

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCar

CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – CCA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E

AMBIENTE - PPGAA

Maria Carolina Salomé Duarte

Filmes de celulose incorporados com macro (K, Ca e Mg) e

micronutrientes (Fe, Cu e Mn) como recipiente para

propagação vegetal

ARARAS

2024

MARIA CAROLINA SALOMÉ DUARTE

**Filmes de celulose incorporados com macro (K, Ca e Mg) e
micronutrientes (Fe, Cu e Mn) como recipiente para
propagação vegetal**

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

Orientador: Prof^a. Dr^a. Roselena Faez

Coorientador (a): Prof. Dr. Claudinei F. Souza

ARARAS

2024

Duarte, Maria Carolina Salomé

Filmes de celulose incorporados com macro (K, Ca e Mg) e micronutrientes (Fe, Cu e Mn) como recipiente para propagação vegetal / Maria Carolina Salomé Duarte -- 2024.
113f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Araras, Araras
Orientador (a): Roselena Faez
Banca Examinadora: Adriana Campos Pastre, Renato Nallin Montagnolli
Bibliografia

1. Fosforilação da celulose. 2. Filmes de celulose incorporados com macro e micronutrientes. I. Duarte, Maria Carolina Salomé. 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



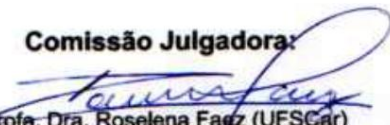
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

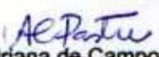
Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

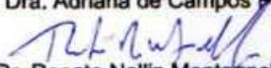
Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Carolina Salomé Duarte dos Santos, realizada em 29/08/2024.

Comissão Julgadora:


Profa. Dra. Roselena Faiz (UFSCar)


Profa. Dra. Adriana de Campos Pastre (CTC)


Prof. Dr. Renato Nallin Montagnolli (UFSCar)

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

MARIA CAROLINA SALOMÉ DUARTE

**Filmes de celulose incorporados com macro (K, Ca e Mg) e
micronutrientes (Fe, Cu e Mn) como recipiente para
propagação vegetal**

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

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por sempre me guiar com seu imenso amor.

Agradeço a nossa Senhora Aparecida que me deu forças para não desistir nos momentos mais difíceis que enfrentei durante essa trajetória.

Agradeço a minha querida mãe Carolina Salomé que mesmo sem entender o motivo de eu voltar a estudar sempre esteve pronta a me ajudar, socorrer e rezar por mim para dar tudo certo.

À minha orientadora Roselena Faez, ter a sua orientação, seu apoio incondicional ao projeto e o seu companheirismo durante essa jornada foi o meu verdadeiro presente! Você vai além das portas científicas e sempre me acolheu com muito carinho e compreensão nos momentos difíceis, fossem eles da pesquisa ou da vida. Sem o seu apoio teria sido infinitamente mais difícil tornar essa tese realidade. Obrigada!!

Aos meus filhos João Gabriel Duarte dos Santos e Maria Laura Duarte dos Santos, por todo o apoio e por compreender as minhas ausências. Nunca me deixando desistir e sempre torcendo por mim, sem eles eu jamais conseguiria continuar.

A Ronaldo Ferreira dos Santos meu companheiro pela paciência com todas as minhas ausências.

Agradeço a minha irmã Ana Paula Salomé Duarte Bautz por todo o incentivo.

À minha prima Prof^a. Dra^a. Joana Duarte Caetano por sempre me incentivar a fazer o mestrado.

Agradeço aos técnicos de laboratório Humberto, Ana Paula e Yvez, por me ajudar com as análises de caracterizações.

Agradeço a secretária Sirlene por todas as orientações e ajuda com meus prazos.

As pessoas incríveis do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes (Lab-MPB) Milena, André, Gabriela, Shamira, Viviane, Luana, Rodrigo, amigas maravilhosas que o mestrado me proporcionou, foi fundamental ter vocês nesse processo. Muito obrigada por toda ajuda!!!

Às empresas Suzano® por ter gentilmente disponibilizado a celulose para desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada!

À Coordenação Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente - PPGAA da Universidade Federal de São Carlos campus Araras pelo apoio e prontidão, possibilitando nosso desenvolvimento desse projeto.

Agradeço aos programas CAPES, CNPq e CCA por proporcionarem toda estrutura física, equipamentos, reagentes e vidrarias para o desenvolvimento da minha pesquisa.

Muitas pessoas fizeram parte desta caminhada, então os meus mais sinceros agradecimentos a todos que de forma direta ou indireta torceram por mim!

“Eu faço parte dos que pensam que a ciência é belíssima. Um cientista em um laboratório não é apenas um técnico, ele é também uma criança diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas. Não podemos acreditar que todo progresso científico se reduz a mecanismos, máquinas, engrenagens, mesmos que essas máquinas tenham sua própria beleza.”

Marie Curie

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

Resumo

Uma abordagem para minimizar os impactos ambientais, agronômicos e econômicos do uso excessivo dos fertilizantes é otimizar a liberação de nutrientes por meio de fertilizantes de liberação controlada e/ou lenta, como em fertilizantes de eficiência aprimorada (FEA). No entanto, muitos FEAs comerciais contêm matrizes não biodegradáveis que podem causar contaminação ambiental. O uso de polímeros biodegradáveis, como a celulose, pode mitigar esse problema e melhorar a eficiência dos fertilizantes. Filmes de celulose, além de funcionarem como FEAs, podem servir como substratos para propagação de plantas, tornando-os uma alternativa promissora. Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes de celulose fosforilada (P-Cel), modificada com grupos fosfato para introdução e maior retenção de íons como K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} . Os filmes foram preparados via *casting* com P-Cel 1% (m/v) incorporada com sais de $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e $MnSO_4 \cdot H_2O$ e caracterizados térmica (TGA, DSC), estrutural (FTIR, DRX) e morfológicamente (MEV), além da avaliação da liberação dos íons em água. Os resultados indicaram que a fosforilação da celulose foi bem-sucedida, com 40% de fosforilação, e que os filmes funcionaram como FEAs, conforme confirmado pelas análises estruturais, térmicas e morfológicas. A incorporação dos sais foi evidenciada pelo alargamento e intensificação das bandas, além do surgimento de novas bandas de NO_3^- , SO_4^{2-} , $P=O$ e $P-O-H$. O DRX revelou interações entre os sais e a P-Cel, especialmente em quantidades equimolares, enquanto o excesso de sal mascarou parcialmente os picos característicos. As análises térmicas confirmaram a presença dos sais, com a liberação de moléculas de água dos sais hidratados após a ligação dos cátions ao fosfato. O mapeamento elementar (EDS) reforçou essas interações, mostrando maior afinidade do Ca^{2+}

com o PO_4^{3-} do que com o NO_3^- . Nos testes de solubilidade em água, os macronutrientes foram liberados nos primeiros 60 min, enquanto os micronutrientes em até 8 h, indicando uma liberação mais lenta em comparação com os sais puros. Dessa forma, os filmes de P-Cel/fertilizantes apresentam grande potencial como FEAs, pois são biodegradáveis, minimizam a poluição ambiental e oferecem liberação controlada de nutrientes, contribuindo para a propagação vegetal e para a sustentabilidade.

Palavras-chave: Celulose, filmes, fertilizantes, micronutrientes e macronutrientes.

