) pertencente à Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras. A fonte incidente de raios X foi CuK α (1,5418 Å) (40 Kv, 30 mA), com varredura na região 2 θ de 2 a 90 ° com taxa de 10 °min⁻¹.

4.4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras utilizando um FT-IR Tensor II (Bruker®) com o acessório ATR (“attenuated total reflectance”) para materiais de filmes e com acessório suporte para pastilha de KBr (Brometo de potássio) para materiais em pó. Os espectros de 4000 a 520 cm⁻¹ foram obtidos pela média de 64 varreduras, acumulando 128 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹.

4.4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar campus Araras. O MEV (Thermo Scientific Prisma E) foi realizado usando a tensão de aceleração de 10,0 kV para superfície, com aumento de 500X. Preparo das amostras: foram preparados filmes com dimensões de 1 x 1 cm, colados com fita dupla face de carbono, e as superfícies cobertas com uma fina camada de ouro.

4.4.3.6 Biodegradabilidade dos compósitos/filmes

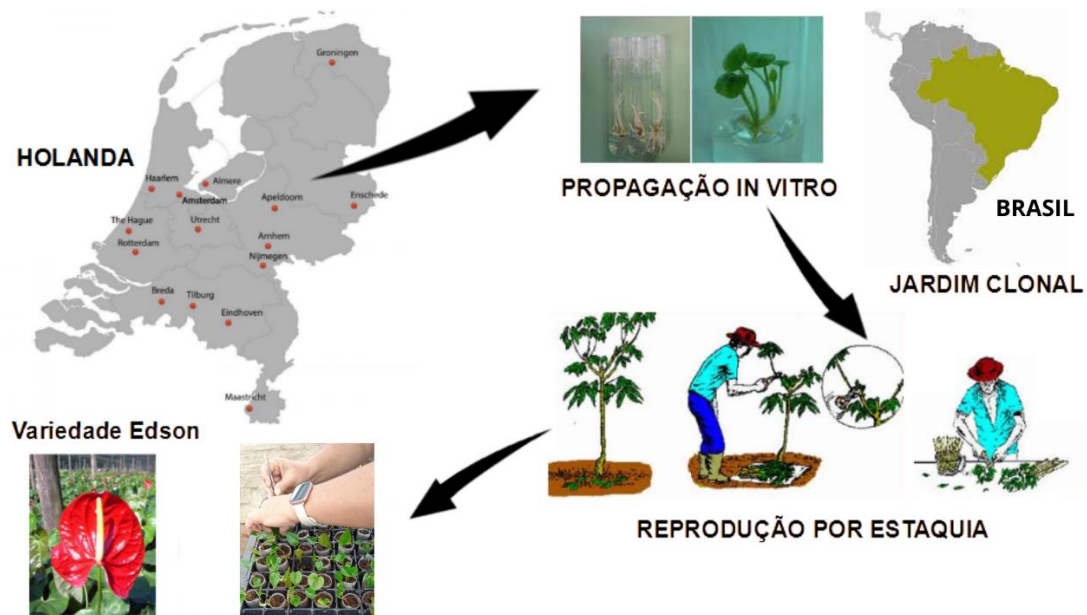
A metodologia para determinação da biodegradabilidade do material foi adaptada da norma NBR 14283. Foi utilizado 10 g de substrato (turfa de sphagnum) em sua capacidade de campo e 0,2 g de polímero para cada material. A adaptação da norma foi realizada para simular

uma situação real em campo, em que a quantidade de turfa foi muito menor que a de solo utilizado na etapa 1, pois apesar de possuir massa menor possui volume maior. A capacidade de campo da turfa também foi muito menor que a de solo, apenas 0,5 mL de água destilada foram adicionados. Isso se deve a turfa apresentar uma drenagem muito alta devido aos macroporos, e baixa retenção de água. O teste foi realizado utilizando o recipiente de Bartha (vidraria específica para este ensaio). Os recipientes contendo substrato/polímero foram colocados em incubadora refrigerada (BOD - Tecnal TE-371) a 28 °C. O teste foi realizado em triplicata pelo período de 90 dias. O CO₂ produzido por biodegradação foi calculado por titulação volumétrica ácido-base padrão. A medição de CO₂ foi inicialmente diária e diminuiu a sua frequência conforme redução do processo de produção de CO₂.

4.4.4 Validação experimental

A validação em campo foi realizada em parceria com a empresa Van Vliet, localizada na cidade de Holambra/SP. As mudas de antúrio (variedade Edson) foram doadas pela empresa para realização do experimento em estufa agrícola com controle de temperatura e luminosidade. Os antúrios foram obtidos na Holanda, em que a propagação foi realizada *in vitro* pela própria Van Vliet. Depois, foram levadas para um jardim clonal, onde as mudas utilizadas no experimento foram produzidas por estaquia como mostra o esquema (Figura 16).

Figura 16 Esquema do procedimento realizado antes do plantio das mudas de antúrio



Fonte: A autora, 2023

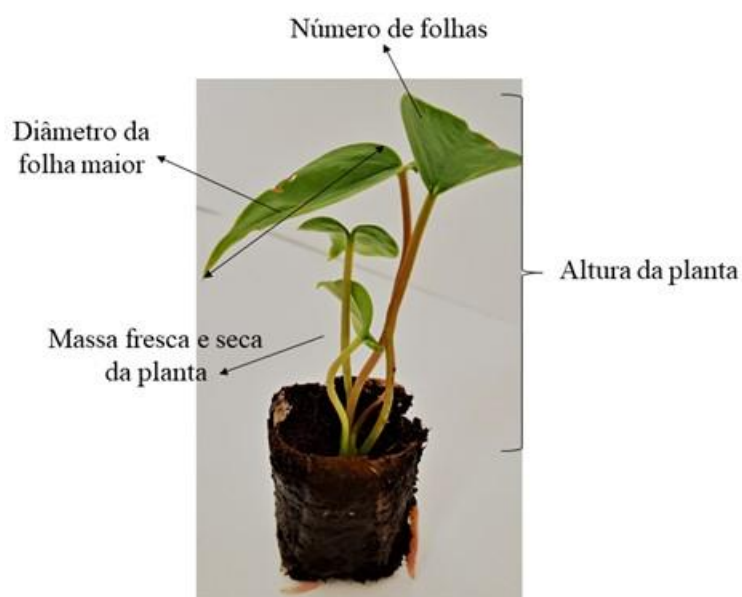
4.4.5 Delineamento experimental

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 63 unidades amostrais para cada tratamento, sendo Tratamento 1 - recipientes biodegradáveis com Condutividade Elétrica (CE) de $0,4 \text{ dS m}^{-1}$; Tratamento 2 - recipientes biodegradáveis com CE de $0,8 \text{ dS m}^{-1}$; Tratamento 3 - recipientes biodegradáveis com CE de $1,2 \text{ dS m}^{-1}$; Tratamento 4 - recipientes biodegradáveis com CE de $1,6 \text{ dS m}^{-1}$ e Tratamento 5 - recipiente degradável sem nutrientes (Ellepot) que totalizaram 315 unidades amostrais. Para a finalidade de avaliação da resistência, tempo de durabilidade em estufa e desenvolvimento das raízes, foram realizadas avaliações mensais utilizando 21 unidades amostrais durante 90 dias para cada tratamento, as quais permaneceram em sistema de irrigação diária.

4.4.6 Análise biométrica dos antúrios

O desenvolvimento das mudas foi avaliado através da mensuração da altura da planta, do diâmetro da folha maior, da quantidade de folhas e da massa fresca e seca aos 30, 60 e 90 dias (AIRES et al., 2011), Figura 17. Os dados obtidos através da realização dos experimentos foram submetidos ao teste de normalidade e submetidos à análise de variância (ANOVA) com auxílio do software R.

Figura 17 Parâmetros analisados em intervalos de 30 dias (30, 60 e 90 dias) para os diferentes tratamentos



Fonte: A autora, 2023

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA I

A etapa de discussão dos resultados deste trabalho visou a avaliação de como a incorporação da CNF em concentrações de 0, 2, 3, 4 e 5 % (m/m) e MAP influenciaram nas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, mecânicas, físicas, e biodegradabilidade dos compósitos obtidos. Além de avaliar a liberação dos íons PO_4^{3-} em água e intumescimento.

5.1.1 Avaliação das propriedades térmicas

5.1.1.1 Termogravimetria (TGA) e derivada da termogravimetria (DTG)

A Figura 18 mostra os resultados do comportamento térmico (TGA e DTG) da blenda 40KC/60ALG, dos materiais puros CNFp e MAPp e dos filmes compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. A TGA da blenda 40KC/60ALG mostrou três estágios de decomposição. A temperatura máxima de degradação foi de 249 °C, também relatada por Ulrich e Faez (2022), que avaliaram a termodegradação da KC e do ALG puros, bem como as proporções desses polímeros (40KC/60ALG; 50KC/50ALG e 60KC/40ALG) concluindo que a relação 40KC/60ALG apresenta temperaturas intermediárias em relação às matrizes indicando a interação entre elas e a homogeneidade do material.

A curva TG da CNFp, Figura 18a, mostra três estágios de decomposição. O primeiro estágio foi de 36 a 150 °C referentes à evaporação da água (5,6 %). O segundo estágio foi de 200 a 390 °C relacionados à degradação da cadeia α -celulósica, especificamente com a decomposição de grupos hidroxila e metil hidroxila na celulose, conforme relatado por Ilyas et al. (2018); Ilyas et al. (2019) e Bhutiya et al. (2019). O segundo estágio apresentou a maior perda de massa de 66,3 % e temperatura máxima de degradação de 348 °C conforme observado no DTG, Figura 18b. O terceiro estágio, temperatura de 390 °C a 799 °C, representa a degradação total do CNFp com 22,6 % de perda de massa e 4,8 % de resíduo.

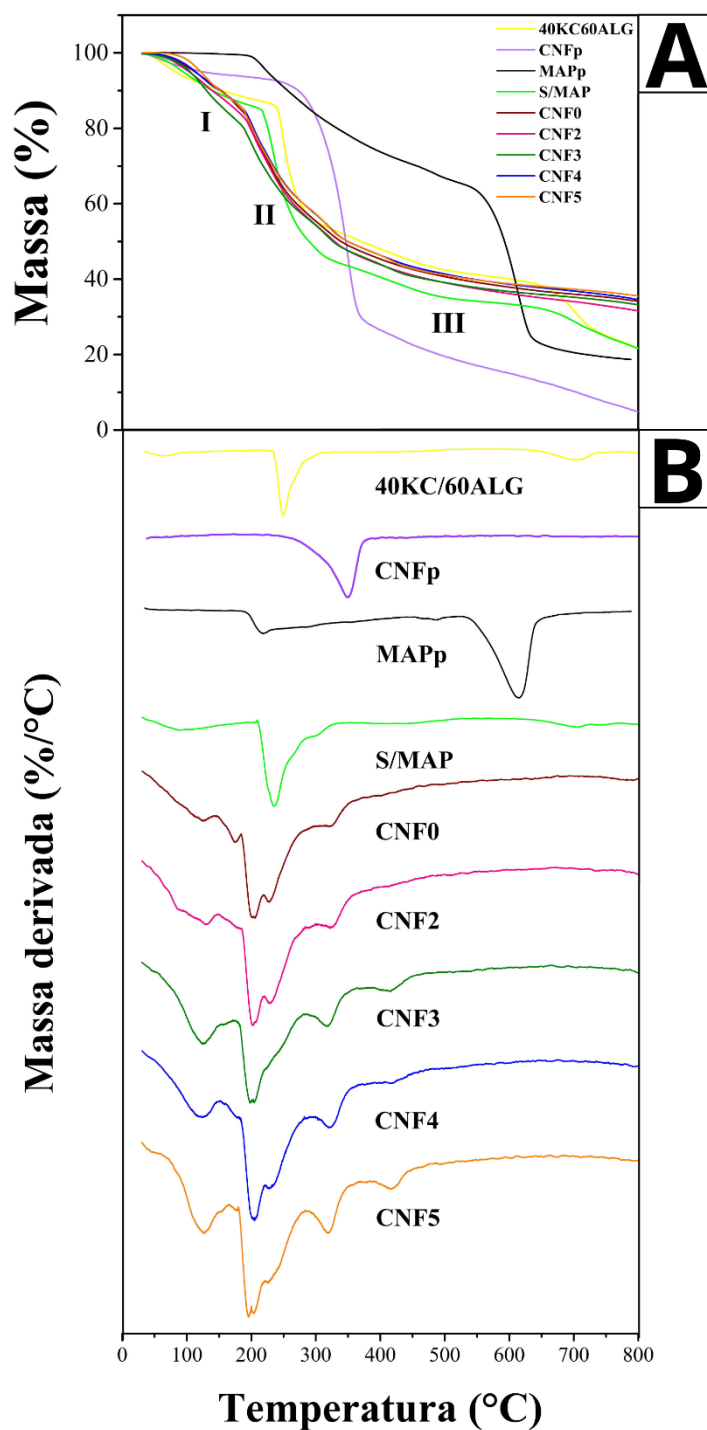
O processo de decomposição térmica do MAPp mostra três etapas representadas na Figura 18a. A primeira etapa da decomposição apresentou uma perda de massa de 15 %, segundo Pardo et al. (2017), está relacionada com a perda de NH_3 e não apenas com a perda de água, conforme sugerido pelas seguintes reações descritas por Abdel-Kader et al. (1991):



A primeira etapa com temperatura de degradação de 34 °C a 290 °C e temperatura máxima de 218 °C representada pelo primeiro pico no gráfico DTG (Figura 18b), representa a degradação de MAPp em ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e amônia. A segunda e terceira etapa, onde ocorre a formação do ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) e do ácido metafosfórico ($2HPO_3$), segundo Abdel-Kader et al. (1991), ocorre continuamente de forma muito complexa e não pode ser separada. O segundo pico no DTG mostra a degradação máxima do MAPp a 613 °C com a maior perda de massa (62,2 %), corroborando resultados obtidos na literatura.

A Figura 18a mostra a curva TG para o compósito S/MAP com três estágios de decomposição. A primeira curva de 30 °C a 210 °C está relacionada à perda de massa devido à evaporação da água (BALASUBRAMANIAN et al., 2018). A segunda curva até 320 °C com máxima de 234 °C no DTG (Figura 18b) representa a maior perda de massa (40 %) e está relacionada à degradação do material, quebra de ligações glicosídicas, desidratação e descarboxilação (LIU et al., 2016). A terceira etapa de 321 °C a 801 °C representa a degradação completa do material com uma perda de massa de 24 %, deixando um resíduo de 21 %.

Figura 18 TGA (a) da blenda 40KC/60ALG, dos materiais puros CNFp e MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5, e suas respectivas curvas DTG (b). As curvas foram obtidas em equipamento específico em atmosfera de N₂.



Fonte: A autora, 2023

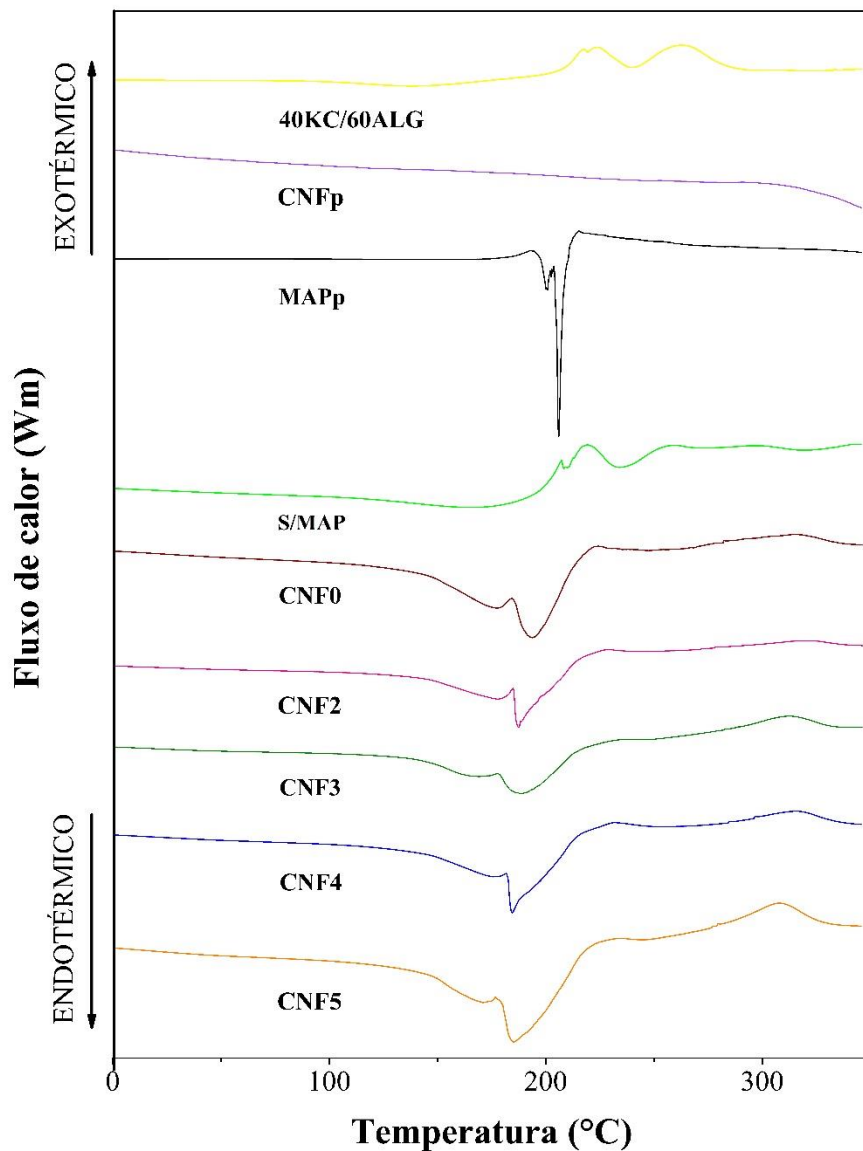
Os compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5 apresentaram três estágios de degradação térmica, Figura 18a. O estágio I (30 °C - 187 °C) refere-se à dessorção e evaporação da água (BALASUBRAMANIAN et al., 2018; VELASQUEZ et al., 2022; PAȘCALĂU et al.,

2012). A segunda etapa (188 °C - 360 °C) foi a de maior percentual de perda de massa (36,4 %), devido à degradação dos materiais, quebra de ligações glicosídicas, desidratação e descarbonilação (LIU et al., 2016). O estágio III (361 °C - 800 °C) representa a degradação total dos materiais com massa residual de 20 %. Além disso, a quantidade de CNF não interferiu no comportamento térmico. O gráfico DTG (Figura 18b) mostra uma diminuição na estabilidade térmica dos compósitos em relação à blenda, na qual o fertilizante MAP tem maior influência.