ABSTRACT

An approach to minimizing the environmental, agronomic, and economic impacts of excessive fertilizer use is to optimize nutrient release through controlled and/or slow-release fertilizers, such as enhanced efficiency fertilizers (EEFs). However, many commercial EEFs contain non-biodegradable matrices that can lead to environmental contamination. Using biodegradable polymers like cellulose can mitigate this issue and improve fertilizer efficiency. In addition to functioning as EEFs, cellulose films can also serve as substrates for plant propagation, making them a promising alternative. This study developed and modified phosphorylated cellulose (P-Cel) films with phosphate groups to enhance the introduction and retention of ions such as K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} . The films were prepared via casting with 1% (w/v) P-Cel incorporated with salts of $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e $MnSO_4 \cdot H_2O$, and were characterized thermally (TGA, DSC), structurally (FTIR, XRD), and morphologically (SEM), in addition to evaluating ion release in water. The results indicate that the cellulose phosphorylation was successful, with 40% phosphorylation, and that the films functioned as EEFs, as confirmed by structural, thermal, and morphological analyses. The incorporation of salts was evidenced by band broadening and intensification and the appearance of new NO_3^- , SO_4^{2-} , $P=O$, and $P-O-H$ bands. XRD revealed interactions between the salts and P-Cel, particularly in equimolar quantities, while excess salt partially masked the characteristic peaks of P-Cel and the fertilizers. Thermal analyses confirmed the presence of salts, indicated by the release of water molecules from the hydrated salts after cation binding with phosphate. Elemental mapping (EDS) reinforced these interactions, showing a greater affinity of Ca^{2+} for PO_4^{3-} compared to NO_3^- . Water solubility tests showed that macronutrients were

released within the first 60 min, while micronutrients were released within 8 h, indicating a slower release than pure salts. Thus, P-Cel/fertilizer films demonstrate great potential as EEFs, as they are biodegradable, minimize environmental pollution, and provide controlled nutrient release, contributing to plant propagation and sustainability.

Keywords: Cellulose, films, fertilizers, micronutrients and macronutrients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura hierárquica da biomassa da madeira e características das microfibrilas de celulose.	23
Figura 2: Representação da estrutura molecular da celulose.....	24
Figura 3: Reação de fosforilação da celulose com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e ureia.....	26
Figura 4: Total de publicações nos últimos 20 anos no banco de dados Web of Science.....	28
Figura 5: Imagem ilustrativa dos recipientes biodegradáveis [A] Ellepot® e [B] Jiffy pot®	31
Figura 6: Fotos da P-Cel pós cura e lavagem, e condutividade.....	33
Figura 7: Fotos da preparação do filme P-Cel/fertilizantes.....	34
Figura 8: Foto do sistema utilizado para ensaios de liberação em água.....	38
Figura 9: Curva de titulação condutimétrica representativa da suspensão de P-Cel.....	39
Figura 10: Espectros de FTIR da C Celulose e P-Cel.....	41
Figura 11 - Figura representativa das interações da P-Cel com os metais ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ e Mn^{2+})	42
Figura 12: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo KNO_3	43
Figura 13: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45
Figura 14: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	47
Figura 15: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49
Figura 16: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50

Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51
Figura 18: Difractogramas da Cel Pura e P-Cel.....	52
Figura 19: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo KNO_3	53
Figura 20: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	55
Figura 21: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	56
Figura 22: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	58
Figura 23: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	58
Figura 24: Difractogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59
Figura 25: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo KNO_3	61
Figura 26: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$...	62
Figura 27: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	64
Figura 28: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$...	66
Figura 29: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	68
Figura 30: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70
Figura 31: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo KNO_3	71
Figura 32: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	72
Figura 33: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	73
Figura 34: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	76
Figura 35: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	76
Figura 36: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	77
Figura 37: : Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes P-Cel (A); P-Cel/ KNO_3 1:1(B), P-Cel / KNO_3 1:2 (C), P-Cel / $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1 (D), P-Cel / $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:2 (E), P-Cel / $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:1 (F) , P-Cel / $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:2 (G), P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1 (H), P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:2 (I), P-Cel / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1	

(J), P-Cel /FeSO ₄ .7H ₂ O 1:2 (L), P-Cel/MnSO ₄ .H ₂ O 1:1 (M) e P-Cel/MnSO ₄ .H ₂ O 1:2 (N).....	79
Figura 38: Mapeamento elementar da amostra P-Cel.....	83
Figura 39: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ KNO ₃ 1:1.....	85
Figura 40: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ KNO ₃ 1:2.....	86
Figura 41: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ MgSO ₄ .7H ₂ O 1:1.....	88
Figura 42: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ MgSO ₄ .7H ₂ O 1:2.....	89
Figura 43: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ Ca(NO ₃) ₂ 1:1.....	91
Figura 44: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ Ca(NO ₃) ₂ 1:2.....	92
Figura 45: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/CuSO ₄ .5H ₂ O 1:1.....	93
Figura 46: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/CuSO ₄ .5H ₂ O 1:2.....	94
Figura 47: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/FeSO ₄ .7H ₂ O 1:1.....	96
Figura 48: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/FeSO ₄ .7H ₂ O 1:2.....	97
Figura 49: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P -	

Cel/MnSO₄.H₂O 1:1.....99

Figura 50: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P -

Cel/MnSO₄.H₂O 1:2.....100

Figura 51: Liberação acumulativa de P-Cel/KNO₃ 1:1 e 1:2, MgSO₄.7H₂O 1:1 e

1:2 e P-Cel/Ca(NO₃)₂ 1:1 e 1:2 em água.....102

Figura 52: Liberação acumulativa de P-Cel/CuSO₄.5H₂O 1:1 e 1:2 e P-Cel/

FeSO₄.7H₂O 1:1 e 1:2 e MnSO₄. H₂O em água.....104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR da celulose e P-Cel....42

Tabela 2: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR da celulose e P-Cel.....44

Tabela 3: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR de P-Cel/MgSO₄.7H₂O.....46

Tabela 4: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR de P-Cel/Ca(NO₃)₂.....48

Tabela 5: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR de P-Cel/micronutrientes.....48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVO GERAL	22
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
4.1 Celulose.....	23
4.1.1 Indústria da Celulose	24
4.1.2 Modificação química da Celulose	25
4.1.2.1 Reação de fosforilação	26
4.2 Fertilizantes de eficiência aprimorada (FEA).....	27
4.3 Biopolímeros	30
4.4 Filmes poliméricos como recipiente para propagação vegetal	30
4.5 Sistemas comerciais de propagadores vegetais Ellepot e Jiffypot	31
5. EXPERIMENTAL	32
5.1 Material e Método	32
5.1.1 Material.....	32
5.2 Método	32
5.2.1 Reação de fosforilação da celulose	32
5.2.2 Preparação dos filmes	34
5.2.3 Caracterização	35
5.2.3.1 Titulação condutimétrica.....	35
5.2.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
5.2.3.3 Difractometria de raios X (DRX)	36
5.2.3.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	37
5.2.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
5.2.3.6 Ensaio de liberação “acelerada” de nutrientes em meio aquoso....	37
6. RESULTADOS e DISCUSSÃO	38
6.1 Titulação condutimétrica	38
6.2 Caracterização dos filmes P-Cel incorporados com macro e micronutrientes	40
6.2.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	40
6.2.2 Difractometria de raios X (DRX).....	52
6.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	59
6.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	70

6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
6.4 Mapeamento elementar pela técnica EDS	82
6.5 Solubilidade em água.....	102
7. CONCLUSÃO	104
8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

1. Introdução

Para minimizar os problemas ambientais e econômicos causados pelo uso excessivo de fertilizantes, discute-se como utilizá-los de forma mais eficiente para garantir uma produção agrícola sustentável. Fertilizantes, segundo a legislação brasileira, são substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas fornecedoras de nutrientes essenciais para as plantas, como macronutrientes (NPK, Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Si) (SAE, 2020). A agricultura brasileira consome 8% dos fertilizantes globais, sendo a 4ª maior consumidora mundial (SAE, 2020). Aproximadamente 80% dos fertilizantes no Brasil são importados, tornando o país vulnerável a oscilações de preço no mercado internacional, o que afeta diretamente a produção agrícola. Em 2021, os preços dos fertilizantes aumentaram devido à pandemia de Covid-19 (IPEA), e em 2022, a guerra na Ucrânia provocou uma queda de 10% no consumo e um novo aumento de preços (Revista Cultivar, 2021). Desta forma é necessário melhorar a eficiência do uso dos fertilizantes. Uma das abordagens é o uso de fertilizantes de liberação controlada e/ou lenta, também denominados de fertilizantes de eficiência aprimorada (FEAs) (CHIAREGATO, et al. 2022). Os FEAs são formulações desenvolvidas para atender às necessidades nutricionais das plantas, oferecendo menos nutrientes volatilizados e lixiviados (RISEH, et. al. 2023). Comercialmente, muitos FEAs têm baixo potencial de biodegradabilidade, o que pode resolver problemas agrônômicos e econômicos, mas gera resíduos ambientais (TANG, et al., 2018). Polímeros biodegradáveis podem reduzir a perda de nutrientes e aumentar a retenção de água, representando uma solução promissora (TANG, et al., 2018). Biopolímeros como quitosana, alginatos, carragena, amido e celulose são exemplos de materiais biodegradáveis, biocompatíveis e não tóxicos que podem

ser usados na confecção de FEAs. Celulose, o polímero mais abundante, é composta por unidades de glicose monoméricas unidas por ligação β -(1 $\rightarrow$ 4) (FRENCH, 2017), resultando em cadeias lineares com 3 grupos hidroxilas (OH) ligadas ao carbono por unidades anidroglicose (AGU). Esta estrutura gera extensas ligações de hidrogênio que oferecem rigidez e formam a fibra vegetal (MOON, et al. 2011). As hidroxilas na superfície conferem propriedades de hidrofilidade, biodegradabilidade e reatividade química (KLEMM et al., 2005), permitindo modificações químicas (CERRUTTI; FROLLINI, 2009). Essa modificação é relevante para FEAs, pois permite modular a carga do substrato e melhorar a interação com os nutrientes. Métodos como oxidação por TEMPO (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxi), cationização por eterização com sal quaternário de amônio (FRANÇA, et al. 2022) e fosforilação são usados para introduzir cargas na celulose. Trabalhos anteriores do grupo mostraram a importância no retardamento da liberação de nutrientes com esse processo. A fosforilação é um processo muito utilizado para gerar cargas negativas além da inserção do nutriente de fósforo e aumento da dispersão da celulose em solventes polares (MESSA, et. al., 2023; ROL, et. al.2019). Com esse processo, há facilidade na produção de filmes e incorporação de íons.

Esse trabalho visou desenvolver e caracterizar filmes de celulose fosforilada incorporados com nutrientes, como recipiente para propagação vegetal, proporcionando liberação eficiente de fertilizantes. O uso de celulose em vasos plantáveis é uma realidade comercial, como nos materiais Ellepot® e Jiffypot®, baseados em celulose para formar filmes invólucros ou potes (ELLEPOT; JIFFYPOT, 2022). Entretanto, esses materiais servem apenas como suporte físico. Este trabalho visa aditar nutrientes aos vasos de celulose para

serem liberados de forma prolongada durante o cultivo inicial. Baseado no trabalho de MESSA, et al. 2023, que preparou filmes em fibras quimicamente modificadas utilizando NPK como fertilizante, este estudo utilizará diferentes nutrientes, incluindo macronutrientes (K, Ca e Mg) e micronutrientes (Fe, Cu e Mn) para aprimorar o desenvolvimento das plantas. Assim, preparar filmes de celulose fosforilada pode contribuir para a dupla função: suporte físico e provedor de nutrientes.

2 - Objetivo Geral

Desenvolver um fertilizante de eficiência aprimorada a partir de celulose modificada, incorporando macro e micronutrientes, e avaliar sua capacidade de formar filmes para aplicação como recipiente para propagação vegetal.

3 - Objetivos Específicos

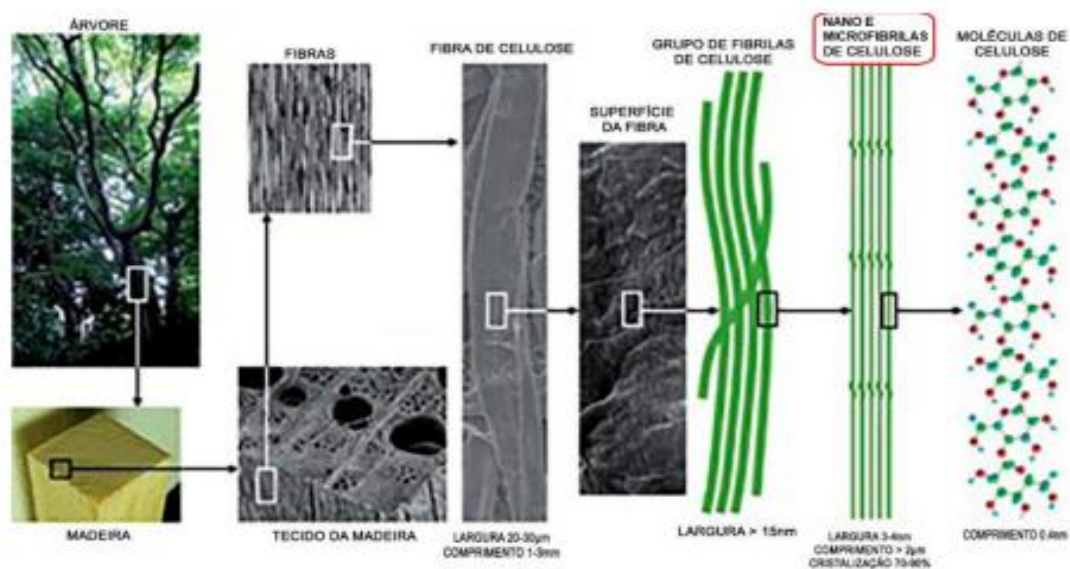
- Sintetizar e caracterizar a celulose fosforilada;
- Incorporar macro e micronutrientes na celulose fosforilada e produzir filmes por *casting*;
- Avaliar a incorporação de fertilizantes na celulose fosforilada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a liberação dos nutrientes em água, monitorando a condutividade iônica ao longo do tempo.

4 - Revisão bibliográfica

4.1 – Celulose

A celulose é um polímero natural da classe dos polissacarídeos muito comum e o principal componente estrutural das plantas, representando cerca de 50% da sua matéria orgânica (Figura 1). Materiais vegetais como algodão, madeira, gramíneas, plantas aquáticas, linho e resíduos agrícolas, assim como tunicatos, algas e algumas bactérias são as principais fontes de celulose. É uma matéria-prima polimérica quase inesgotável considerada a maior fonte de produtos biocompatíveis (produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos) e ecologicamente corretos (KLEMM, et al. 2005 e RISEH, et al.2023)

Figura 1: Estrutura hierárquica da biomassa da madeira e características das microfibrilas de celulose

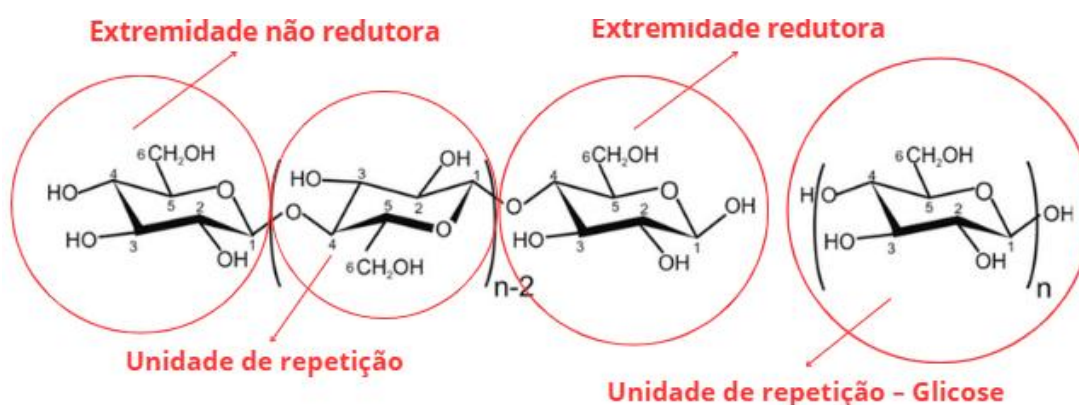


Fonte: Traduzido e adaptado de ISOGAI (2011)

Estruturalmente é formada por cadeias de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (KHALIL, et al. 2017), Figura 2. Essa disposição espacial gera longas cadeias polissacarídicas que se organizam em microfibrilas, as unidades estruturais da parede celular. As ligações de hidrogênio intra e intermoleculares

entre as cadeias de celulose contribuem para a rigidez e resistência da parede celular (KLEMM, et al. 2005 e MOON, et. al. 2010). Além disso, apresenta uma alta capacidade de modificação química, devido à reatividade de seus grupos hidroxila (OH), e é capaz de ter sua morfologia adaptada para formar fibras semicristalinas (KLEMM, et al. 2005). A celulose possui uma região amorfa, que confere flexibilidade, e uma região cristalina, que é responsável por sua resistência química e mecânica (KLEMM, et al. 2005).