5.1.1.2 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A Figura 19 mostra a curva DSC da blenda 40KC/60ALG usando a segunda varredura de aquecimento. A blenda apresenta uma temperatura de degradação com três ombros de eventos exotérmicos a 217, 223 e 263 °C, segundo Ulrich e Faez (2022), refere-se à formação de um novo arranjo estrutural associado a miscibilidade entre as matrizes. O CNFp apresentou temperatura máxima de degradação acima de 300 °C, portanto, não foi possível observar picos no gráfico DSC. O DSC do MAPp mostra dois picos endotérmicos (200 e 206 °C) que representam a transição de fase e a temperatura de fusão do sal de fosfato monoamônico (ABDEL-KADER et al., 1991). O gráfico DSC mostra para o S/MAP um evento exotérmico com três ombros a 207 °C, 209 °C e o terceiro ombro mais alongado começando em 237 a 323 °C. A diminuição da temperatura de degradação térmica em relação à blenda 40KC/60ALG e o alongamento no terceiro ombro do evento exotérmico está relacionado à adição de CNF na composição do material.

Figura 19 DSC da blenda 40KC/60ALG, dos materiais puros CNFp e MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF 5.



Fonte: A autora, 2023

O gráfico DSC (Figura 19) mostra que a adição do fertilizante MAP causa uma inversão da reação de exotérmica para endotérmica, independente da proporção de CNF. Esse comportamento pode estar relacionado à interação do KC/ALG com o MAP, favorecendo um efeito sinérgico e, conseqüentemente, uma diminuição da estabilidade devido à menor estabilidade do MAP, corroborando os dados obtidos por FTIR.

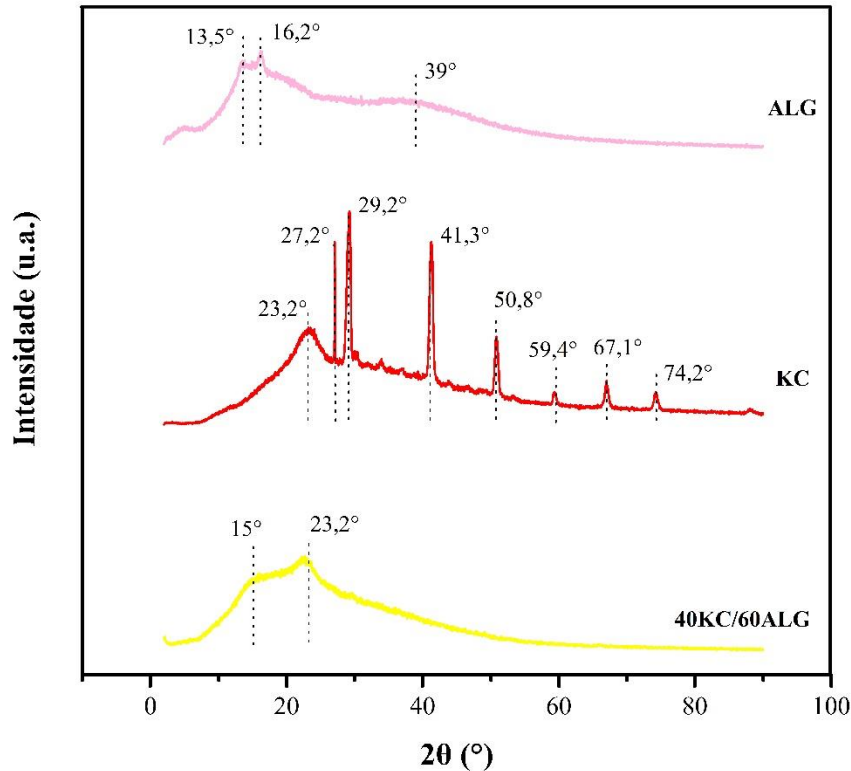
5.1.2 Avaliação das propriedades estruturais e morfológicas

5.1.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 20 apresenta os difratogramas dos polímeros puros KC e ALG obtidos a partir da dispersão destes polímeros em água e secagem por “casting”. Observa-se que o difratograma de ALG aponta picos cristalográficos nos ângulos $2\Theta = 13,5^\circ$; $16,2^\circ$ e 39° devido à reflexão do plano (110) da unidade de poliguluronato, do plano (200) de polimanuronato e de um halo amorfo (SUNDARRAJAN et al., 2012). De acordo com a literatura, um pico cristalográfico característico do ALG no ângulo $2\Theta = 22^\circ$ é apontado, no entanto observa-se um deslocamento para um ângulo menor ($2\Theta = 16,2^\circ$) devido à interação com a água durante a dispersão resultando em uma maior distância interplanar.

O difratograma da KC mostra picos cristalográficos em ângulos de $2\Theta = 23,2^\circ$; $27,2^\circ$; $29,2^\circ$; $41,3^\circ$; $50,8^\circ$; $59,4^\circ$; $67,1^\circ$ e $74,2^\circ$ atribuídos aos grupos éster sulfato presentes na estrutura química da KC e às ordenações de dupla hélice que ocorre quando uma dispersão de KC é resfriada (MAKSHAKOVA et al., 2021; IKEDA e NISHINARI, 2001). A Figura 20 também mostra os difratogramas da blenda 40KC/60ALG que apresentou alargamento dos picos nos ângulos de $2\Theta = 15^\circ$ e $23,2^\circ$ referente a um material amorfo. A sobreposição dos picos referentes às unidades de poliguluronato e polimanuronato do ALG é observado no ângulo $2\Theta = 15^\circ$. O desaparecimento dos picos cristalográficos da KC e presença de um halo amorfo no ângulo $2\Theta = 23,2^\circ$ foi observado na blenda polimérica 40KC/60ALG. A amorficidade da blenda 40KC/60ALG pode estar relacionada com a proporção dos componentes, em que a proporção de ALG é muito maior que de KC fazendo com que a característica amorfa predomine. Estes resultados corroboram com os resultados encontrados por Ulrich e Faez (2022), em que avaliaram diferentes concentrações na composição das blendas poliméricas de ALG e KC.

Figura 20 DRX de filmes obtidos a partir da dispersão em água e secagem por "casting" de KC e ALG e blenda polimérica 40KC/60ALG

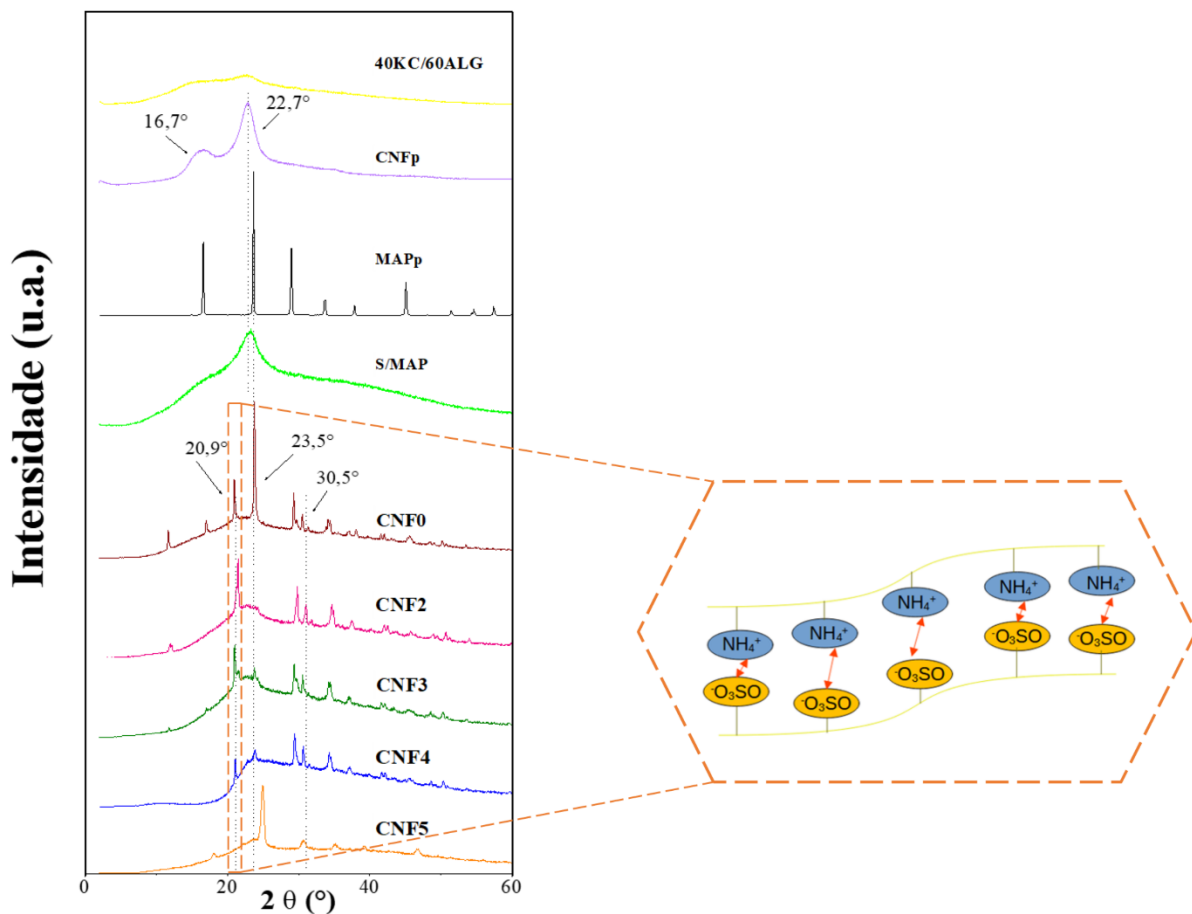


Fonte: A autora, 2023

A Figura 21 mostra os padrões de difratogramas dos materiais puros, MAPp e CNFp, a mistura 40KC/60ALG e os compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. CNFp mostra um halo amorfo e dois picos cristalográficos em $22,7^\circ$ e $16,7^\circ$; o último é devido a uma sobreposição de dois picos. MAPp mostrou picos cristalográficos em $2\theta = 16,5^\circ, 23,5^\circ, 28,9^\circ, 33,5^\circ, 37,7^\circ, 44,9^\circ, 51,3^\circ, 54,5^\circ, 57,3^\circ$ e $60,6^\circ$ associados aos planos (101), (200), (112), (220), (310), (321), (411), (420), (332) e (422), respectivamente (ASWATHAPPA et al., 2020). O compósito S/MAP apresentou um halo amorfo semelhante à blenda 40KC/60ALG e um pico cristalográfico em $22,7^\circ$, referente à adição de CNF. Os compósitos apresentaram picos cristalográficos em $2\theta = 20,9^\circ; 23,7^\circ; 29,2^\circ; 30,5^\circ$ e $34,3^\circ$ mais um halo amorfo devido à região amorfa dos polímeros. Vale ressaltar o aparecimento de um pico de $20,9^\circ$ para os compósitos (contendo MAP e/ou MAP/CNF), que diminui de intensidade com o aumento do teor de CNF. Este pico pode estar relacionado a uma nova fase cristalina proveniente das interações dos grupos sulfônicos da carragena com o íon amônio do MAP, conforme ilustrado na Figura 21, que é prejudicada por níveis mais elevados de CNF (KWAK et al., 2012). Observa-se também

que as maiores concentrações de CNF adicionadas aos compósitos levaram a uma diminuição na intensidade dos picos relacionados ao fertilizante MAP, indicando uma melhor dispersão dos cristais do fertilizante no material. Além disso, a presença de MAP e as condições de secagem contribuem para um material mais cristalino IKEDA e NISHINARI, 2001.

Figura 21 DRX da blenda 40KC/60ALG, da CNFp, do MAPp e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5 e representação visual sugerida da interação dos grupos sulfônicos da carragena com a amônia do MAP

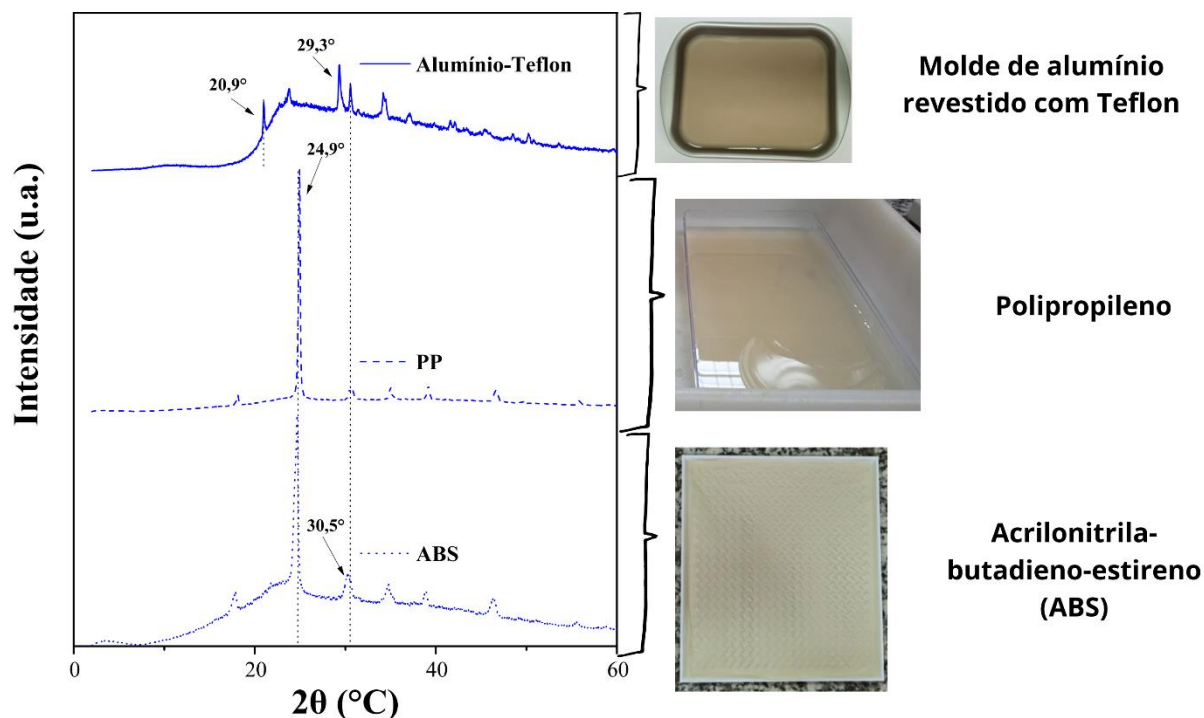


Fonte: A autora, 2023

A Figura 22 mostra os diferentes substratos (Teflon-Al, PP e ABS) nos quais os compósitos foram submetidos à secagem. Observa-se que a cristalinidade do material é afetada pelos diferentes substratos devido às diferentes conduções térmicas que cada material possui e aos diferentes tempos que cada substrato leva para os compósitos secarem. Segundo Chung (2001), a condução de calor de materiais metálicos como o alumínio é mais significativa do que materiais plásticos. É observado nos difratogramas do PP e ABS um pico em 24,9° que pode estar relacionado com a cristalização do fertilizante MAP que não é observado no Alumínio-

Teflon. Nesse sentido, o tempo de secagem de 15 h para o alumínio revestido com Teflon induz uma cristalinidade menor que os substratos PP (21 h) e ABS (16 h).

Figura 22 DXR e seus respectivos moldes de secagem por casting do composto CNF4



Fonte: A autora, 2023

5.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

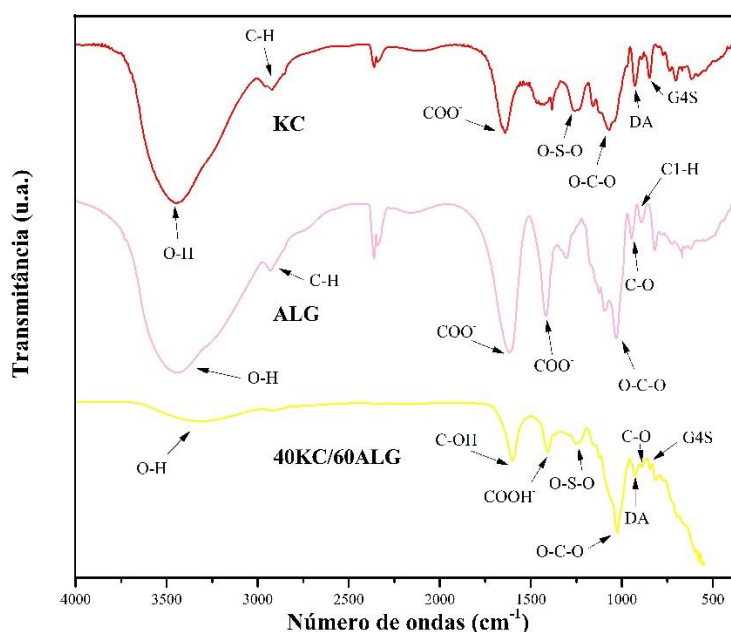
A Figura 23 mostra os espectros de infravermelho dos polímeros KC e ALG puros e da blenda 40KC/60ALG. As principais bandas em comum de ALG e KC e para todos os polissacarídeos estão entre $1200-970\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramento de C-C, C-O e O-C-O das ligações glicosídicas, $2932-2928\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramento de C-H e uma banda longa entre $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações de deformação axial de grupos hidroxila (OH) em ligações de hidrogênio (CHIROMITO et al., 2019).

O ALG apresenta bandas específicas em 1600 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de $-\text{COO}-$, respectivamente. A banda em $947,9\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de estiramento C-O dos resíduos de ácidos urônicos, a banda de $878,1\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de deformação C1-H dos resíduos de ácidos β -manurônicos e a banda em $817,1\text{ cm}^{-1}$ é atribuída aos resíduos de ácidos manurônicos (GÓMEZ-ORDÓÑEZ e RUPÉREZ, 2011). A KC apresenta bandas características entre $1260-1210\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao

estiramento de grupos éster sulfato (O-S-O), bandas entre 933-928 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} atribuídas ao 3,6-anidro-d-galactose (DA) e bandas entre 850-840 cm^{-1} atribuídas ao D-galactose-4-sulfato (G4S) (PAŞCALĂU, 2012).