Figura 2: Representação da estrutura molecular da celulose.



Fonte: Traduzido e adaptado de FRENCH (2017)

Essas características torna a celulose insolúvel em água e em solventes orgânicos limitando a sua utilização (ZANG, et. al. 2022). A fim de expandir o uso da celulose e superar suas limitações, a modificação química surge como uma solução viável.

4.1.1- Indústria da celulose

A indústria de celulose possui um mercado com grandes desenvolvimentos e investimentos tecnológicos e uma ampla base de recursos florestais. Em 2020, um conjunto de dez países foram responsáveis por 83% da produção mundial de celulose. Mesmo com a pandemia de COVID-19 o mercado cresceu 6,6% em relação a 2019. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de celulose, atingindo 25,0 milhões de toneladas fabricadas em 2022,

registrando um crescimento de 10,9 % em relação ao ano anterior (IBA, 2023). É reconhecido por ter uma celulose de qualidade e origem sustentável, o que contribui para manter o Brasil como referência mundial (EPE, 2022) (IEA, 2024) (IBÁ, 2024).

4.1.2 – Modificação química da celulose.

A modificação química da celulose pode ser realizada através da adição de cargas positivas e negativas pelas reações de oxidação por TEMPO (2, 2, 6, 6 – tetrametilpiperidina – 1 – oxi) usada para inserir grupos carregados negativamente (celulose aniônica) e eterização por sal quaternário de amônio usada para aderir grupos carregados positivamente (celulose catiônica) (BIANCHI, et. al. 2024; HABIBI, et. al. 2006 e JIANG, F. and HSIEH, Y-L, 2016). Esta abordagem envolve a transformação química da celulose, resultando em derivados com propriedades aprimoradas, como solubilidade em água, capacidade de troca iônica, retardamento de chama (SUFLETO, et.al. 2006; GUANADPOUR et. al. 2015), seletividade adsortiva, entre outras. Uma das formas de modificar a celulose é por meio da esterificação, que ocorre quando o grupo hidroxila na cadeia da celulose reage com ácidos, anidrido ácido ou haleto de acila por meio de métodos heterogêneos. No entanto, estudos indicaram que o método homogêneo é mais eficiente, uma vez que a dissolução da celulose em um sistema homogêneo facilita a introdução de grupos funcionais. Outro método de modificação é a eterificação, em que derivados de celulose são produzidos pela reação de celulose alcalina com um agente eterificante sob condições apropriadas (ZANG, et. al. 2018). Além disso, a funcionalização da celulose com grupos carboxílicos por meio da oxidação superficial mediada por TEMPO sob condições controladas de temperatura, tempo e agitação,

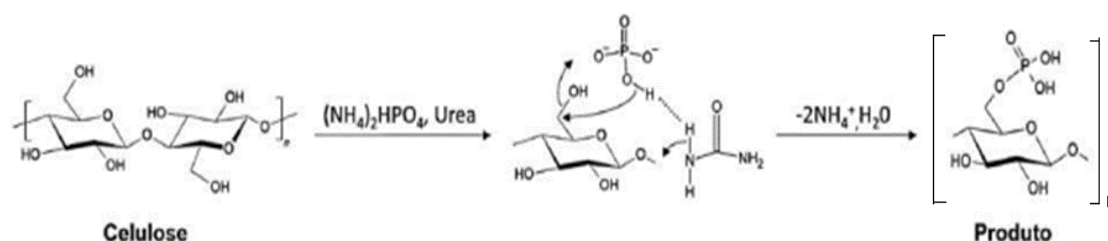
apresenta-se como uma alternativa relevante (HABIBI, et. al. 2006). Entre as modificações químicas mais avançadas, encontram-se os derivados da celulose fosforilados, que envolvem a introdução de grupos fosfóricos aniônicos (ROL, et al. 2019 e KOKOL, et al. 2015).

4.1.2.1 - Reação de fosforilação

A reação de fosforilação da celulose refere-se à introdução de grupos fosfóricos aniônicos às moléculas de celulose, para gerar fosfato de celulose ou derivados de fosfito. As reações de fosforilação da celulose têm sido usadas para modificar suas propriedades físicas e químicas, resultando em uma cadeia de celulose com maior solubilidade em água (CERRUTTI e FROLLINI, 2009), maior teor de carga, retardamento de chamas (GHANADPOUR et al. 2015), seletividade de adsorção, o que facilita no processo de conversão em nanofibrilas mais fácil (MESSA, et. al. 2021). A celulose carregada negativamente por grupos fosfóricos pode produzir biomateriais que podem ser aplicados na ortopedia, biomédica, têxtil, plásticos e outras aplicações (KOKOL, et al. 2015)

A reação de fosforilação ocorre nos grupos hidroxilas livres da celulose nas posições C2, C3 e C6 ou, ainda, via éster ou éter, ou seja, vai depender do método a ser utilizado (KOKOL, et al. 2015). A combinação de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e ureia para fosforilação da celulose, além de fornecer grupos fosfatos carregados negativamente, regula a fosforilação oxidativa que reduz a dissolução, previne a degradação e aumenta o intumescimento da celulose para facilitar a penetração do agente fosforilante durante a etapa de cura (MESSA, L. et. al. 2021 e ROL, et al. 2019).

Figura 3: Reação de fosforilação da celulose com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e ureia.



Fonte: Adaptado de MESSA, et. al. (2021)

4.2 - Fertilizantes de Eficiência Aprimorada (FEA)

O século XIX testemunhou as grandes revoluções industriais, marcando o início da produção e utilização de fertilizantes minerais e químicos. O Brasil, desde o século passado, destaca-se na exportação de *commodities* agrícolas, com amplas oportunidades de crescimento. No entanto, esse crescimento é acompanhado pela crescente demanda do mercado interno brasileiro, que não pode ser totalmente suprida pela produção de fertilizantes. Até 2050, espera-se que o Brasil aumente sua produção de alimentos em 40%, a fim de atender ao crescimento populacional. No entanto, para alcançar essa meta, não basta apenas contar com território e mão-de-obra; é essencial promover o desenvolvimento da produção interna de fertilizantes. Atualmente, o país depende da importação desse insumo devido à insuficiência da produção interna para atender ao crescimento da população (BUENO, et al. 2023)

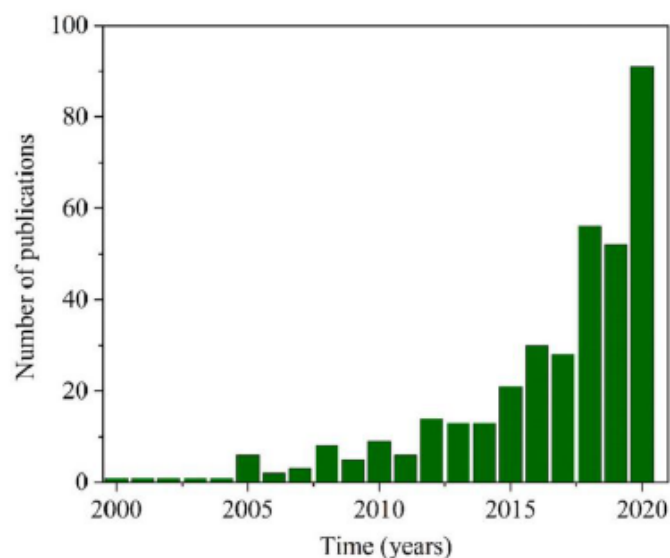
Para alcançar uma produtividade elevada, é necessário usar uma adubação intensa, devido à baixa eficiência dos fertilizantes, que frequentemente resulta em uma porção significativa de nutrientes não absorvidos pelas plantas. Por exemplo, a ureia frequentemente se perde devido à volatilização e lixiviação, causando danos ao meio ambiente (VEJAN, et. al., OKEY-ONYESOLU, et. al. 2021). Neste contexto, os FEAs podem ajudar a mitigar estes problemas. Eles podem liberar nutrientes ao longo de todo o ciclo das plantas, reduzindo a perda por lixiviação e volatilização. No entanto, esses

FEAs são mais dispendiosos, custando de 8 a 12 vezes mais do que os fertilizantes convencionais (FIUZA, et al. 2013). Mesmo assim, eles resultam em benefícios, como redução da necessidade de manejo da lavoura, número de aplicações e diminuição da poluição do solo e dos corpos d'água (FIUZA, et al. 2013).

Os FEAs são formulações desenvolvidas para atender às necessidades nutricionais das plantas. Diferentes terminologias são utilizadas para se referir aos FEAs, incluindo fertilizantes de liberação lenta (SRF), que prolongam a disponibilidade dos nutrientes sem controle preciso e fertilizantes de liberação controlada (CRF), cuja taxa de liberação é influenciada e controlada por fatores externos, como pH, temperatura, umidade e microorganismos presentes no ambiente. Apesar das nuances nas terminologias, todas se referem a materiais que, sob perspectivas econômicas, ambientais e agronômicas, contribuem para melhorar a eficiência dos fertilizantes (CHIAREGATO, et. al., 2022).

Com essa nova oportunidade de aprimorar a atividade agrícola, aumentando a produção de alimentos de forma sustentável e a custos mais baixos, houve um notável aumento no número de artigos publicados nas últimas décadas sobre biopolímeros e FEAs, Figura 4.

Figura 4: Total de publicações nos últimos 20 anos no banco de dados Web of Science.



Fonte: CHIAREREGATO et. al., 2021

Os primeiros materiais usados para revestir partículas de fertilizantes incluíam o enxofre, que era aplicado aos fertilizantes de ureia (SHAVIV, 2001). Posteriormente, camadas adicionais de cera e argilas eram usadas para corrigir pequenas imperfeições. No entanto, mesmo com essas correções, as taxas de liberação de nutrientes não eram uniformes. Como solução, os fertilizantes passaram a ser revestidos com finas camadas de polímeros, como termoplásticos e resinas (TIMILSENA, et. al. 2015). Muitos FEAs foram desenvolvidos usando polímeros sintéticos, como poliolefinas, poliuretano, poliacrilamida, poliacetato e polidopamina (TIMILSENA, et. al. 2015). Embora esses polímeros sintéticos apresentem bom desempenho mecânico e controle das propriedades de liberação, eles também acumulam resíduos não degradáveis no solo. Em contraste, os polímeros naturais e ou biodegradáveis como alginato, quitosana, poli(hidroxibutirato) e celulose são excelentes candidatos para servirem como matriz polimérica (RISEH, et. al. 2023).

4.3 - Biopolímeros

A produção de produtos derivados de polímeros não biodegradáveis, está em constante crescimento, resultando no acúmulo desses materiais em aterros sanitários e na ampliação dos problemas ambientais. Os polímeros convencionais, devido à sua notável resistência, podem persistir no meio ambiente por longos períodos, causando preocupações crescentes sobre sustentabilidade (ROCHA, et. al. 2018). Nesse contexto, surge uma crescente busca por alternativas sustentáveis para mitigar os danos causados pelos polímeros não biodegradáveis. Os biopolímeros são macromoléculas produzidas a partir de matérias-primas renováveis, com ciclos de vida mais curtos em comparação com os polímeros de fontes não renováveis. Exemplos de matérias-primas para biopolímeros incluem proteínas, lipídeos, celulose, amido, quitosana, alginato, e muitos outros. Esses polímeros são mais suscetíveis à degradação em condições ambientais apropriadas, incluindo a presença de dióxido de carbono, água, biomassa ou ação de microorganismos (RHIM, et al. 2007 e BRITO, et al., 2011). A produção de biopolímeros representa uma alternativa mais ecológica e sustentável, contribuindo para a redução do acúmulo de resíduos plásticos e minimizando os impactos ambientais (RHIM, et al. 2007; BRITO, et al., 2011).

4.4 - Filmes poliméricos como recipiente para propagação vegetal

Filmes poliméricos são materiais flexíveis e finos que fornecem integridade estrutural e podem conter aditivos. Em sua grande maioria, é empregado para vedação, conservação, comercialização e/ou transporte de produtos (YU, et. al. 2017, FALGUERA, et. al. 2011; RHIM, et. al. 2007). No caso específico de recipiente para propagação vegetal, os filmes poliméricos podem

atuar como envoltos para mudas de plantas. Exemplos de polímeros naturais que podem ser utilizados para preparação de filmes e serem biodegradáveis são celulose, quitosana, amidos, gomas, alginato, carragena (CAZON, et. al. 2017; RHIM, et al. 2007; KHALIL, et. al. 2017).

4.5 – Sistemas comerciais de propagadores vegetais, Ellepot® e Jiffypot®

O Ellepot®, Figura 5A, é um sistema desenvolvido para propagação sustentável de estacas e sementes para plantas jovens, plantas em vasos, flores cortadas, plantas de viveiro, plantas florestais e vegetais. Pode proporcionar desenvolvimento de raízes maiores e mais saudáveis, porque é um sistema permeável à raiz, ao ar e a água, desenvolvendo assim plantas de alta qualidade e eliminando a necessidade do uso de polímero sintético não biodegradável e otimizando a produção com melhor custo-benefício sem agredir o meio ambiente (ELLEPOT, 2022).

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



Assim como o Ellepot® o sistema Jiffy pot®, Figura 5B, se decompõe naturalmente no substrato circundante e não necessita da sua retirada para o plantio, além de ser leve, fácil de manusear evitando danos ou choques à raiz da

planta (JIFFY, 2022). Apesar destes recipientes disponíveis no mercado serem biodegradáveis eles não possuem fertilizantes em sua composição, não dispensando aplicações e, consequente, perdas por lixiviação.

Considerando as características da celulose modificada na confecção de filmes biodegradáveis, vê-se a potencialidade do seu uso como carreadores de nutrientes em recipiente para propagação vegetal aperfeiçoando o tripé da sustentabilidade: ambiental (biodegradação), social e econômico (uso eficiente dos fertilizantes e tempo do agricultor).

5 - Experimental

5.1 - Material e Métodos

5.1.1 - Materiais

Celulose seca (doadá pela Suzano), Dihidrogenofosfato de Amônio ((NH₄)₂HPO₄, 99%, ACS, Dinâmica,), ureia ((NH₂)₂CO, 99%, ACS, Dinâmica,), sais KNO₃, Ca(NO₃)₂, MgSO₄.7H₂O, CuSO₄.5H₂O (P.A., Dinâmica), MnSO₄.H₂O (P.A., Synth) e FeSO₄.7H₂O (P.A., Synth) como fontes de nutrientes e água purificada do sistema Milli-Q plus (Milipore Corporate, MA).