A partir do FTIR da blenda, observamos uma banda em 3319 cm^{-1} atribuída a vibrações de deformação axial de grupos hidroxila (OH) em ligações de hidrogênio. Além disso, as bandas características da KC e do ALG em 1601 cm^{-1} e 1409 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de $-\text{COO}-$, respectivamente. Bandas da KC foram observadas em 1260-1210, 933-928, 1070 e 850-840 cm^{-1} e atribuídas ao alongamento de grupos éster sulfato (O-S-O) 3,6-anidro-D-galactose (DA) e D-galactose -4-sulfato (G4S), respectivamente (PAŞCALĂU, 2012). A banda em 885 cm^{-1} foi atribuída à vibração de tensão C1-H de resíduos de ácido β -manurônico do ALG (ULRICH, FAEZ, 2022). De acordo com Ulrich e Faez (2022), nas proporções da blenda 40KC/60ALG ocorre interação entre os componentes que fazem parte da mistura devido ao deslocamento das bandas referentes aos grupos funcionais O-C-O e O-S-O, assim como também pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 FTIR dos polímeros puros KC e ALG e da blenda 40KC/60ALG

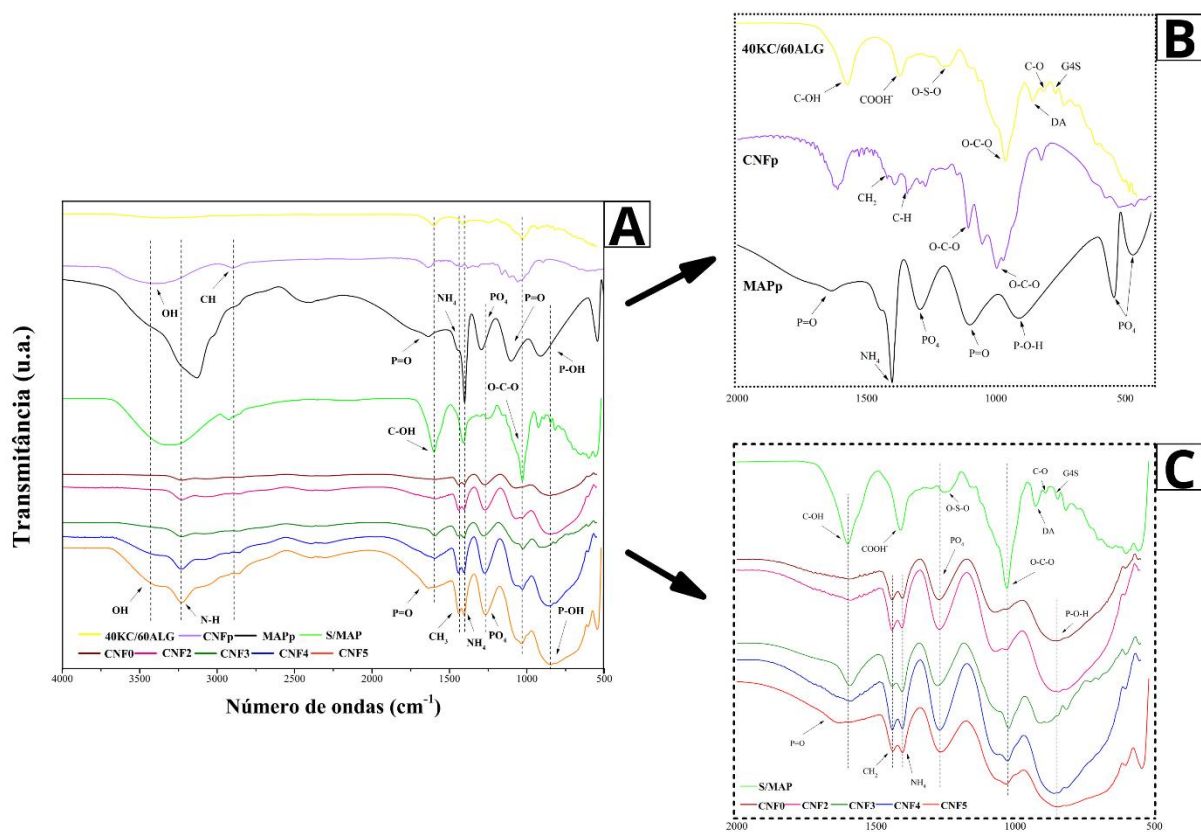


Fonte: A autora, 2023

A Figura 24 mostra o FTIR dos componentes puros CNFp e MAPp, da blenda 40KC/60ALG e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. As principais bandas do CNFp estão em 3432 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos O-H e C-H, respectivamente (GRANDE et al., 2018; CHIROMITO et al., 2019). Foram

observadas bandas em 1435 cm^{-1} atribuídas a vibrações simétricas de $-\text{CH}_2$ e em 1383 cm^{-1} a vibrações do anel piranose de CH. Além disso, a banda em 898 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de estiramento de grupos O-C-O em ligações glicosídicas (SAMARASEKARA et al., 2018). A banda característica do fertilizante MAPp em 3258 cm^{-1} é atribuída às vibrações de alongamento O-H da água sobrepostas ao alongamento assimétrico N-H (KHAN et al., 2021). As bandas 1642 , 1098 e 906 cm^{-1} foram atribuídas ao alongamento P=O, vibração e alongamento P-O-H, respectivamente. A banda 1408 cm^{-1} é configurada para flexão de amônio (KHAN et al., 2021; JEGATHEESAN et al., 2012). Além disso, as bandas de 545 e 467 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de flexão do PO_4 .

Figura 24 FTIR dos componentes puros CNFp e MAPp, da blenda 40KC/60ALG e dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5



Fonte: A autora, 2023

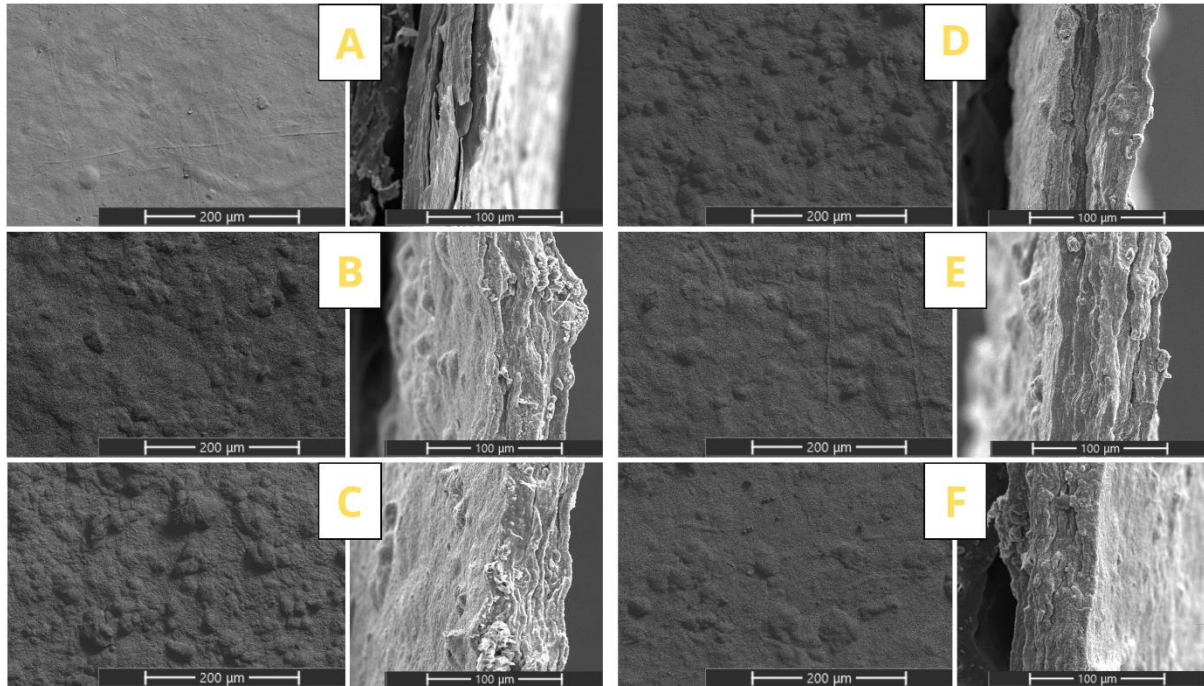
As principais bandas observadas nos compósitos em diferentes concentrações de CNF foram em 3230 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , o que pode ser atribuído às vibrações de estiramento N-H relacionadas ao MAP. Além disso, observamos mudanças nas bandas de P-O-H e PO_4 de 1098 cm^{-1} e 906 cm^{-1} para números de onda menores (1078 cm^{-1} e 868 cm^{-1}). Foi observado a banda

relacionada ao CNF em 1030 cm^{-1} para todos os compósitos, mas a intensidade depende da concentração. Apresenta também sobreposição da banda atribuída ao P=O referente a MAP. O compósito com 4 % em peso de CNF que não possui MAP em sua composição apresentou bandas em 1601 , 1410 , 1243 e 1025 cm^{-1} que são atribuídas a C-OH, COOH-, O-S-O e C-O-C derivados da mistura 40KC/60ALG e CNFp. O espectro do compósito S/MAP mostra bandas características dos materiais puros KC e ALG, indicando uma não interação entre os componentes, enfatizando a influência do MAP na interação e miscibilidade dos materiais e a influência não significativa do CNF neste efeito.

5.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV identificaram bolhas, rachaduras e superfícies irregulares da morfologia do material. A Figura 25 mostra as ampliações da superfície e da seção transversal dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. Estruturas em formas esféricas são observadas na superfície dos compósitos baseados em MAP. Esses aglomerados são decorrentes da precipitação e não dispersão do fertilizante na matriz polimérica. No entanto, ao aumentar a concentração de CNF, alguns aglomerados superficiais desaparecem, melhorando o aspecto rugoso devido à melhor dispersão do fertilizante na superfície do material, corroborando com os resultados anteriores de DRX. Ulrich e Faez (2022) também observaram esse comportamento, relacionando-o a uma distribuição mais homogênea da CNF no compósito devido ao emaranhamento de CNF na matriz do filme compósito.

Figura 25 MEV da superfície e seção transversal em ampliações de 200 e 400x, respectivamente, dos compósitos S/MAP (a); CNF0(b); CNF2(c); CNF3(d); CNF4 (e) e CNF5 (f) obtidos em forma de alumínio revestido de Teflon.



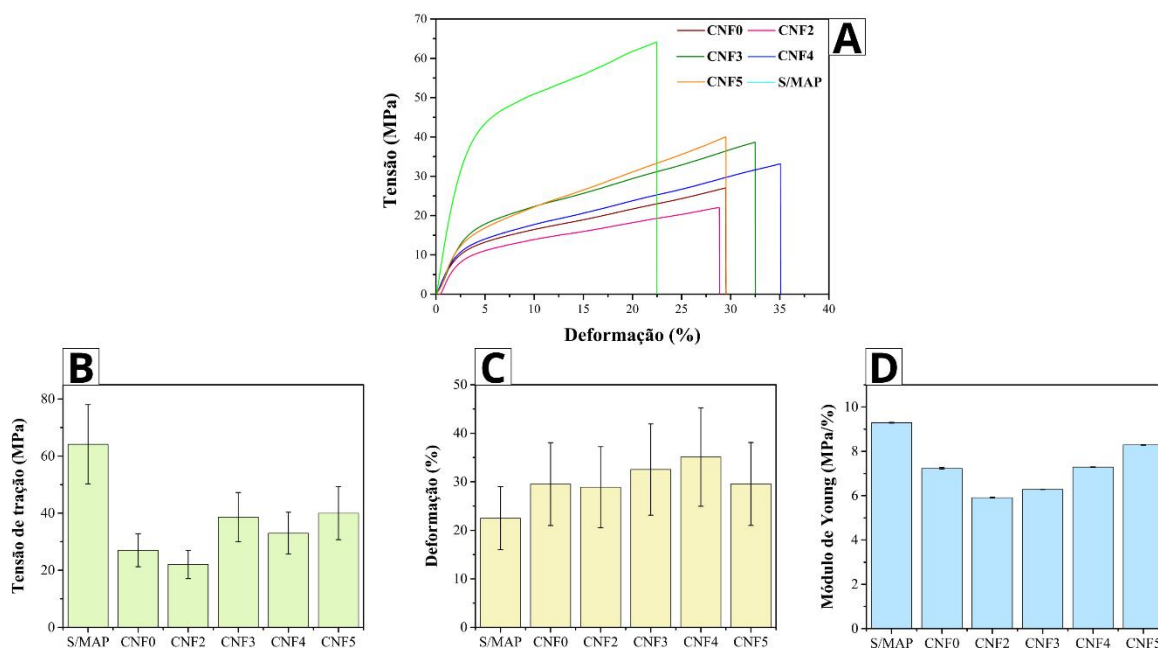
Fonte: A autora, 2023

5.1.2.4 Propriedades de tensão-deformação

A Figura 26a mostra as curvas tensão-deformação dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. Comparativamente, o compósito S/MAP apresentou maiores valores de tensão de ruptura (64,12 MPa) (Figura 26b) e módulo de Young (9,29 MPa/%) (Figura 26d). No entanto, a deformação do material é prejudicada, e isso pode estar relacionado à cristalinidade do material conforme visto no DRX. Devido ao baixo grau de cristalinidade, sua resistência mecânica é reduzida (HALIMATUL et al., 2019). A adição de CNF ao compósito KC/ALG/MAP mostra uma tendência de aumentar os valores de deformação e módulo e diminuir a tração. Este comportamento deve estar relacionado ao efeito de reforço das nanofibras sobre o material e à formação de pontes de hidrogênio entre o polímero e o fertilizante (MAP) (PRASAD et al., 2011). Prasad et al. (2011) afirmam que materiais com maior alongamento são considerados de melhor qualidade. Além disso, a adição do fertilizante MAP melhorou a deformação e reduziu a tensão de ruptura. O amônio, um constituinte do fertilizante MAP, pode fazer fortes interações eletrostáticas com a matriz polimérica. Esse comportamento também foi observado por Liu e Li (2017), que avaliaram a interação entre alginato e óxido de grafeno funcionalizado com amônia. Esses autores também associam a

dispersão do fertilizante pela matriz através das interações dos grupos carboxílicos e amônia. Notavelmente, os valores de tensão e deformação obtidos neste trabalho são significativamente superiores aos encontrados na literatura, por exemplo, (IBRAHIM et al., 2019; GAO et. al., 2017).

Figura 26 Curvas tensão-deformação (a); tensão de tração (b); deformação (c); e módulo de Young (d) de compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5.



Fonte: A autora, 2023

Tabela 1 Propriedades mecânicas dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5

Material	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa/%)
CNF0	27,03 ± 5,77	29,53 ± 8,54	7,23 ± 0,037
CNF2	22,05 ± 4,96	28,88 ± 8,35	5,91 ± 0,018
CNF3	38,64 ± 8,61	32,52 ± 9,39	6,28 ± 0,004
CNF4	32,99 ± 7,31	35,10 ± 10,14	7,29 ± 0,013
CNF5	39,99 ± 9,27	29,55 ± 8,54	8,29 ± 0,014
S/MAP	64,12 ± 13,87	22,49 ± 6,51	9,29 ± 0,018

Fonte: A autora, 2023

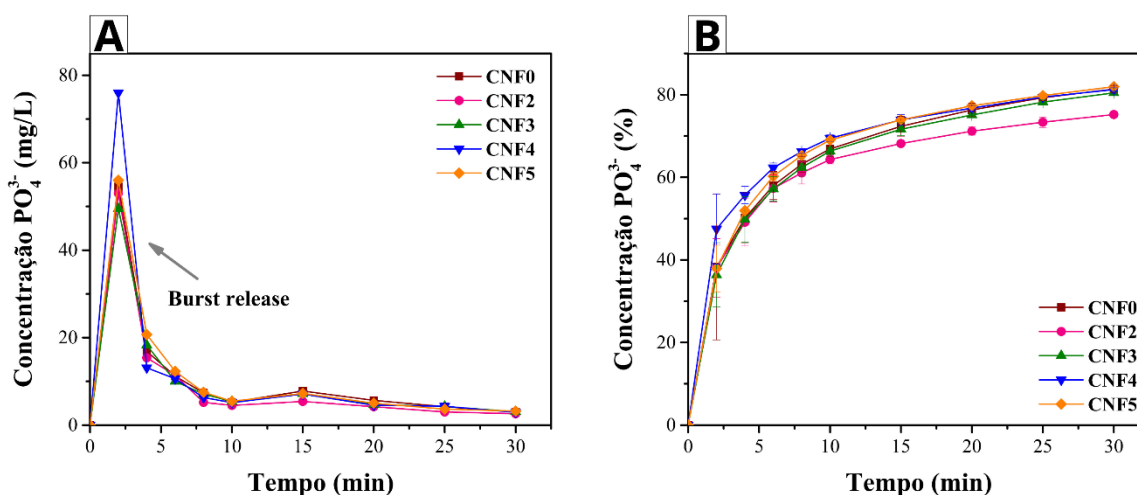
5.1.3 Resultados de liberação, intumescimento e biodegradação

5.1.3.1 Liberação do íon PO_4^{3-} em água

A Figura 27 mostra a liberação máxima de PO_4^{3-} de 81, 75, 80, 81 e 81 (mg L^{-1}) para os compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5 por 30 min, em que o material se dissolve totalmente no meio aquoso. Angelo et al. (2021) fizeram uma correlação do tempo de liberação em água com o tempo de liberação em solo, em que concluíram que uma hora em água equivale a 20 dias no solo. Fazendo tal comparação com o material desenvolvido neste trabalho, pode-se dizer que em solo a liberação total de PO_4^{3-} levaria 10 dias e isso se deve ao caráter hidrofílico dos materiais.

O fenômeno “burst release” é verificado logo no início (2 min) com valores de 38,3; 38.1; 36,4; 47,5 e 56 (mg L^{-1}) para compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. Vale ressaltar que o método gera uma liberação acelerada, pois o material é recolocado em um frasco contendo água a cada vez, o que favorece a rápida difusão dos íons nutrientes (ANGELO et al., 2021). Adicionalmente, a alta taxa de liberação do fertilizante em água pode estar relacionada à cristalização do sal na superfície do filme, conforme observado nas análises de MEV e DRX, tornando as estruturas mais disponíveis para solubilização e/ou dispersão em água. Além disso, não houve interferência do CNF na liberação do íon fosfato.

Figura 27 Liberação do íon PO_4^{3-} em água para cada tempo determinado (a) e cumulativo (b) dos compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5

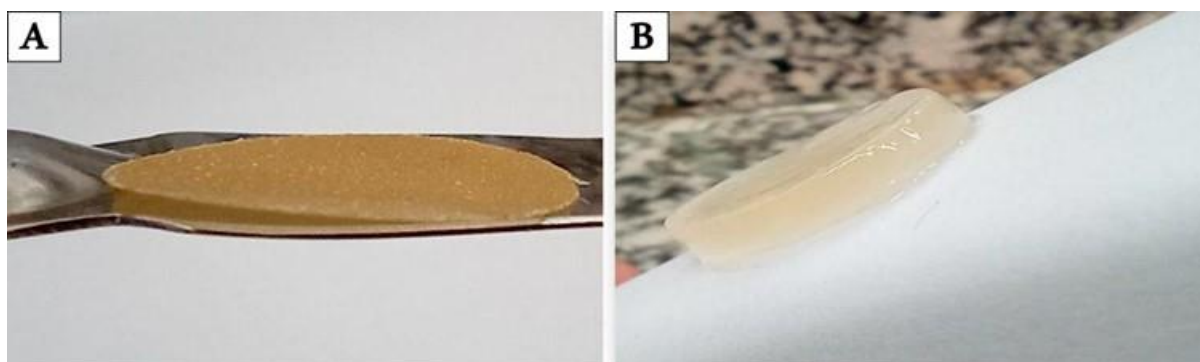


Fonte: A autora, 2023

5.1.3.2 Intumescimento

A Figura 28 mostra o perfil de hidratação dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5. O processo de intumescimento ocorre quando o líquido solvente penetra na matriz polimérica através de seus grupos hidrofílicos mais polares, seguido pelos grupos hidrofóbicos. Após o preenchimento destes grupos, a água adicional absorvida pelo material ocupa regiões do interstício da rede polimérica fazendo com que a rede seja progressivamente expandida exibindo propriedades elásticas em vez de plásticas preservando sua forma original. As cadeias da rede polimérica começam a desintegrar e dissolver à medida que a rede incha e mais água entre (HOFFMAN, 2012; FLORY e REHNER, 1943).

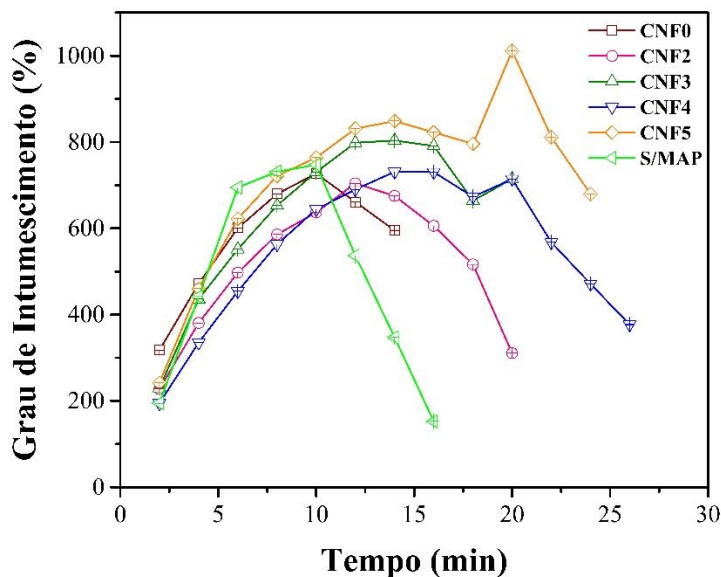
Figura 28 Compósito antes (A) e depois (B) do ensaio de intumescimento



Fonte: A autora, 2023

A Figura 29 mostra o comportamento dos compósitos quando imersos completamente em água. Apesar da característica hidrossolúvel, os materiais apresentaram alto grau de intumescimento (%). As concentrações mais altas de CNF influenciaram no tempo de desintegração, ou seja, 18-24 min. Segundo Lim et al. (2020), a não linearidade do grau de intumescimento para a quantidade de CNF pode ser explicada pelo aumento do grau de intumescimento com a redução da densidade da rede polimérica. No entanto, a CNF aumenta a capacidade de absorção de água por ser hidrofílica e atrai a molécula de água para a rede polimérica. Quando a matriz é preenchida com grande quantidade de CNF, ou seja, até a quantidade ideal em que todo o interstício é preenchido, o grau de intumescimento diminui devido ao aumento da densidade. Apesar de apresentar alto grau de intumescimento, a adição de CNF proporcionou ao material uma resistência mais excelente à solubilização em água. De acordo com os resultados, o CNF4 reduziu o grau de intumescimento devido ao aumento da densidade do material e ao maior tempo de resistência no ambiente de teste.

Figura 29 Grau de Intumescimento dos compósitos CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5

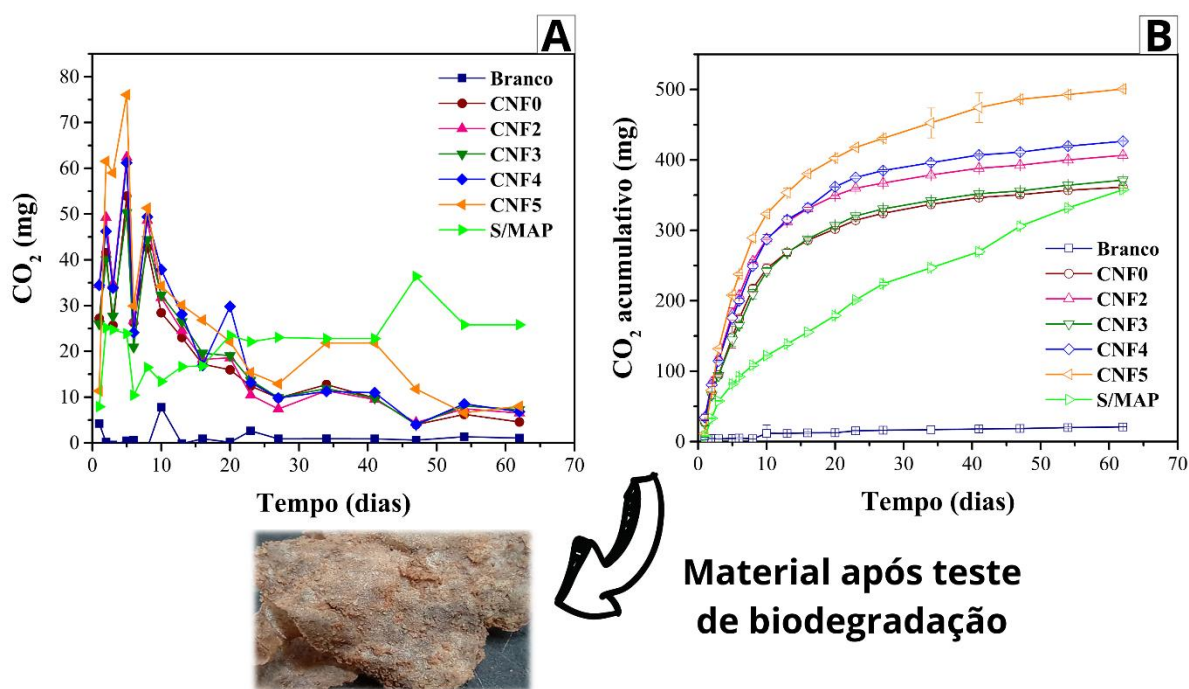


Fonte: A autora, 2023

5.1.3.3 Biodegradação dos compósitos em solo

A Figura 30 mostra a emissão diária de CO₂, onde é possível observar um comportamento semelhante entre as concentrações de CNF adicionadas aos materiais. Há um aumento na emissão de CO₂ nos primeiros 10 dias de experimento, e está relacionado com a característica hidrofílica, grau de inchamento e liberação em água dos compósitos onde observamos o fenômeno “burst release” no primeiro contato do material com a água, conforme mencionado anteriormente. Esses fatores influenciam as fases biótica e abiótica do solo, levando à fragmentação e mineralização dos polímeros e nutrientes ali presentes. Uma vez que o material entra em contato com a água do solo, ocorre a difusão de nutrientes e consequente crescimento de microrganismos e maior produção de CO₂ (ANGELO et al., 2021; HARADA et al., 2019).

Figura 30 Biodegradação diária (a) e cumulativa (b) dos compósitos S/MAP, CNF0, CNF2, CNF3, CNF4 e CNF5.

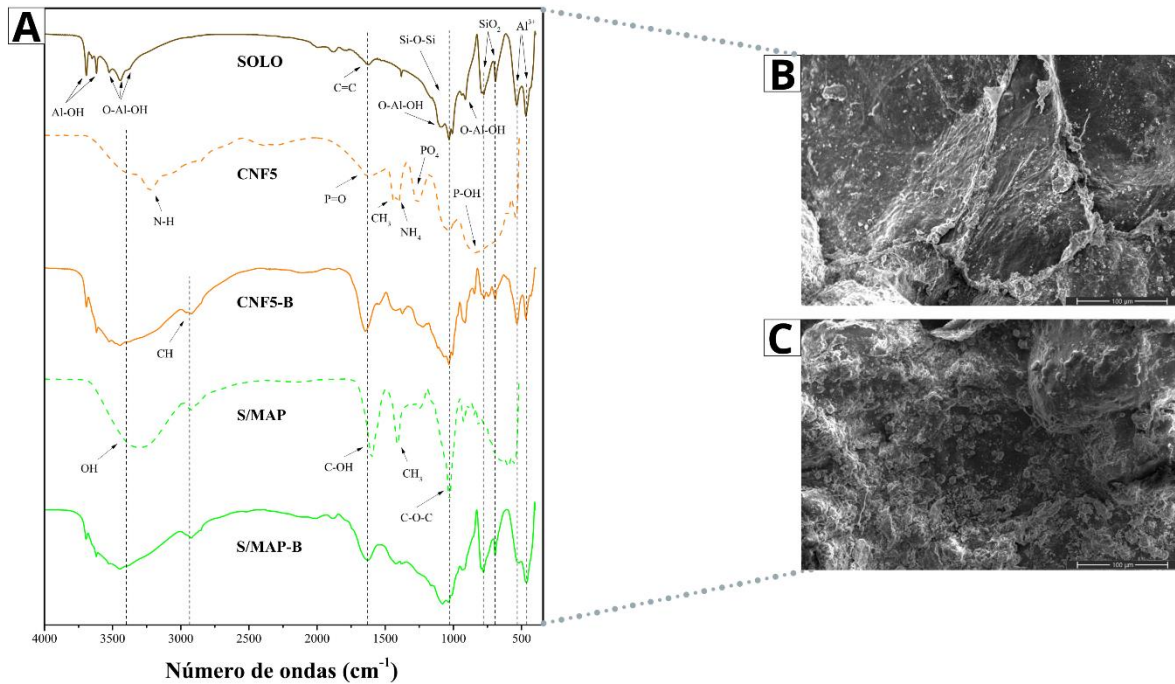


Fonte: A autora, 2023

A Figura 31 mostra a quantidade cumulativa de CO₂ gerado durante o experimento. O aumento na taxa de biodegradação é observado para o compósito CNF5 devido à adição de CNF proporcionando o aumento do inchamento. Segundo Chiaregato et al. (2021), um material amorfo é mais propenso a biodegradar do que um cristalino. Ainda no gráfico cumulativo, pode-se observar a influência do nutriente MAP no processo de biodegradação, onde a taxa de CO₂ para o composto sem nutrientes é menor, indicando preferência no processo. Além disso, a Figura 31a mostra os espectros de FTIR dos materiais após o processo de biodegradação, onde é possível observar o desaparecimento das bandas relacionadas ao fertilizante.

O conceito de biodegradação é representado pela ação de degradação do material orgânico através de microrganismos, fungos e bactérias, podendo ser degradado aerobicamente ou anaerobicamente (JOUTEY et al., 2013). A Figura 31b e a Figura 31c mostram o MEV dos materiais biodegradados. Observa-se a formação de hifas e esporos típicos da formação de colônias de fungos, corroborando com o citado acima, onde há influência do fertilizante no processo de biodegradação e melhoria da microbiota do solo através do crescimento microbiano.

Figura 31 FTIR (a) e MEV do compósito S/MAP (b) e CNF5 (c) após 60 dias do teste de biodegradação.



Fonte: A autora, 2023

5.2 ETAPA II

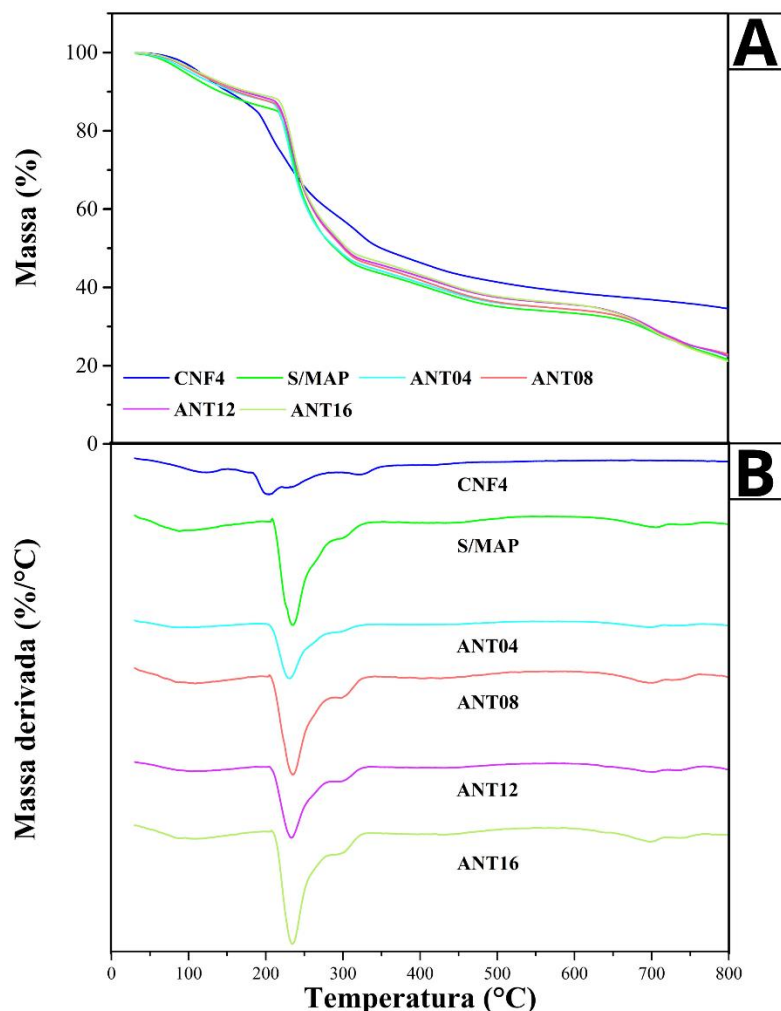
Nesta etapa avaliamos como a incorporação da formulação multi-nutrientes em diferentes condutividades elétricas ($0,4 \text{ dS m}^{-1}$; $0,8 \text{ dS m}^{-1}$; $1,2 \text{ dS m}^{-1}$ e $1,6 \text{ dS m}^{-1}$) influenciaram a eficiência do material em campo aplicado à cultura do antúrio, através do desenvolvimento das mudas avaliando os parâmetros biométricos. Paralelamente, avaliamos as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e biodegradabilidade para compreensão das propriedades.

5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 32 mostra as curvas TG e DTG dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16. A TG dos compósitos CNF4 e S/MAP já mencionadas na etapa I, apresentaram três estágios de degradação térmica (Figura 32a). Para a CNF4 e o compósito S/MAP, o estágio I ($30 - 187 \text{ }^\circ\text{C}$) refere-se à dessorção e evaporação da água de acordo com Balasubramanian et al. (2018), Velasquez et al. (2022) e Paşcalău et al. (2012). A segunda etapa ($188 - 360 \text{ }^\circ\text{C}$), foi onde ocorreu a degradação dos materiais, quebra de ligações glicosídicas, desidratação e descarbonilação, com perda de massa de $36,4 \%$ (LIU et al., 2016). O estágio III ($361 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) representa a degradação total dos materiais com massa residual de

20 %. A temperatura máxima de degradação mostrada no DTG (Figura 32b) para os compósitos CNF4 e S/MAP foi de 201 e 234 °C, respectivamente.

Figura 32 TGA (a) e DTG (b) dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16



Fonte: A autora, 2023

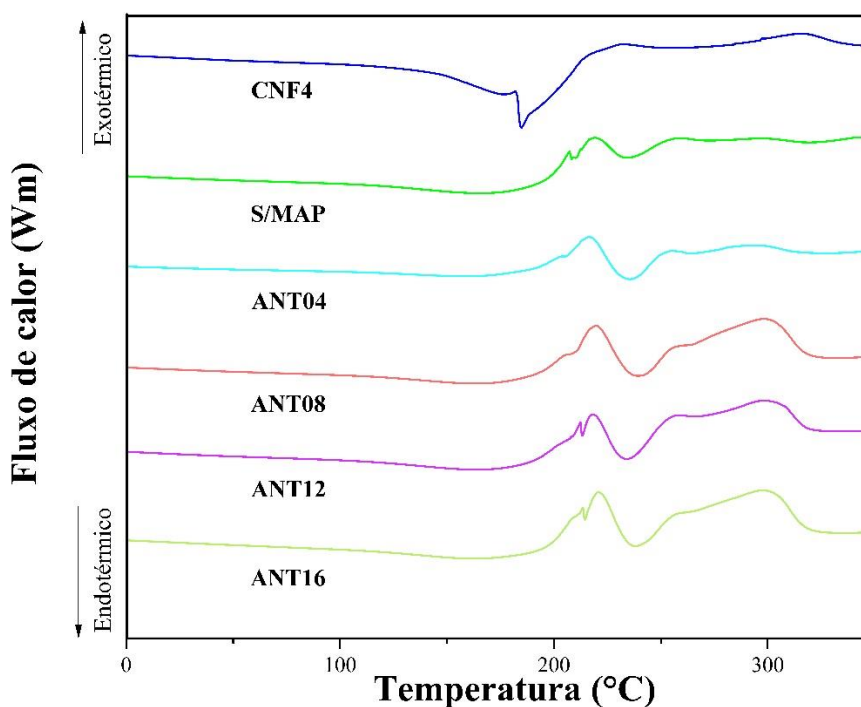
Os compósitos ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16 apresentaram, também, três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio foi de 30 a 200 °C devido a evaporação de água. O segundo estágio foi de 201 a 315 °C devido a degradação dos materiais e o terceiro estágio foi de 316 a 800 °C representando a total degradação dos compósitos com resíduo de 21,4 % (Figura 32a). A Figura 32b mostra a DTG dos compósitos, em que a temperatura máxima de degradação foi de 233 °C. Os compósitos apresentaram comportamentos muito semelhantes entre eles e, também, com relação ao compósito S/MAP. Tal comportamento pode ser

explicado devido à pequena quantidade de fertilizantes que foi adicionada aos compósitos. Já com relação ao CNF4, a adição de MAP foi de 20 % em massa com relação a massa seca dos polímeros, sendo uma quantidade muito maior aos demais fazendo com que ocorressem mudanças nas estruturas do material e identificadas pela técnica utilizada.

5.2.2 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A Figura 33 mostra a curva DSC usando a segunda varredura de aquecimento para os compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12, ANT16. O compósito CNF4, como mencionado anteriormente na etapa I, apresentou temperatura de degradação com três ombros de eventos endotérmicos (175, 184 e 260 °C) causados pela adição do fertilizante MAP. O compósito S/MAP mostra três ombros de eventos exotérmicos (207, 219 e 237 a 323 °C), em que o terceiro é mais alongado devido à adição da CNF.

Figura 33 DSC dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16



Fonte: A autora, 2023

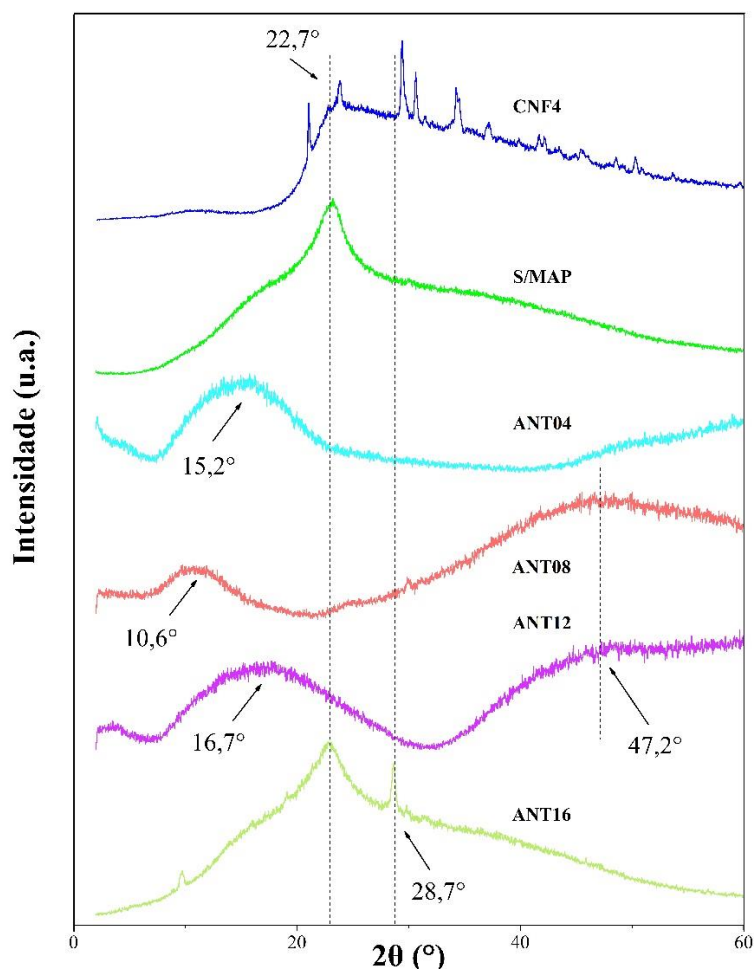
Os compósitos ANT04 e ANT08 apresentaram temperaturas de degradação com três ombros de eventos exotérmicos em 203, 215 e 238 a 316 °C, respectivamente. Já os compósitos ANT12 e ANT16 mostraram três ombros de eventos exotérmicos em 212, 220 mais acentuados em relação aos compósitos ANT04 e ANT08 e um ombro mais alongado em 239 a 318 °C.