5.2 - Métodos

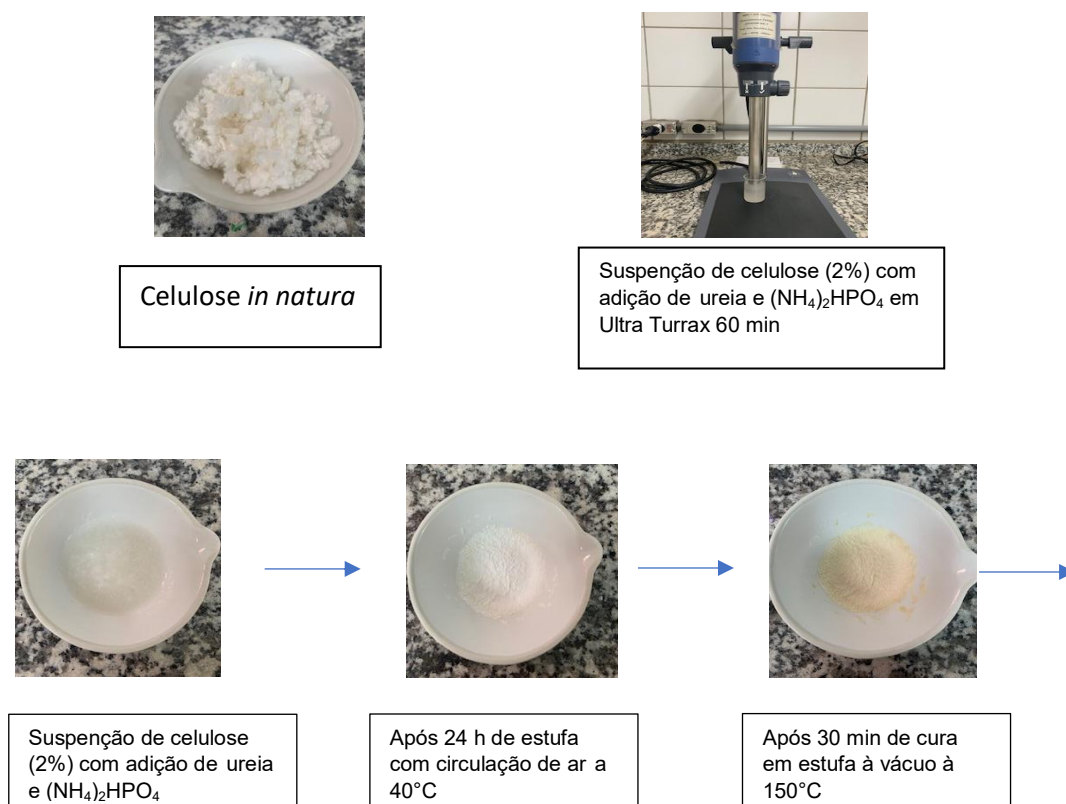
5.2.1 - Reação de fosforilação da celulose

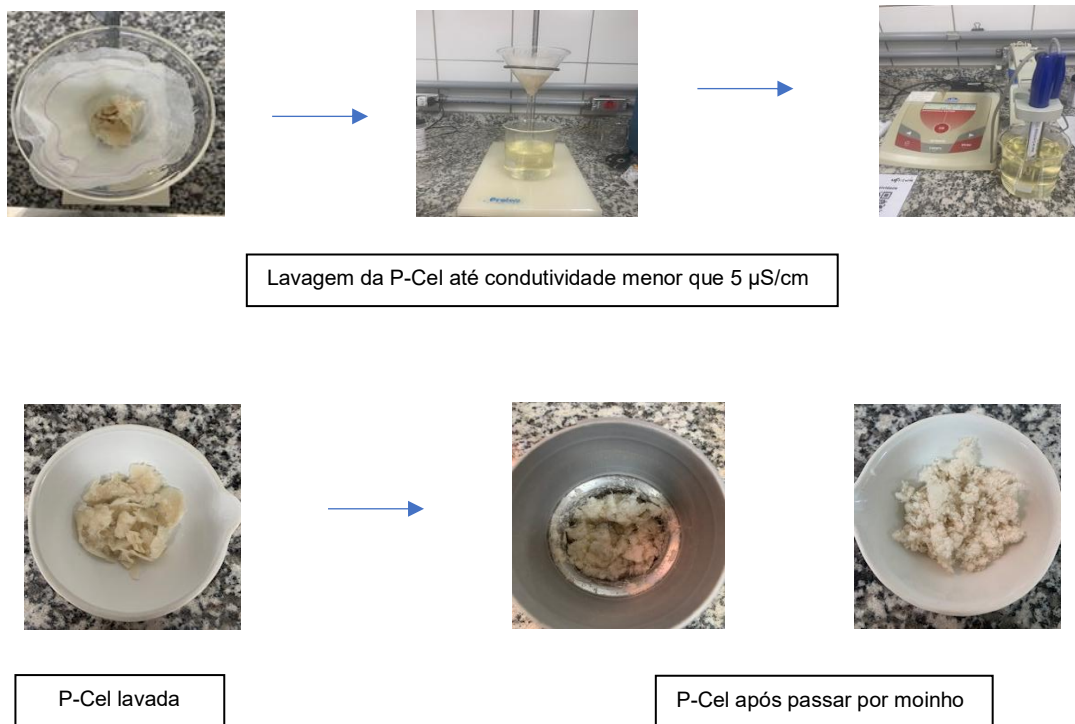
A reação de fosforilação da celulose (Figura 6) originando a celulose fosforilada (P-Cel) foi otimizada por Messa (MESSA, et al. 2021) realizada em triplicata, de acordo com a descrição: uma suspensão aquosa de celulose (2% em massa) foi homogeneizada com (NH₄)₂HPO₄ e (NH₂)₂CO por 30 min. A quantidade de (NH₄)₂HPO₄ foi utilizada em excesso da quantidade estequiométrica referente à unidade de anidroglicose (AGU) da celulose de

0,5:1. Foram utilizados 2 mols de ureia por mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para evitar a degradação da celulose por ácido fosfórico liberado durante a fosforilação sob temperaturas elevadas (MESSA, et al 2021).

De acordo com a otimização realizada por Messa (2021) para obtenção dos melhores valores de carga sem degradação, as suspensões de celulose foram secas em estufa a 40°C , seguido da cura a 150° por 30 min. Os produtos sólidos foram lavados com água Milli-Q para eliminar resíduos até que a condutividade elétrica do filtrado fosse inferior a $5\ \mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 7) e guardados para a posterior produção e caracterização dos filmes.

Figura 6: Fotos da P-Cel pós cura e lavagem e condutividade.



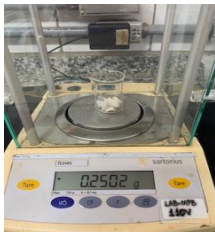


Fonte: própria autoria

5.2.2 - Preparação dos filmes

O método foi adaptado de Messa et al. 2022, onde as fibras de P-Cel foram transferidas a 25 mL de água Milli-Q para formar uma suspensão 1% m/v e homogeneizada por 5 min usando um dispersor Ultra Turrax (Ika T18 digital). As suspensões foram carregadas separadamente com KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sob razão molar de 1:1, e 1:2 correspondendo a 0,0101 g de massa total do filme, com agitação constante de 60 min, em seguida foi submetido a tratamento de Ultrassom (QSonica Sonicators – Q700), nas condições (sonicação de 1 min *pulse on* e de 30 s *pulse off*, amplitude 90 e energia 21,633 J), totalizando 5 min. Os filmes foram obtidos pela técnica *casting*, onde a suspensão aquosa P-Cel/fertilizante foi vertida em placas de polietileno e submetida a secagem em estufa com circulação de ar a 40° C por 24 h.

Figura 7: Fotos da preparação do filme P-Cel/fertilizantes



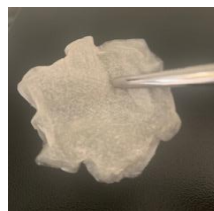
Pesagem da P-Cel + fertilizantes.



Homogenização da P-Cel + fertilizantes em Ultra Turrax 60 min.