Esta pequena diferença pode estar relacionada aos nutrientes adicionados. Apesar da pequena diferença entre as curvas dos compósitos ANT, todas apresentam comportamento muito semelhante com o S/MAP. Isso se deve a quantidade de fertilizantes adicionados aos materiais, sendo uma quantidade muito pequena não ocasionando mudanças na estrutura e temperatura de degradação assim como ocorrido na técnica TGA.

5.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 34 mostra os difratogramas dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16. De acordo com o que foi descrito anteriormente, o compósito CNF4 apresentou picos cristalográficos em $2\theta = 20,9^\circ$; $23,7^\circ$; $29,2^\circ$; $30,5^\circ$ e $34,3^\circ$ mais um halo amorfo devido à região amorfa dos polímeros. O compósito S/MAP apresentou um halo amorfo semelhante à blenda 40KC/60ALG e um pico cristalográfico em $22,7^\circ$, referente à adição de CNF. Todos os compósitos da formulação multi-nutriente mostraram difratogramas amorfos. Os compósitos ANT04, ANT08 e ANT12 apresentaram picos semelhantes em $15,2^\circ$, $10,6^\circ$ e $16,7^\circ$, respectivamente. O difratograma do compósito ANT16 difere-se dos demais e se parece com o compósito S/MAP, mostrando um pico cristalográfico em $28,7^\circ$ diferente do S/MAP. Esse pico pode estar relacionado com a presença de fertilizantes que contribuem para um material mais cristalino (IKEDA e NISHINARI, 2001).

Figura 34 DRX dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16



Fonte: A autora, 2023

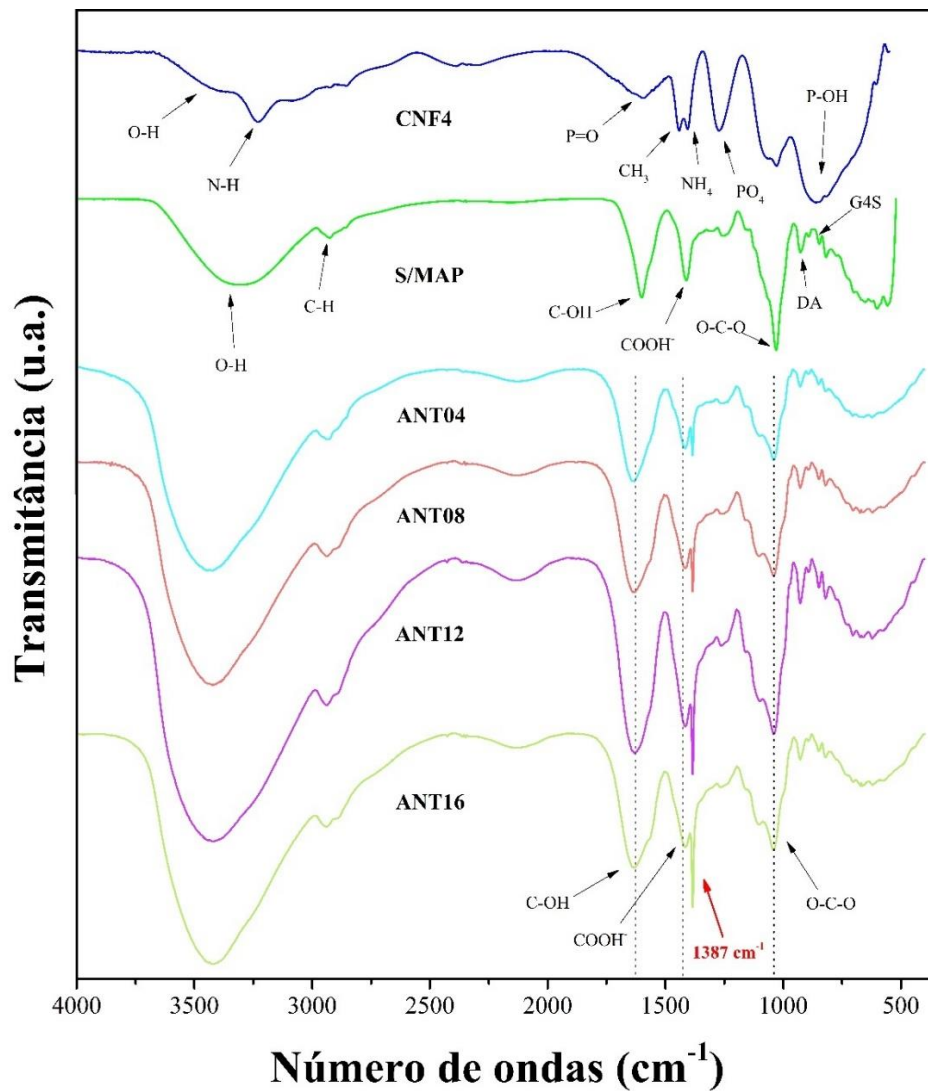
Diferentemente dos compósitos com MAP, a nova formulação com diferentes fertilizantes proporcionou filmes compósitos com características amorfas e diferentes das matrizes. Esse comportamento pode estar relacionado tanto com a quantidade pequena de fertilizantes adicionados quanto ao tempo de secagem. Como verificado anteriormente, o molde de ABS apresentou materiais mais cristalinos em comparação com outros moldes. Isso se deve às propriedades de condução térmica variáveis e tempos de secagem associados a cada substrato. A condução de calor difere para cada molde utilizado, e isso tem relação direta com a cristalinidade ou amorficidade dos materiais.

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 35 mostra as curvas FTIR para os compósitos CNF4, S/MAP como comparativos aos compósitos com novas formulações ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16. As principais bandas observadas no compósito CNF4 foram em 3230 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , o que pode

ser atribuído às vibrações de estiramento N-H relacionadas ao MAP (KHAN et al., 2021). Além disso, observamos bandas de P-O-H e PO₄ em 1078 cm⁻¹ e 868 cm⁻¹. Apresenta também sobreposição da banda atribuída ao P=O referente a MAP (KHAN et al., 2021; JEGATHEESAN et al., 2012). O compósito S/MAP apresentou bandas em 1601, 1410, 1243 e 1025 cm⁻¹ que são atribuídas a C-OH, COOH-, O-S-O e C-O-C derivados da mistura 40KC/60ALG e CNFp como mencionado anteriormente (ULRICH, FAEZ, 2022).

Figura 35 FTIR dos compósitos CNF4, S/MAP, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16



Fonte: A autora, 2023

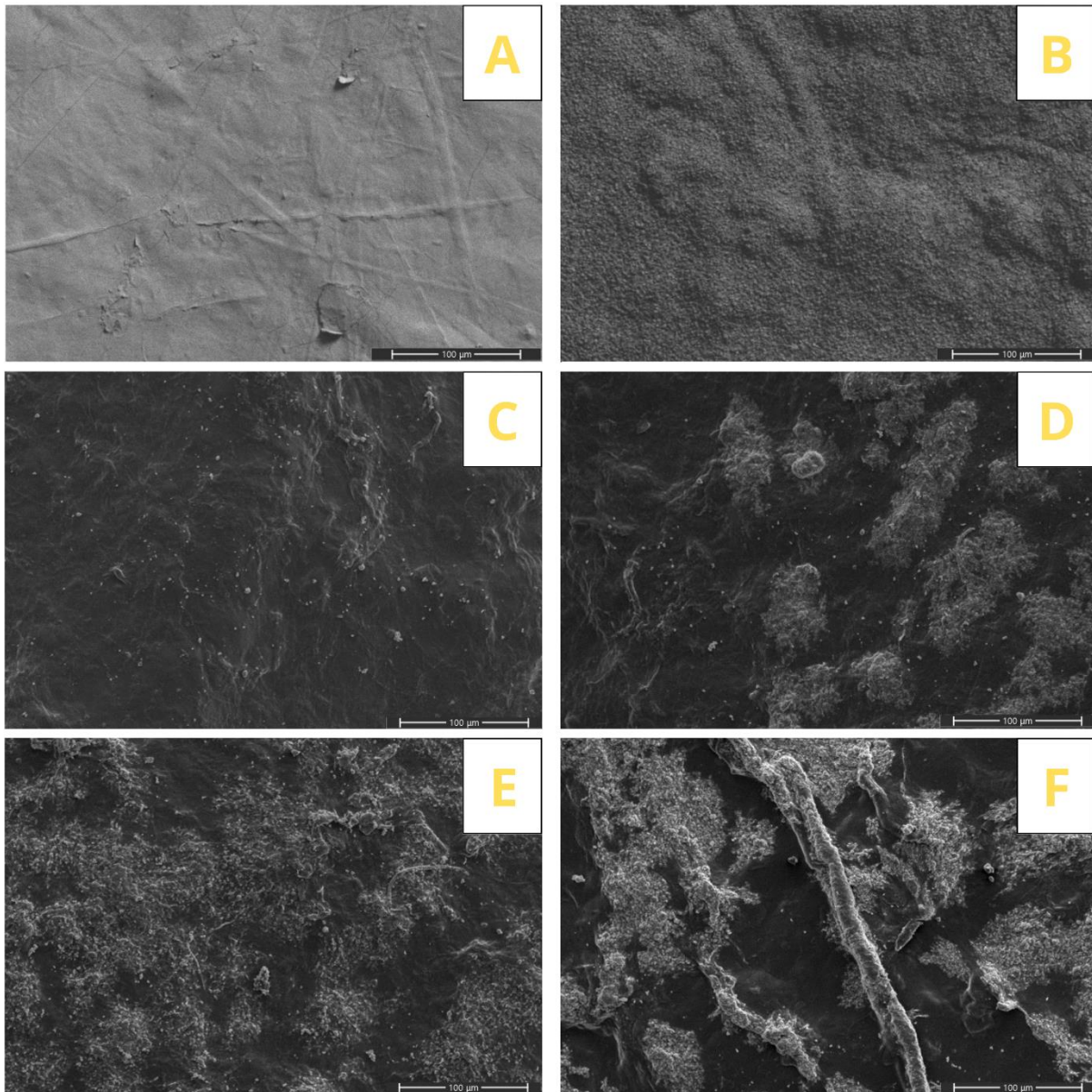
Os compósitos referentes à nova formulação ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16 apresentaram bandas muito semelhantes ao compósito S/MAP. As principais bandas identificadas foram em 3400-3200 cm⁻¹ referente às vibrações de deformação axial de grupos

hidroxila (OH) em ligações de hidrogênio e 2932-2928 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento de C-H (CHIROMITO et al., 2019). Além disso, foram observadas mudanças nas bandas de C-OH de 1601 cm^{-1} para 1628 cm^{-1} e das bandas de COOH⁻ (1410 cm^{-1} para 1420 cm^{-1}). Nota-se o aparecimento de uma banda em 1387 cm^{-1} que aumenta a intensidade com o aumento da concentração de fertilizantes. Essa banda pode estar relacionada com a interação dos sais de fertilizantes adicionados com a matriz polimérica, assim como a deformação da banda em 1034 cm^{-1} atribuída a ligações O-C-O também pode estar relacionada com a adição dos fertilizantes. Em geral, o comportamento semelhante dos compósitos da nova formulação com o compósito S/MAP pode ser devido a quantidade de fertilizantes que foram adicionados serem pequenas fazendo com que as interações entre fertilizante e matriz fossem pouco visualizadas.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 36 mostra as magnificações em 500x da superfície dos compósitos S/MAP, CNF4, ANT04, ANT08, ANT12 e ANT16. Estruturas esbranquiçadas e arredondadas são observadas na superfície dos compósitos. Essas estruturas são decorrentes da precipitação do fertilizante na superfície da matriz polimérica que aumenta com o aumento da concentração de fertilizante. Este comportamento também foi relatado por Pereira et al. (2020) que observaram a cristalização do sal de fertilizante na superfície do material durante o processo de secagem. Observa-se, também, irregularidades na superfície que são provenientes do molde utilizado que possui ranhuras em seu design. Algumas estruturas fibrosas são observadas e podem ser parte da celulose que foi incorporada ao material.

Figura 36 MEV da superfície em ampliações de 500x dos compósitos S/MAP(a), CNF4(b), ANT04 (c), ANT08 (d), ANT12 (e) e ANT16 (f) obtidos em substratos ABS.



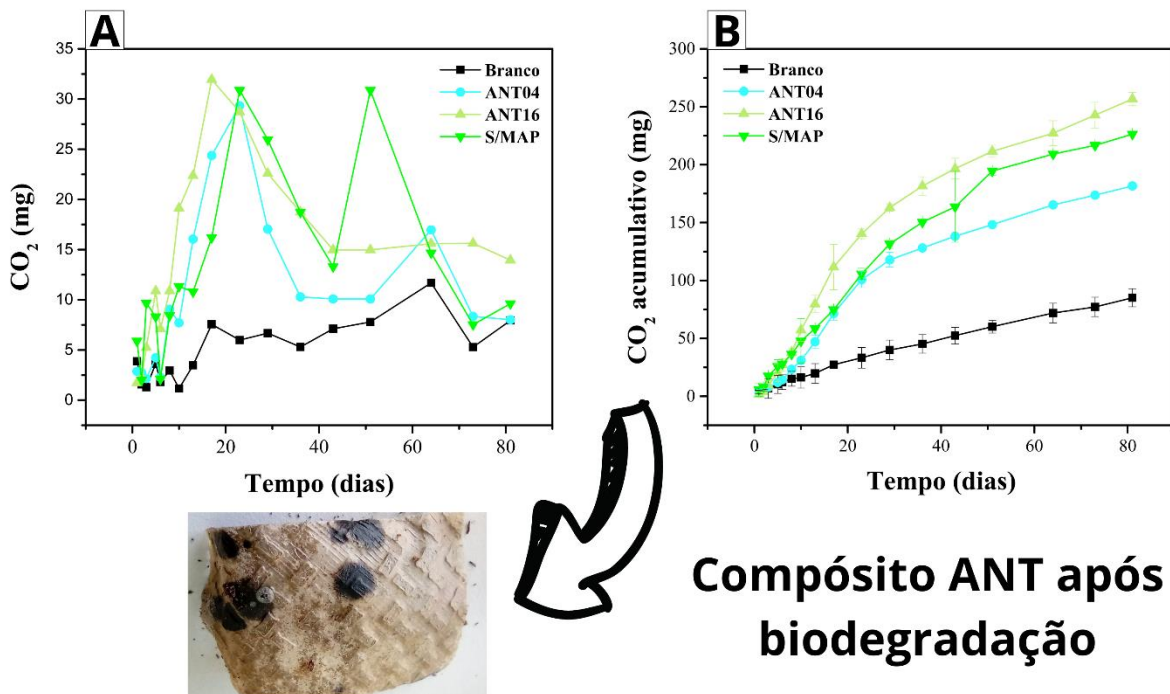
Fonte: A autora, 2023

5.2.6 Ensaio de biodegradação dos compósitos pelo método respirométrico de Bartha & Pramer

A Figura 37 mostra a emissão diária e cumulativa de CO₂ dos compósitos ANT04, ANT16 e S/MAP, onde é possível observar um comportamento semelhante entre as concentrações. Este comportamento pode estar relacionado com a quantidade de fertilizantes adicionados aos materiais e a pequena diferença de concentração entre eles. Há um pico e aumento na emissão de CO₂ aproximadamente em 20 dias de experimento, e pode estar relacionado com a característica hidrofílica, grau de intumescimento e liberação dos

fertilizantes presentes nos compósitos, proporcionando o aumento da microbiota e consumo dos fertilizantes na superfície do material. Esses fatores influenciam as fases biótica e abiótica do solo, levando à fragmentação e mineralização dos polímeros e nutrientes ali presentes. Uma vez que o material entra em contato com a água do solo, ocorre a difusão de nutrientes e, conseqüentemente, crescimento de microrganismos e maior produção de CO₂ (ANGELO et al., 2021; HARADA et al., 2019). Outro ponto importante a se discutir é o alto e crescente índice de CO₂ liberado pelo branco/controle, isso se deve a turfa de sphagno ser de origem vegetal e, portanto, ser passível de biodegradação.

Figura 37 Biodegradação diária (a) e cumulativa (b) dos compósitos ANT04, ANT16 e S/MAP.



Fonte: A autora, 2023

A quantidade de água utilizada foi o principal fator no processo de biodegradação, apesar de não simular o cenário real, pois em campo utilizaram-se muito mais água. Os materiais após 90 dias foram retirados do sistema Bartha secos e inteiros, porém com a presença de manchas pretas que representam a presença de fungos. Portanto, associa-se a biodegradação com o processo de intumescimento e liberação devido ao relaxamento da cadeia ocasionado pela entrada de água nas estruturas internas proporcionando a entrada dos microrganismos e conseqüente degradação do material (ANGELO et al., 2021). Apesar do teste realizado nos

respirômetros não representarem o cenário real em campo, análises sensoriais (visuais) mostram que os materiais sofrem degradação através da ação da água, como mostra a Figura 38. Observa-se que entre 30 e 60 dias após o plantio das mudas o material desaparece quase por completo.