Homogenização da P-Cel + fertilizantes em Ultrason 5 min



Suspensão P-Cel mais fertilizantes após estufa com circulação de ar 24 h



Filme de P-Cel



Filme de P-Cel + Fertilizantes

5.2.3 - Caracterização

5.2.3.1 - Titulação Condutimétrica

A carga total superficial nas fibras fosforiladas foi determinada por titulação condutimétrica de 50 mL de cada suspensão de P-Cel a 0,025% em massa com NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Antes da titulação, o pH da suspensão e a condutividade iônica (GEHAKA cg 2000) foram controlados pela adição da quantidade apropriada de HCl (1 mol L^{-1}) e NaCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A carga total (σ)

foi calculada a partir da equação 1 (JIANG, et. al. 2013), em que m é a massa de P-Cel (g), c é a concentração de NaOH (mol L⁻¹) e v_1 e v_2 são os volumes (mL) de NaOH consumidos para neutralização de fosfatos ácidos na superfície das fibras. Os valores médio e do desvio padrão de três medições foram relatados.

$$\sigma = \frac{cv}{m} = \frac{c(v_1 - v_2)}{m} \quad \text{Equação 1}$$

5.2.3.2 - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de FTIR foram analisadas por ATR de cristal de ZnSe utilizando o espectrômetro Tensor II (marca Bruker) e software OPUS 7,5 por feixe transmitido, com acúmulo de 64 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹ na região de 400 – 4000 cm⁻¹.

5.2.3.3 - Difratometria de raios X (DRX)

As amostras de DRX foram preparadas comprimindo-as em lâmina de vidro manualmente, e seus espectros foram coletados em um difratômetro de pó Rigaku MiniFlex 600 usando radiação Cu K α (=1,5406 Å) gerada a 45 kV e 40 mA a uma taxa de 10 min⁻¹ de 2 θ 5 a 90°. O índice de cristalinidade (IC) dos filmes de P-Cel incorporados com macro e micronutrientes foram determinados por Segal, et al. (1959), usando a equação (2):

$$IC = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} * 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde, I_{200} é a intensidade máxima relacionada ao índice de difração (200) em 2θ , e I_{am} é o valor da intensidade mínima entre os planos (110) e (200) em 2θ .

5.2.3.4 - Análise termogravimétrica (TGA)

Previamente, todas as amostras foram secas e armazenadas em dessecador contendo sílica-gel para posterior caracterização por TGA. Cada amostra (10 mg) foi conduzida num analisador termogravimétrico Perkin Elmer 4000 de 25 a 800 °C a 10°C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

5.2.3.5 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

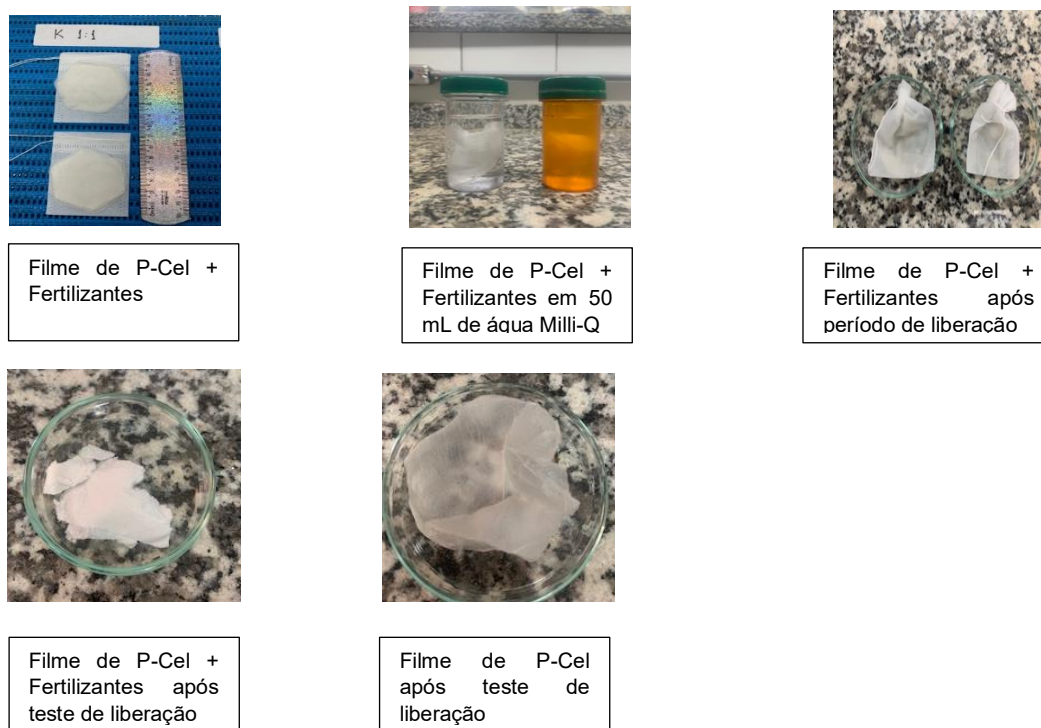
As amostras foram submetidas à análise no equipamento Perkin Elmer, modelo TGA 6000, de 25 a 350°C a 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹.

5.2.3.6 - Ensaio de liberação “acelerada” de nutrientes em meio aquoso

A capacidade dos filmes de P-Cel em reter nutrientes em meio aquoso foi monitorada colocando aproximadamente 100 mg de cada uma das amostras P-Cel/fertilizante em saquinhos permeáveis de polipropileno (7 x 5 cm) o qual foi imerso em 50 mL de água Milli-Q sob condições ambientes e sem agitação (Figura 8). As soluções foram amostradas em três repetições, em intervalos de tempos predeterminados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 min e 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 dias) para posterior determinação da condutividade acumulativa dos nutrientes liberados. No final de cada tempo as amostras foram transferidas para os próximos 50 mL de água recém colocada num recipiente adequado. A condutividade acumulativa dos íons Ca, K, Mg, Fe, Cu e Mn foram

determinadas usando um medidor de condutividade GEHAKA cg 2000 para registrar os valores de condutividade dessas suspensões.

Figura 8: Foto do sistema utilizado para ensaios de liberação em água



Fonte: Própria autoria

6 - Resultados e Discussão

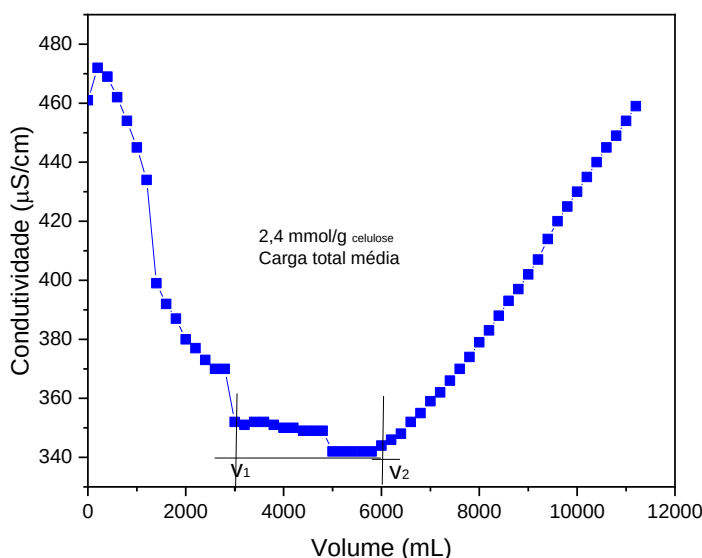
6.1 – Titulação Condutimétrica

A celulose foi fosforilada na razão molar de AGU da celulose: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: $\text{NH}_2)_2\text{CO}$ de 1:0,5:2 a 150°C por 30 min. O tempo de secagem e cura são importantes variáveis, porque na secagem ocorre a reorganização das fibras da estrutura cristalina, assim como propriedades mecânicas e de barreira são fortemente afetadas (MALLI, et al, 2010). Similar ao reportado na literatura, houve a mudança da cor para amarelo claro durante a fosforilação com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em presença de ureia (ROL, et al., 2019), indicando que ocorreu a reação de fosforilação, aumentando, em média, 40% da massa após reação de 30 min. A presença da ureia provoca um inchaço nas fibras da celulose porque

aumenta o teor das modificações (funcionalização), que está diretamente relacionado a cor do material após a cura. Celulose com baixo grau de modificação (funcionalização) apresenta um material marrom escuro, já a celulose com alto grau de substituição é um amarelo claro, porque quando combinado com uréia, o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ regula a fosforilação oxidativa da cadeia de celulose que reduz a sua dissolução e degradação e facilita a penetração do agente fosforilante. Tempos mais longos de cura pode afetar o processo da reação diminuindo a carga, o que pode indicar a dissolução da celulose (ROL, et al., 2019; GUANADPOUR et. al. 2015, MESSA, et al.2022).