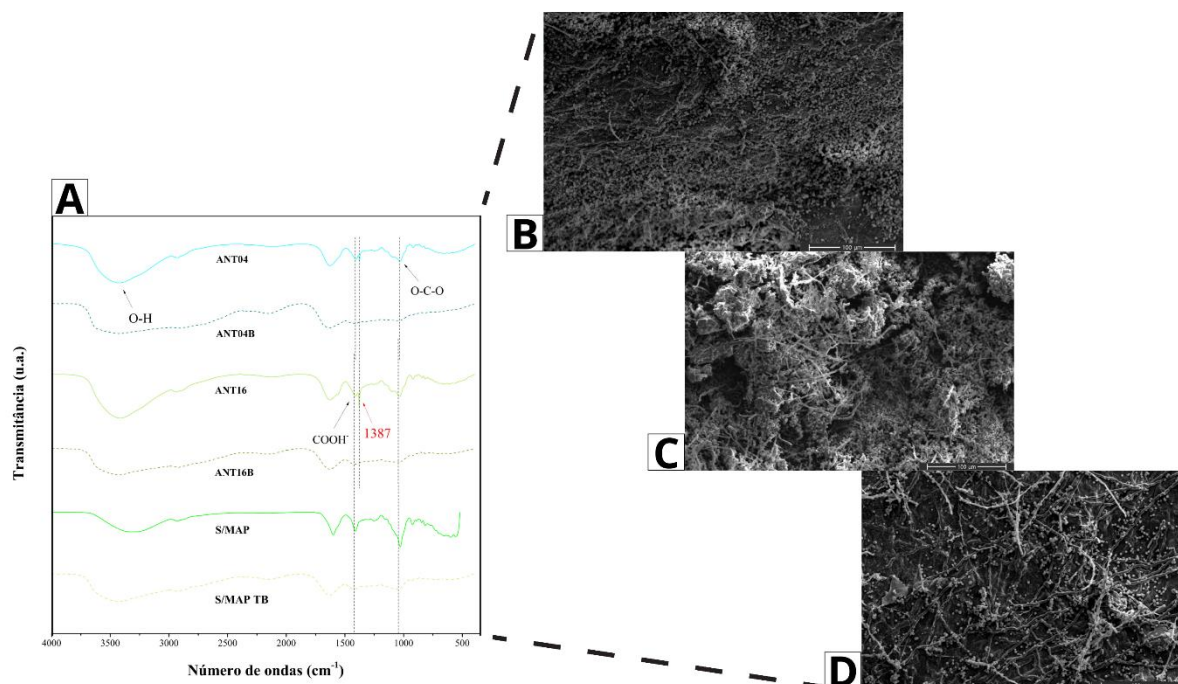
Figura 38 Análise visual da degradação do compósito em campo



Fonte: A autora, 2023

A Figura 39 mostra o gráfico FTIR juntamente com o MEV dos compósitos biodegradados, em que é possível observar o desaparecimento das bandas em 1387 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} relacionadas ao fertilizante como notamos também na etapa I deste trabalho. No MEV observa-se a presença de hifas e esporos proveniente do crescimento de colônias de fungos na superfície do material. Nota-se um aumento das hifas e esporos nos compósitos com maior concentração de fertilizantes, ressaltando a importância dos fertilizantes como fonte de nutrientes para o crescimento microbiano e multiplicação de colônias no processo de biodegradação.

Figura 39 FTIR (a) e MEV do compósito ANT04 (b), ANT16 (c) e S/MAP (d) após 90 dias do teste de biodegradação.



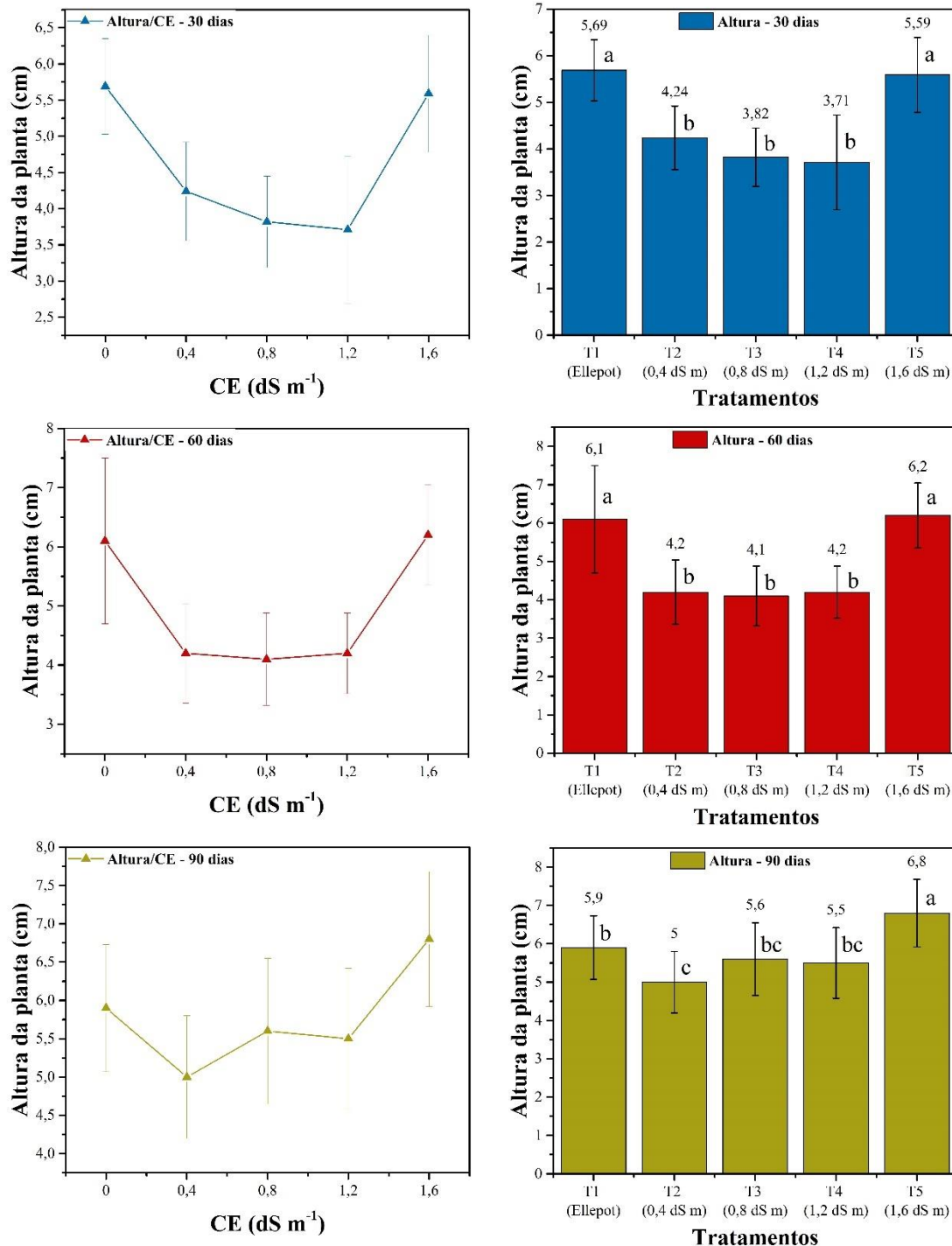
Fonte: A autora, 2023

5.2.7 Análise biométrica dos antúrios em campo

5.2.7.1 Altura da planta

A análise da altura das plantas em campo é apresentada na Figura 40, onde é possível observar os diferentes tratamentos em 30, 60 e 90 dias de experimento. A ANOVA foi utilizada para estimar a diferença entre os tratamentos. Nos primeiros 30 dias de experimento e com 60 dias, os tratamentos T2, T3 e T4 não diferiram estatisticamente entre si. Com 90 dias de experimento o tratamento T2 apresentou média inferior aos demais e os tratamentos T3 e T4 não diferiram entre si e nem do tratamento T1. Além disso, os tratamentos T5 e T1 diferiram dos demais em 30 e 60 dias de experimento e apresentaram médias iguais ao nível de significância de 5%. Aos 90 dias de experimento, o tratamento T5 se sobressaiu apresentando média acima dos demais tratamentos de acordo com o teste de Tukey utilizado.

Figura 40 Altura da planta de antúrio em função da condutividade elétrica. Altura da planta em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade



Fonte: A autora, 2023

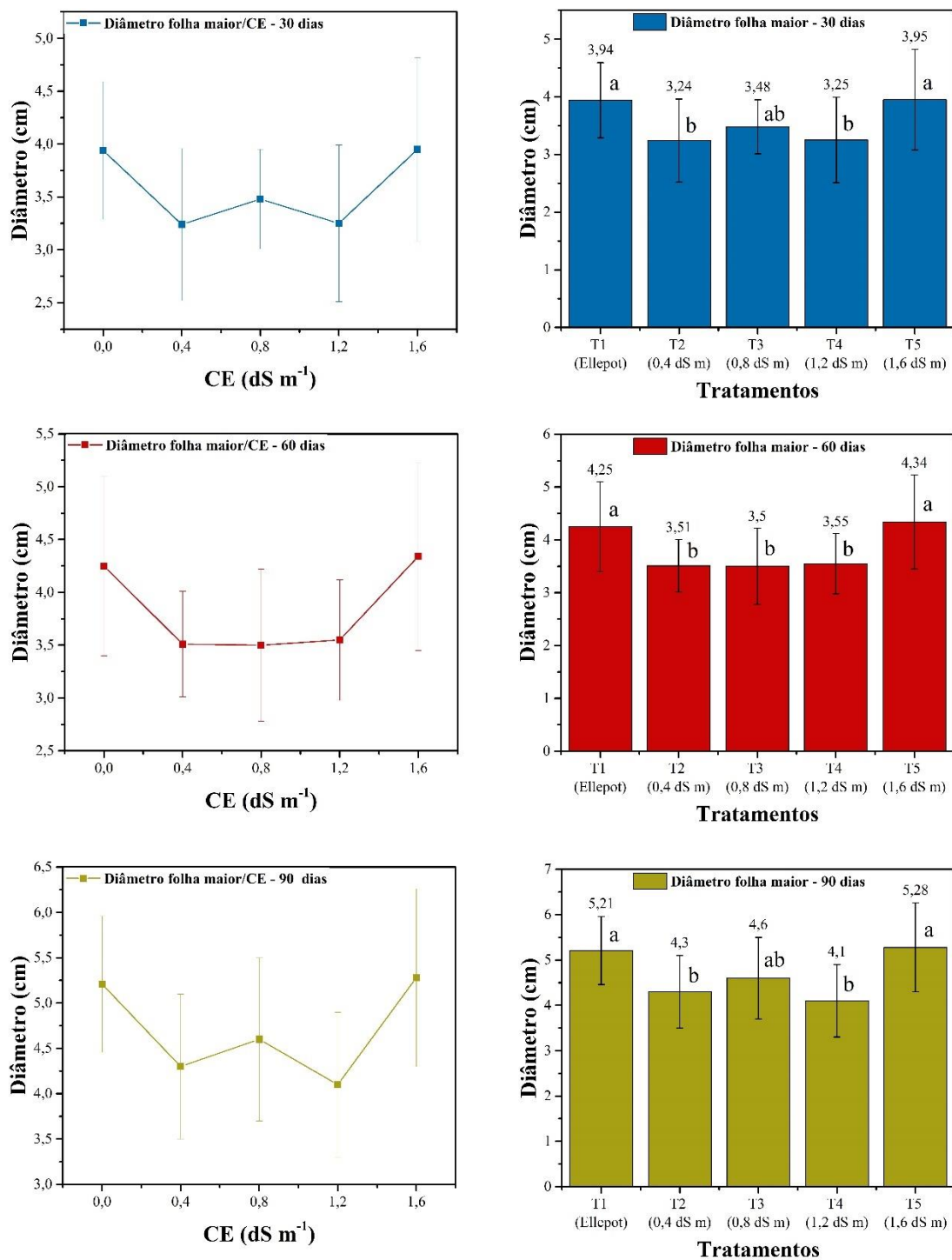
Os compósitos com menor concentração não forneceram resultados satisfatórios comparados ao tratamento controle convencional, porém a maior concentração influenciou em uma resposta semelhante ao convencional. Aparentemente, os parâmetros de altura da planta não possuem correlação com a concentração de fertilizantes aditados aos materiais. Porém, algumas hipóteses são levantadas como forma de explicação dos resultados obtidos como, por exemplo, a lixiviação do material, fator este que não foi controlado. Para entender melhor o processo ocorrido sugere-se que uma análise química do substrato e tecido vegetal sejam realizados, portanto, através das análises sensoriais os resultados do tratamento T4 foram satisfatórios.

De acordo com Souto et al. (2016) e Horie et al. (2012), a alta concentração de sais pode induzir ao estresse osmótico comprometendo a absorção de água pela planta e, este fator está relacionado com a redução do crescimento. Além disso, a quantidade elevada de água aplicada aos materiais pode ter levado a liberação mais rápida dos fertilizantes prejudicando o crescimento das plantas. Outro fator importante observado foi que em 90 dias de experimento não ocorreu nenhuma morte, sugerindo que o material proporciona uma economia para o agricultor referente a perdas por mortalidade causada por danos à raiz da planta ou falta de nutrientes.

5.2.7.2 Diâmetro folha maior

A Figura 41 mostra a análise do diâmetro da folha maior em 30, 60 e 90 dias de experimento. A ANOVA foi utilizada para estimar a diferença das médias entre os tratamentos aplicados. Em 30 dias de experimento e 90 dias, os resultados apresentados nos gráficos foram muito semelhantes, em que o T2 não diferiu estatisticamente do T4. No entanto, o tratamento T5 e T1 mostraram-se iguais ao nível de significância de 5 % do teste de Tukey e diferiram estatisticamente dos demais. Já o tratamento T3 não apresentou diferença significativa dos outros tratamentos. Em 60 dias as médias do T2, T3 e T4 apresentaram-se iguais ao nível de significância de 5 % e diferentes do T5 e T1. Assim como foi observado nas análises de altura da planta, o diâmetro da folha maior não possui correlação com a concentração de fertilizantes aditados aos materiais. Além disso, esta é uma análise importante com relação à avaliação do desenvolvimento do antúrio. De acordo com Fagundes et al. (2014) e Lima et al. (2022), esta é uma das variáveis que pode demonstrar a eficiência fotossintética que favorece o estágio vegetativo inicial.

Figura 41 Diâmetro folha maior de antúrio em função da condutividade elétrica. Diâmetro folha maior em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade

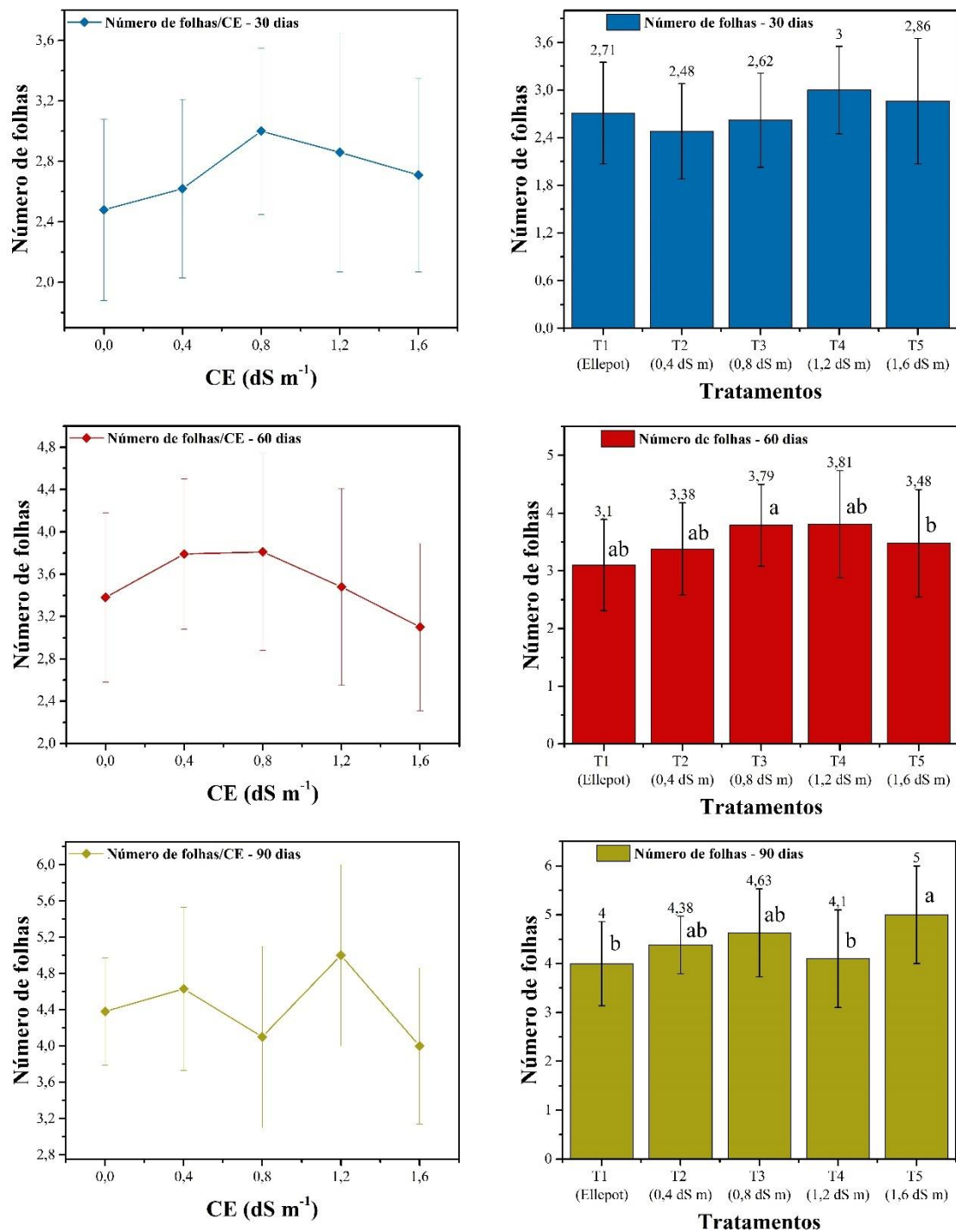


Fonte: A autora, 2023

5.2.7.3 Número de folhas

O gráfico representado pela Figura 42 mostra a quantidade de folhas das mudas de antúrio no período de 30, 60 e 90 dias após plantio nos materiais desenvolvidos na etapa I. A ANOVA foi realizada com a finalidade de avaliar a diferença entre as médias e em 30 dias do experimento não houve diferença significativa ao nível de significância de 5 %. Em 60 dias de experimento o T3 apresentou média superior aos demais tratamentos, além disso diferiu estatisticamente dos do T5. O T2, T4 e T1 não diferiram estatisticamente entre si, mas diferem dos demais. Em 90 dias, o T5 se sobressai, diferindo dos demais tratamentos. Observa-se uma tendência a diminuir o número de folhas com o aumento da concentração de fertilizantes adicionados aos recipientes de cultivo. Alguns trabalhos na literatura como Paula et al. (2011) e Lima et al. (2022), relatam que doses maiores de fertilizantes podem afetar a produtividade das culturas e teores elevados de Na e K reduzem a produção.

Figura 42 Número de folhas de antúrio em função da condutividade elétrica. Número de folhas em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade

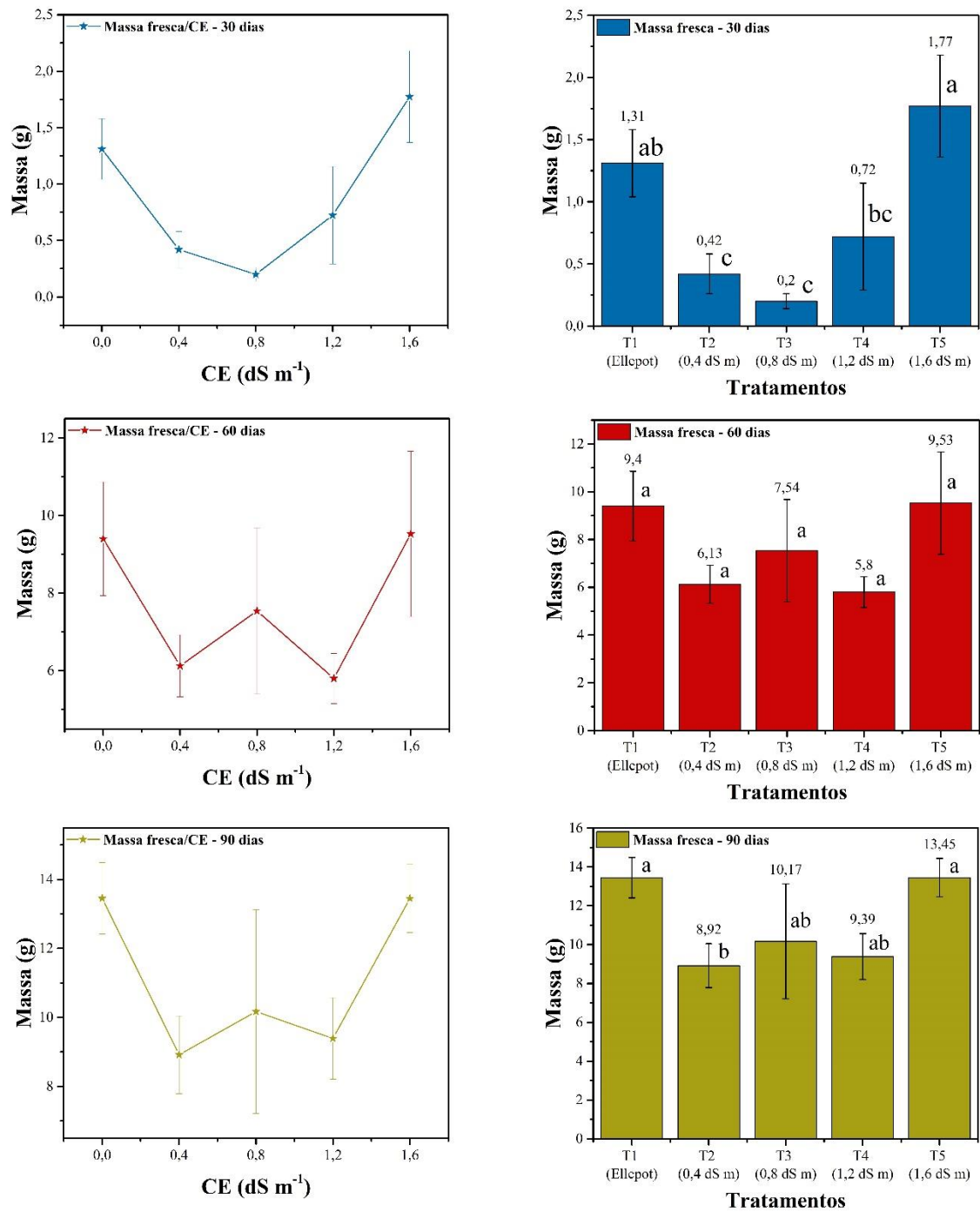


Fonte: A autora, 2023

5.2.7.4 Massa fresca e seca

A análise da massa fresca é apresentada na Figura 43, onde é possível observar os diferentes tratamentos em 30, 60 e 90 dias de experimento. Nos primeiros 30 dias, os tratamentos T2, T3 não diferiram estatisticamente entre si e do T4. O T5 difere dos demais tratamentos e o T1 não difere do T5 e do T4. Em 60 dias as médias do T1, T2, T3, T4 e T5 apresentaram-se iguais ao nível de significância de 5 %. Com 90 dias de experimento o tratamento T2 apresentou média inferior aos demais e os tratamentos T3 e T4 não diferiram entre si. Além disso, os tratamentos T5 e T1 diferiram dos demais e apresentaram médias iguais ao nível de significância de 5 %. Observa-se um aumento significativo da massa fresca ao decorrer dos 90 dias de experimento, em que o T5 apresenta um salto de massa de 1,77 g (30 dias) para 13,45 g (90 dias). Uma tendência a aumentar a massa fresca com o aumento da concentração de fertilizantes aditados aos recipientes é observada em 30 dias de experimento. Porém, em 60 e 90 dias os parâmetros de massa fresca não possuem correlação com a concentração de fertilizantes aditados aos materiais.

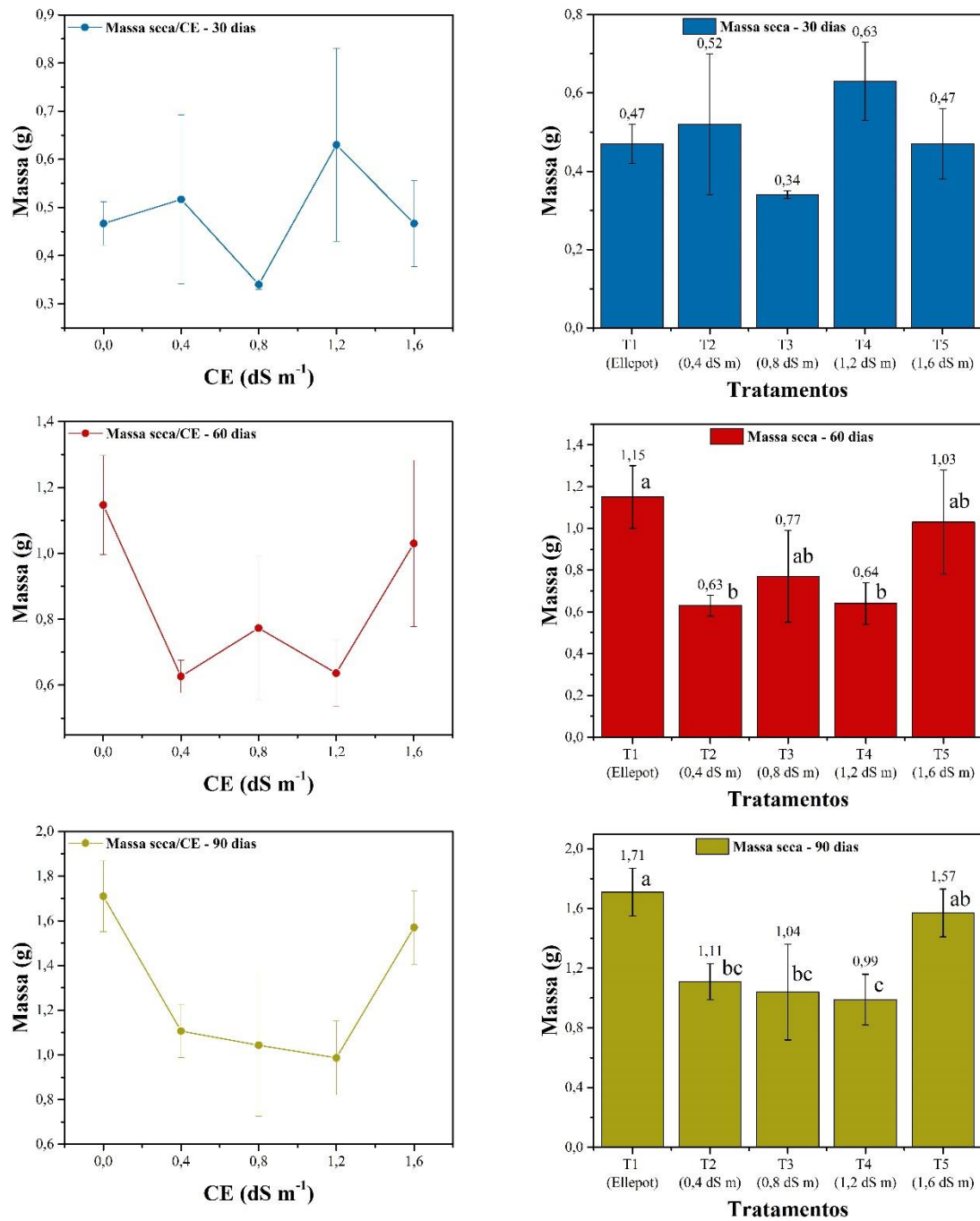
Figura 43 Massa fresca de antúrio em função da condutividade elétrica. Massa fresca em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade



Fonte: A autora, 2023

O gráfico representado pela Figura 44 mostra a massa seca das mudas de antúrio no período de 30, 60 e 90 dias após plantio nos materiais desenvolvidos na etapa I. A ANOVA foi realizada com a finalidade de avaliar a diferença entre as médias e em 30 dias do experimento não houve diferença significativa ao nível de significância de 5 %. Em 60 dias de experimento o T1 apresentou média superior aos demais tratamentos. Os tratamentos T5 e T3 não diferiram estatisticamente entre si nem do tratamento T2 e T4, em que estes apresentaram médias inferiores ao T1. Em 90 dias, o T1 se sobressai, não apresentando diferença significativa do T5 e diferindo dos demais tratamentos. A massa seca dos tratamentos T5 e T1 permaneceram próximas durante todo o experimento. No entanto, assim como observado para a massa fresca, os parâmetros de massa seca não apresentaram correlação com a concentração de fertilizantes. Portanto, de acordo com os dados não conclusivos obtidos em campo, sugere-se análises futuras como, por exemplo, controle de lixiviação através de drenos e análises química do tecido vegetal e substrato. Além disso, outra hipótese levantada é a quantidade de fertilizantes adicionada aos materiais serem muito baixas não interferindo no desenvolvimento das mudas e, portanto, comparando-se ao controle em que não possui fertilizantes.

Figura 44 Massa seca de antúrio em função da condutividade elétrica. Massa seca em função dos tratamentos e as respectivas letras representando as diferenças significativas das médias pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade



Fonte: A autora, 2023

6 CONCLUSÃO

Os compósitos apresentaram resultados satisfatórios para uso como recipiente de cultivo para mudas de antúrio. A CNF e os fertilizantes agregaram positivamente às propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e propriedades mecânicas, melhorando a dispersão do fertilizante nos compósitos bem como aumentando a resistência tornando-os opção para suportar uma planta como um recipiente de propagação vegetal. Além disso, o alto potencial biodegradável é um fator positivo, pois o material se degradará e não poluirá o meio ambiente, como ocorre atualmente com os polímeros não biodegradáveis. Portanto, pode ser aplicado na cultura do antúrio e na agricultura reduzindo perdas e custos com fertilizantes e contribuindo para um meio ambiente saudável.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O material desenvolvido na forma de filme representa uma solução promissora para a nutrição de plantas, pois contém uma variedade de fertilizantes que fornecem múltiplos nutrientes essenciais para o crescimento saudável das culturas. No entanto, os resultados químicos e físicos indicaram que a maioria das concentrações de fertilizantes adicionadas não afetou significativamente a estrutura do material, exceto no caso da adição de MAP, que teve um efeito distinto devido à sua maior concentração. A incorporação de celulose nanofibrilada (CNF) melhorou a dispersão dos fertilizantes no material, otimizando sua eficácia na nutrição das plantas. Comparado a materiais encontrados na literatura, observou-se uma melhoria significativa na resistência mecânica do material, tornando-o adequado para suportar substratos, plantas e raízes durante o plantio. Um ponto forte deste material é sua adaptabilidade a uma variedade de culturas de curto prazo, permitindo a personalização dos fertilizantes de acordo com as necessidades de cada cultura. Além disso, o material demonstrou alta taxa de degradação e biodegradação na presença de água, o que é essencial para sua aplicação na agricultura. Entretanto, em ensaios com adição abundante de água, os fertilizantes foram liberados rapidamente devido ao alto grau de intumescimento do material, sugerindo a necessidade de um controle mais preciso da quantidade de água. Uma área de melhoria identificada é o aumento das concentrações de fertilizantes no material, a fim de garantir um fornecimento mais eficaz de nutrientes às plantas. É importante destacar que não houve mortalidade durante o experimento, e em alguns casos, o desempenho do material desenvolvido se equiparou ou até superou o do Ellepot[®], indicando uma notável aplicabilidade prática. Para aprimorar ainda mais o material, é recomendável aumentar sua resistência à água, controlar a lixiviação de nutrientes por meio de drenagem, monitorar cuidadosamente a quantidade de

água, explorar o uso de uma cola mais resistente e avaliar a eficiência da absorção de nutrientes pelas plantas. Em resumo, esta pesquisa oferece uma contribuição para o desenvolvimento de materiais inovadores com potencial para melhorar a agricultura, otimizando o fornecimento de nutrientes às plantas e promovendo práticas agrícolas mais sustentáveis. As descobertas aqui apresentadas abrem caminho para futuras pesquisas e aplicações práticas na agricultura moderna.

8 REFERÊNCIA

ABDEL-KADER, A.; AMMAR, A.A.; SALEH, S.I. Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600° C. *Thermochimica Acta*, v. 176, p. 293-304, 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80285-q](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(91)80285-q)

ANGELO, L.M.; FRANÇA, D.; FAEZ, R. Biodegradation and viability of chitosan-based microencapsulated fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 257, p. 1-9, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117635>

Associação Brasileira da Indústria do Plástico – ABIPLAST. *Preview 2021: As Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil*. São Paulo: Abiplast, 2021. 4p.

ASWATHAPPA, S.; SARANRAJ, A.; SATHIYADHAS, S.J.D.; SHOWRILU, K.; AMALAPUSHPAM, M.B.D.S. Phase stability analysis of shocked ammonium dihydrogen phosphate by X-ray and Raman scattering studies. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 236, p. 1-10, 2020. <http://dx.doi.org/10.1515/zkri-2020-0072>

BABAREMU, K.; OLADIJO, O.P.; AKINLABI, E. Biopolymers: a suitable replacement for plastics in product packaging. *Advanced Industrial And Engineering Polymer Research*, p. 1-8, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.01.001>

BALASUBRAMANIAN, R.; KIM, S.S.; LEE, J. Novel synergistic transparent k-Carrageenan/Xanthan gum/Gellan gum hydrogel film: mechanical, thermal and water barrier properties. *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 118, p. 561-568, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.110>

BATISTA, T.; CANSADO, I.P.P.; TITA, B.; ILHÉU, A.; METROGOS, L.; MOURÃO, P.A.M.; NABAIS, J.M.V.; CASTANHEIRO, J.E.; BORGES, C.; MATOS, G. Dealing with Plastic Waste from Agriculture Activity. *Agronomy*, v. 12, n. 1, p. 1-12, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/agronomy12010134>

BHUTIYA, P.L.; MISRA, N.; RASHEED, M.A.; HASAN, S.Z. Silver Nanoparticles Deposited Algal Nanofibrous Cellulose Sheet for Antibacterial Activity. *Bionanoscience*, v. 10, p. 23-33, 2019. <http://dx.doi.org/10.1007/s12668-019-00690-4>

BOTARO, V.R.; RODRIGUES, J.S. (org.). *HIDROGÉIS DERIVADOS DE POLÍMEROS NATURAIS: desenvolvimento e aplicações*. São Carlos: Edufscar, 2021. 235 p.

BOTELHO, F.B.S.; RODRIGUES, C.S.; BRUZI, A.T. Ornamental plant breeding. *Ornamental Horticulture, Campinas*, v. 21, n. 1, p. 09-16, 2015.

CAILLOL, S. Special Issue “Natural Polymers and Biopolymers II”. *Molecules*, v. 26, n. 1, p. 1-3, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26010112>

CASTILLO-DÍAZ, F.J.; BELMONTE-UREÑA, L.J.; CAMACHO-FERRE, F.; TELLO-MARQUINA, J.C. The Management of Agriculture Plastic Waste in the Framework of Circular Economy. Case of the Almeria Greenhouse (Spain). *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, v. 18, n. 22, p. 1-19, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph182212042>

CHEN, J.; LÜ, S.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; LI, X.; NING, P.; LIU, M. Environmentally friendly fertilizers: a review of materials used and their effects on the environment. *Science Of The Total Environment*, v. 613-614, p. 829-839, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>

CHEN, M.; SCHIEVANO, A.; BOSCO, S.; MONTERO-CASTAÑO, A.; TAMBURINI, G.; PÉREZ-SOBA, M.; MAKOWSKI, D. Evidence map of the benefits of enhanced-efficiency fertilisers for the environment, nutrient use efficiency, soil fertility, and crop production. *Environmental Research Letters*, v. 18, n. 4, p. 1-13, 2023. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/acb833>

CHIAREGATO, C.G.; FRANÇA, D.; MESSA, L.L.; PEREIRA, T.S.; FAEZ, R. A review of advances over 20 years on polysaccharide-based polymers applied as enhanced efficiency fertilizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 279, p. 1-22, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119014>

CHIAREGATO, C.G.; SOUZA, C.F.; FAEZ, R. The fertilizer release into water and soil as the biodegradation process in the sustainable material enhancing the fertilizer efficiency. *Environmental Technology & Innovation*, v. 22, p. 1-13, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2021.101417>

CHIROMITO, E.M.S.; TROVATTI, E.; CARVALHO, A.J.F. Water-based processing of fiberboard of acrylic resin composites reinforced with cellulose wood pulp and cellulose nanofibrils. *Journal of Renewable Materials*, v. 7, p. 403-413, 2019. <http://dx.doi.org/10.32604/jrm.2019.01846>

CHUNG, D.D.L. Materials for thermal conduction. *Applied Thermal Engineering*, v. 21, p. 1593-1605, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-4311\(01\)00042-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-4311(01)00042-4)

DIMKPA, C.O.; FUGICE, J.; SINGH, U.; LEWIS, T.D. Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. *Science of The Total Environment*, v. 731, p. 1-13, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139113>

ELLEPOT. Grow Smarter. Um sistema integrado de plantio. Disponível em: <https://www.ellepot.com/pt>. Acesso em: 09 ago. 2022.

EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. Formação do solo Tropical. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/solos-tropicais/formacao-do-solo-tropical>. Acesso em: 18 jul. 2022.

EZATI, P.; RIAHI, Z.; RHIM, J.W. Carrageenan-based functional films integrated with copper-doped titanium nanotubes for active food-packaging applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, n. 28, p. 9300-9307, 2021. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01957>

FAGUNDES, E.A.A.; SILVA, T.J.A.; BONFIM-SILVA, E.M.. Desenvolvimento inicial de variedades de cana-de-açúcar em Latossolo submetidas a níveis de compactação do solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 2, p. 188-193, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662014000200009>

FLORY, P.J.; REHNER, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks ii. swelling. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, p. 521-526, 1943. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723792>

FOCHESATO, M.L.; SOUZA, P.V.D.; SCHÄFER, G.; MACIEL, H.S. Alterações das características químicas de três substratos comerciais na produção de mudas cítricas. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 4, p. 1040-1046, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-70542008000400002>

FRANÇA, D.; BARROS, J.R.S.; FAEZ, R. Spray-dried cellulose nanofibrils microparticles as a vehicle for enhanced efficiency fertilizers. *Cellulose*, v. 28, n. 3, p. 1571-1585, 2021. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-020-03609-5>

GABELLINI, S.; SCARAMUZZI, S. Evolving Consumption Trends, Marketing Strategies, and Governance Settings in Ornamental Horticulture: a grey literature review. *Horticulturae*, v. 8, n. 3, p. 1-28, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/horticulturae8030234>

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. *Food Hydrocolloids*, v. 63, p. 414-420, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.023>

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 6, p. 1514-1520, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.009>

GRANDE, R.; TROVATTI, E.; PIMENTA, M.T.B.; CARVALHO, A.J.F. Microfibrillated Cellulose from Sugarcane Bagasse as a Biorefinery Product for Ethanol Production. *Journal Of Renewable Materials*, v. 6, p. 195-202, 2018. <http://dx.doi.org/10.7569/jrm.2018.634109>

HALIMATUL, M.J.; SAPUAN, S.M.; JAWAID, M.; ISHAK, M.R.; ILYAS, R.A. Effect of sago starch and plasticizer content on the properties of thermoplastic films: mechanical testing and cyclic soaking-drying. *Polimery*, v. 64, p. 422-431, 2019. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.6.5>

HARADA, J.; SOUZA, A.G.; MACEDO, J.R.N.; ROSA, D.S. Soil culture: influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 273, p. 33-36, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.109>

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. *Biomacromolecules*, v. 17, n. 6, p. 2160-2167, 2016. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378>

HOFFMAN, A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 18-23, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>

HORIE, T.; KARAHARA, I.; KATSUHARA, M. Salinity tolerance mechanisms in glycophytes: an overview with the central focus on rice plants. *Rice*, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2012. <http://dx.doi.org/10.1186/1939-8433-5-11>

HSISSOU, R.; SEGHIRI, R.; BENZEKRI, Z.; HILALI, M.; RAFIK, M.; ELHARFI, A. Polymer composite materials: a comprehensive review. *Composite Structures*, v. 262, p. 1-15, 2021.

HUANG, H-L.; TSAI, I-L.; LIN, C.; HANG, Y-H.; HO, Y-C.; TSAI, M-L.; MI, F-L. Intelligent films of marine polysaccharides and purple cauliflower extract for food packaging and spoilage monitoring. *Carbohydrate Polymers*, v. 299, p. 1-13, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120133>

IBRAHIM, S.F.B.; AZAM, N.A.N.M.; AMIN, K.A.M. Sodium alginate film: the effect of crosslinker on physical and mechanical properties. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 509, p. 1-6, 2019. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/509/1/012063>

IKEDA, S.; NISHINARI, K. "Weak Gel"-type rheological properties of aqueous dispersions of nonaggregated κ -carrageenan helices. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, v. 49, n. 9, p. 4436-4441, 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/jf0103065>

ILYAS, R.A.; SAPUAN, S.M.; ISHAK, M.R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p. 1038-1051, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.045>

ILYAS, R.A.; SAPUAN, S.M.; ISHAK, M.R.; ZAINUDIN, E. Sugar palm nanofibrillated cellulose (*Arenga pinnata* (Wurmb.) Merr): effect of cycles on their yield, physic-chemical, morphological and thermal behavior. *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 123, p. 379-388, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.124>

IZYDORCZYK, M.; CUI, S.W.; WANG, Q. Polysaccharide Gums: Structures, Functional Properties, and Applications. In: CUI, S. W. (Edited) *Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. cap. 6.

JEGATHEESAN, A.; MURUGAN, J.; NEELAGANTAPRASAD, B.; RAJARAJAN, G. FTIR, XRD, SEM, TGA investigations of Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP) single crystal. *International Journal Of Computer Applications*, v. 53, n. 4, p. 15-18, 2012. <http://dx.doi.org/10.5120/8408-2040>

JIFFY, The Original -. This Works, Too! Disponível em: <http://www.jiffypot.com/en/products/jiffypot.html>. Acesso em: 09 ago. 2022.

JOUTEY, N.T., BAHAFID, W., SAYEL, H., EL GHACHTOULI, N. Biodegradation: involved microorganisms and genetically engineered microorganisms. *Biodegradation-life of science*, v. 1, p. 289-320, 2013

KHALIL, H.P.S.A.; TYE, Y.Y.; SAURABH, C.K.; LEH, C.P.; LAI, T.K.; CHONG, E.W.N.; FAZITA, M.R. N.; HAFIIDZ, J.M.; BANERJEE, A.; SYAKIR, M.I. Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: a review on cellulose as a reinforcement material. *Express Polymer Letters*, v. 11, n. 4, p. 244-265, 2017. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.26>

KHAN, A.; SAXENA, K.K. A review on enhancement of mechanical properties of fiber reinforcement polymer composite under different loading rates. *Materials Today: Proceedings*, v. 56, p. 2316-2322, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.009>

KHAN, A.Z.; KHAN, Z.S.; PATLE, S.; REWATKAR, K.G.; ZODAPE, S. FTIR spectral analysis of glycine doped ammonium dihydrogen phosphate (ADP) crystal. *Journal Of Physics: Conference Series*, v. 1913, p. 1-5, 2021. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1913/1/012028>

KLEIN, M.; POVERENOV, E. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, v. 100, n. 6, p. 2337-2347, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.10274>

KOPITTKE, P.M.; MENZIES, N.W.; WANG, P.; MCKENNA, B.A.; LOMBI, E. Soil and the intensification of agriculture for global food security. *Environment International*, v. 132, p. 1-8, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.105078>

KWAK, H.; HWANG, D.W.; HWANG, Y.K.; CHANG, J-S. Recovery of alkyl lactate from ammonium lactate by an advanced precipitation process. *Separation And Purification Technology*, v. 93, p. 25-32, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.025>

LAL, R. Farming systems to return land for nature: it's all about soil health and re-carbonization of the terrestrial biosphere. *Farming System*, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.farsys.2023.100002>

LEE, K.Y.; MOONEY, D.J.. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress In Polymer Science*, v. 37, n. 1, p. 106-126, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>

LEE, Y.; ZHANG, H.; YU, H-Y.; TAM, K.C. Electroconductive cellulose nanocrystals — Synthesis, properties and applications: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 289, p. 1-18, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119419>

LI, H.; WANG, T.; HU, Y.; WU, J.; MEEREN, P.D. Designing delivery systems for functional ingredients by protein/polysaccharide interactions. *Trends In Food Science & Technology*, v. 119, p. 272-287, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2021.12.007>

LIM, B.R.; AMAZLAN, S.N.; GHAZALI, S.; RAHIM, S.A.; JAMARI, S. Effect of nano-fibril cellulose (nfc) filler towards the swelling and diffusion behavior of superabsorbent polymer composite. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 991, p. 1-8, 2020. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/991/1/012114>

LIMA, I.M.B.; CAMPOS, A.S.; CARVALHO, A.C.P.P.. The in vitro multiplication of anthurium cv. Eidibel. *Revista Agro@Mambiente On-Line*, v. 14, p. 1-12, 2020. <http://dx.doi.org/10.18227/1982-8470ragro.v14i0.6344>

LIMA, A.F.N.; SILVA, F.M.; QUEIROZ, K.R.S.; NEVES, A.C.A.; MOURA, C.B.A.; SANTOS, R.M.M.C.; MOURA, I.D.A.; NETTO, G.B. Avaliação do desenvolvimento inicial da cana de açúcar (*saccharum spp.*) Tratada com soro de leite bovino em relação ao fertilizante industrializado / Evaluation of the beginning development of sugarcane (*saccharum spp.*)

Treated with bovine milk whey in relation to industrialized fertilizer. *Brazilian Applied Science Review*, v. 6, n. 2, p. 768-778, 2022. <http://dx.doi.org/10.34115/basrv6n2-023>

LIU, S.; LI, L. Effect of functionalized graphene oxide on gelation and scaling law of alginate in aqueous solution. *European Polymer Journal*, v. 95, p. 462-473, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.035>

LIU, Y.; ZHAO, X.-R.; PENG, Y.-L.; WANG, D.; YANG, L.; PENG, H.; ZHU, P.; WANG, D.-Y. Effect of reactive time on flame retardancy and thermal degradation behavior of bio-based zinc alginate film. *Polymer Degradation And Stability*, v. 127, p. 20-31, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.024>

LOMARTIRE, S.; GONÇALVES, A.M.M. Novel Technologies for Seaweed Polysaccharides Extraction and Their Use in Food with Therapeutically Applications—A Review. *Foods*, v. 11, n. 17, p. 1-19, 2022. <http://dx.doi.org/10.3390/foods11172654>

LUCIA, C.; PAZIENZA, P. Market-based tools for a plastic waste reduction policy in agriculture: a case study in the south of Italy. *Journal Of Environmental Management*, v. 250, p. 1-8, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109468>

MAKSHAKOVA, O.N.; BOGDANOVA, L.R.; FAIZULLIN, D.A.; ERMAKOVA, E.A.; ZUEV, Y.F.; SEDOV, I.A. Interaction-induced structural transformation of lysozyme and kappa-carrageenan in binary complexes. *Carbohydrate Polymers*, v. 252, p. 1-9, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117181>

MUHAMMAD, H.; CHONG, E.W.N.; JAFARZADEH, S.; PARIDAH, M.T.; GOPAKUMAR, D.; TAJARUDIN, H.A.; THOMAS, S.; KHALIL, H.P.S.A. Enhancement in the Physico-Mechanical Functions of Seaweed Biopolymer Film via Embedding Fillers for Plasticulture Application—A Comparison with Conventional Biodegradable Mulch Film. *Polymers*, v. 11, n. 2, p. 1-19, 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11020210>

MUSYOKA, M.W.; ADAMTEY, N.; MURIUKI, A.W.; CADISCH, G. Effect of organic and conventional farming systems on nitrogen use efficiency of potato, maize and vegetables in the Central highlands of Kenya. *European Journal Of Agronomy*, v. 86, p. 24-36, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eja.2017.02.005>

NECAS, J.; BARTOSIKOVA, L. Carrageenan: a review. *Veterinární Medicína*, v. 58, n. 4, p. 187-205, 2013. <http://dx.doi.org/10.17221/6758-vetmed>

NOMURA, E.S.; LIMA, J.D.; RODRIGUES, D.S.; GARCIA, V.A.; FUZITANI, E.J.; SILVA, S.H.M-G. Crescimento e produção de antúrio cultivado sob diferentes malhas de sombreamento. *Ciência Rural*, v. 39, n. 5, p. 1394-1400, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782009000500014>

NUNES, A.P.P.; SANTOS, C.F.; GUELFY, D. Interfaces between biodegradable organic matrices coating and MAP fertilizer for improve use efficiency. *Science Of The Total Environment*, v. 804, p. 1-15, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149896>

PACHECO, D.; COTAS, J.; ROCHA, C.P.; ARAÚJO, G.S.; FIGUEIRINHA, A.; GONÇALVES, A.M.M.; BAHCEVANDZIEV, K.; PEREIRA, L. Seaweeds' carbohydrate

polymers as plant growth promoters. *Carbohydrate Polymer Technologies And Applications*, v. 2, p. 1-13, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100097>

PARDO, A.; ROMERO, J.; ORTIZ, E. High-temperature behaviour of ammonium dihydrogen phosphate. *Journal Of Physics: Conference Series*, v. 935, p. 1-5, 2017. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012050>

PAȘCALĂU, V.; POPESCU, V.; POPESCU, G.L.; DUDESCU, M.C.; BORODI, G.; DINESCU, A.; PERHAIŃA, I.; PAUL, M. The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. *Journal Of Alloys And Compounds*, v. 536, p. 418-423, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.026>

PAULA, L.; ROLIM, M.M.; BEZERRA NETO, E.; SOARES, T.M.; PEDROSA, E.M.R.; SILVA, Ê.F.F. Crescimento e nutrição mineral de milho forrageiro em cultivo hidropônico com soro de leite bovino. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 15, n. 9, p. 931-939, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662011000900009>

PAWAR, S.N.; EDGAR, K.J. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, v. 33, n. 11, p. 3279-3305, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>

PEREIRA, T.S.; FRANÇA, D.; SOUZA, C.F.; FAEZ, R. Chitosan-Sugarcane Bagasse Microspheres as Fertilizer Delivery: on/off water availability system. *Journal Of Polymers And The Environment*, v. 28, n. 11, p. 2977-2987, 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-020-01827-3>.

PÉREZ-GARCÍA, F.; KLEIN, V.J.; BRITO, L.F.; BRAUTASET, T. From Brown Seaweed to a Sustainable Microbial Feedstock for the Production of Riboflavin. *Frontiers In Bioengineering And Biotechnology*, v. 10, p. 1-15, 2022. <http://dx.doi.org/10.3389/fbioe.2022.863690>

POLMAN, E.M.N.; GRUTER, G.-J.M.; PARSONS, J.R.; TIETEMA, A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: a review. *Science Of The Total Environment*, v. 753, p. 1-13, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953>

PRASAD, C.V.; SWAMY, B.Y.; SUDHAKAR, H.; SOBHARANI, T.; SUDHAKAR, K.; SUBHA, M.C.S.; RAO, K.C. Preparation and characterization of 4A zeolite-filled mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropyl alcohol. *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 121, p. 1521-1529, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33688>

PRASETYO, D.J.; APRIYANA, W.; JATMIKO, T.H.; HERNAWAN; HAYATI, S.N.; ROSYIDA, V.T.; PRANOTO, Y.; POELOENGASIH, C.D. Physicochemical properties of sugar palm starch film: effect of concentration and plasticizer type. *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 223, p. 1-9, 2017. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/223/1/012049>

PRIME, R.B.; BAIR, H.E.; VYAZOVKIN, S.; GALLAGHER, P.K.; RIGA, A. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA). In: MENCZEL, J.D.; PRIME, R.B. (ed.).

Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Nova Jersey, Eua: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 1-704.

ROMAL, J.R.A.; ONG, S.K. Marine polysaccharide-based hydrogels for critical materials selective removal and recovery: a review. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 482, p. 1-24, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215054>

SAMARASEKARA, A.M.P.B.; KAHAVITA, K.D.H.N.; AMARASINGHE, D.A.; KARUNANAYAKE, L. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose (nfc) reinforced polymer composite. *Moratuwa Engineering Research Conference (Mercon)*, p. 449-454, 2018. <http://dx.doi.org/10.1109/mercon.2018.8421934>

SAMYN, P.; BARHOUM, A.; ÖHLUND, T.; DUFRESNE, A. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. *Journal Of Materials Science*, v. 53, n. 1, p. 146-184, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-017-1525-4>

SILVA, P.H.M.; POGGIANI, F.; LIBARDI, P.L.; GONÇALVES, A.N. Fertilizer management of eucalypt plantations on sandy soil in Brazil: initial growth and nutrient cycling. *Forest Ecology And Management*, v. 301, p. 67-78, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2012.10.033>

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010. <http://dx.doi.org/10.3390/polym2040728>

SOUSA, R.M.; FURTADO, M.B.; ARAÚJO, D.R.; OLIVEIRA, C.M.B.; CASTRO, R.S. EFICIÊNCIA NO USO DOS NUTRIENTES EM SOLOS TROPICAIS PROPENSOS À COESÃO: alternativas de manejo. *Acta Tecnológica*, v. 12, n. 2, p. 61-72, 2018. <http://dx.doi.org/10.35818/acta.v12i2.624>

SOUTO, A.G.L.; CAVALCANTE, L.F.; LIMA NETO, A.J.; MESQUITA, F.O.; SANTOS, J.B. Biometrics in noni plants under irrigation with saline water and the leaching of salts from the soil. *Revista Ciência Agronômica*, v. 47, n. 2, p. 316-324, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/1806-6690.20160037>

SUNDARRAJAN, P.; ESWARAN, P.; MARIMUTHU, A.; SUBHADRA, L.B.; KANNAIYAN, P. One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles. *Bulletin Of The Korean Chemical Society*, v. 33, n. 10, p. 3218-3224, 2012. <http://dx.doi.org/10.5012/BKCS.2012.33.10.3218>

TANG, Q.; HUANG, G. Improving method, properties and application of polysaccharide as emulsifier. *Food Chemistry*, v. 376, p. 1-8, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131937>

THAKUR, S.; SHARMA, B.; VERMA, A.; CHAUDHARY, J.; TAMULEVICIUS, S.; THAKUR, V.K. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal Of Cleaner Production*, v. 198, p. 143-159, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.259>

THAKUR, V.K.; SINGHA, A.S.; THAKUR, M.K.. Natural Cellulosic Polymers as Potential Reinforcement in Composites: physicochemical and mechanical studies. *Advances In Polymer Technology*, v. 32, n. 1, p. 427-435, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/adv.21290>

TIMILSENA, Y.P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, v. 95, n. 6, p. 1131-1142, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6812>

TOMBOLATO, A.F.C. Cultivo comercial de plantas ornamentais. Instituto Agronômico, 2004.

TORRES, M.D.; KRAAN, S.; DOMÍNGUEZ, H. Seaweed biorefinery. *Reviews In Environmental Science And Bio/Technology*, v. 18, n. 2, p. 335-388, 2019. <http://dx.doi.org/10.1007/s11157-019-09496-y>

ULRICH, G.D.; FAEZ, R. Thermal, Mechanical and Physical Properties of Composite Films Developed from Seaweed Polysaccharides/Cellulose Nanofibers. *Journal Of Polymers And The Environment*, p. 1-13, 2022. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-022-02459-5>

UTOMO, J.; ASAKUMA, Y.; MAYNARD, N.; MAEDA, K.; FUKUI, K.; TADÉ, M.O. Semi-batch reactive crystallisation of mono-ammonium phosphate: an experimental study. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 3, p. 594-600, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.055>

VELÁSQUEZ, P.; MONTENEGRO, G.; VALENZUELA, L.M.; GIORDANO, A.; CABRERA-BARJAS, G.; MARTIN-BELLOSO, O. K-carrageenan edible films for beef: honey and bee pollen phenolic compounds improve their antioxidant capacity. *Food Hydrocolloids*, v. 124, p. 1-12, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107250>

VENKATESAN, J.; LOWE, B.; ANIL, S.; MANIVASAGAN, P.; KHERAIF, A.A.A.; KANG, K-H.; KIM, S-K. Seaweed polysaccharides and their potential biomedical applications. *Starch - Stärke*, v. 67, n. 5-6, p. 381-390, 2015. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201400127>

WEI, Q.; XIA, Q.; WANG, Y.; CHEN, W.; LIU, C.; ZENG, R.; XIE, L.; YI, M.; GUO, H. Profiling of Volatile Compounds and Associated Gene Expression in Two Anthurium Cultivars and Their F1 Hybrid Progenies. *Molecules*, v. 26, n. 10, p. 1-14, 2021. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26102902>

WYPIJ, M.; TRZCIŃSKA-WENCEL, J.; GOLIŃSKA, P.; AVILA-QUEZADA, G.D.; INGLE, A.P.; RAI, M. The strategic applications of natural polymer nanocomposites in food packaging and agriculture: chances, challenges, and consumers' perception. *Frontiers In Chemistry*, v. 10, p. 1-18, 2023. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2022.1106230>

YI, T.; ZHAO, H.; MO, Q.; PAN, D.; LIU, Y.; HUANG, L.; XU, H.; HU, B.; SONG, H. From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. *Materials*, v. 13, n. 22, p. 1-32, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13225062>

ZHANG, F.; WANG, Q.; HONG, J.; CHEN, W.; QI, C.; YE, L. Life cycle assessment of diammonium- and monoammonium-phosphate fertilizer production in China. *Journal Of Cleaner Production*, v. 141, p. 1087-1094, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.107>

ZHANG, H.; GUO, J.; WANG, Y.; SHANG, L.; CHAI, R.; ZHAO, Y. Natural Polymer-Derived Bioscaffolds for Peripheral Nerve Regeneration. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 41, p. 1-21, 2022. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202203829>

ZHANG, Z.; CHEN, Z.; SHANG, L.; ZHAO, Y. Structural Color Materials from Natural Polymers. *Advanced Materials Technologies*, v. 6, n. 11, p. 1-19, 2021. <http://dx.doi.org/10.1002/admt.202100296>

ZIA, K.M.; TABASUM, S.; NASIF, M.; SULTAN, N.; ASLAM, N.; NOREEN, A.; ZUBER, M. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. *International Journal Of Biological Macromolecules*, v. 96, p. 282-301, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095>