As cargas associadas aos grupos fosfatos das fibras de P-Cel foram medidas por titulação condutimétrica (JIANG, et. al. 2013). Antes da titulação, todos os grupos fosfatos foram convertidos à sua forma protonada pela adição de HCl. Durante a medição da carga superficial, uma diminuição inicial na condutividade iônica foi observada devido à neutralização do ácido livre pelo titulante básico. Em seguida, um estado de platô é atingido, significando o consumo de prótons dos grupos fosfatos acidificados na superfície das fibras de P-Cel (MESSA, et. al. 2022; JIANG, 2013). Após, observou-se um rápido aumento da condutividade devido ao excesso de NaOH. As cargas das fibras P-Cel foram determinadas pela quantidade de titulante NaOH na região do platô. A Figura 9 mostra uma curva característica e a média de valores obtidos foi $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$, indicativo de carga aniônica à superfície da celulose pela substituição das hidroxilas do Carbono 6 por grupos fosfatos. Esse resultado é similar ao observado por Messa, et al, 2022.

Figura 9: Curva de titulação condutimétrica representativa da suspensão de P-Cel.



Fonte: Própria autoria

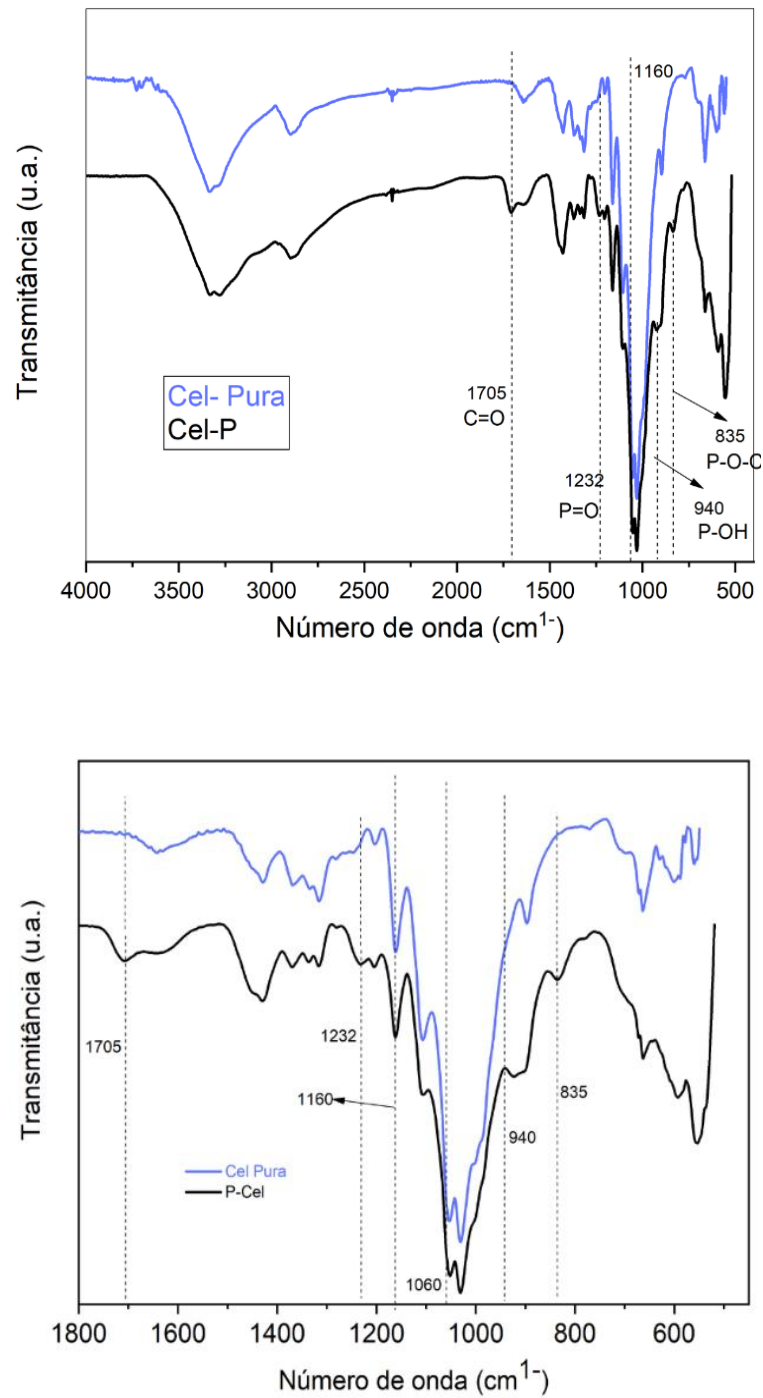
6.2 – Caracterizações dos filmes P-Cel incorporados com macro e micronutrientes

6.2.1 - Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR da P-Cel e Cel e a Tabela 1 mostra as principais bandas características e suas respectivas atribuições. Verificou-se mudanças químicas na estrutura da celulose após a incorporação de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, com o aparecimento das bandas relacionadas aos grupos fosfatos, como 1232 , 940 e 835 cm^{-1} relacionado aos estiramentos das ligações $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{OH}$ e $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, respectivamente (SULFLET, et. al. 2006; HADID, et. al. 2021). Adicionalmente, observa-se bandas de estiramento de hidroxila em 3400 cm^{-1} , de $\text{C}-\text{H}$ em 2900 cm^{-1} e $\text{C}-\text{O}$ em 1060 cm^{-1} , em 1160 cm^{-1} , estiramento assimétrico das ligações glicosídicas atribuído a vibração do anel piranose (HADIDI, et. a.2021 e KOKOL, et. al.2015) bem como deformação glicosídica de $\text{C}-\text{O}$ em 897 cm^{-1} . O aparecimento da banda 1705 cm^{-1} indica o estiramento de $\text{C}=\text{O}$, significando oxidação durante a fosforilação (MESSA, et. al. 2023) e

apresenta a banda de alongamento simétrico para grupos C-O-C em 1160 de unidades glicosídicas ou ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (GUANADPOUR et. al. 2015).

Figura 10: Espectros de FTIR da Celulose Pura e P-Cel



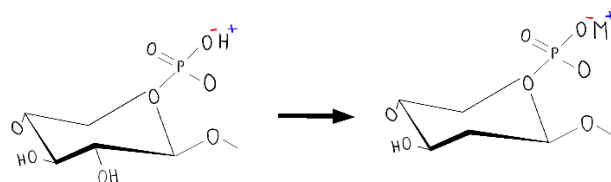
Fonte: Própria autoria

Tabela 1: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR da celulose e P-Cel

Celulose (cm ⁻¹)	Cel-P (cm ⁻¹)	Atribuição
3400	3400	O-H
2900	2900	C-H (CH ₂)
-----	1060	C-O
-----	897	C-O (glicosídica)
1160	1160	C-O-C (unidades glicosídicas)
-----	1705	C=O (estiramento)
-----	940	P-OH (alongamento)
-----	835	P-O-C (ligações alifáticas)

Na Fig. 11, verificou-se algumas mudanças significativas que podem estar relacionadas com as interações P-Cel-íons.

Figura 11 - Figura representativa das interações da P-Cel com os metais (Mⁿ⁺= K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ e Mn²⁺)

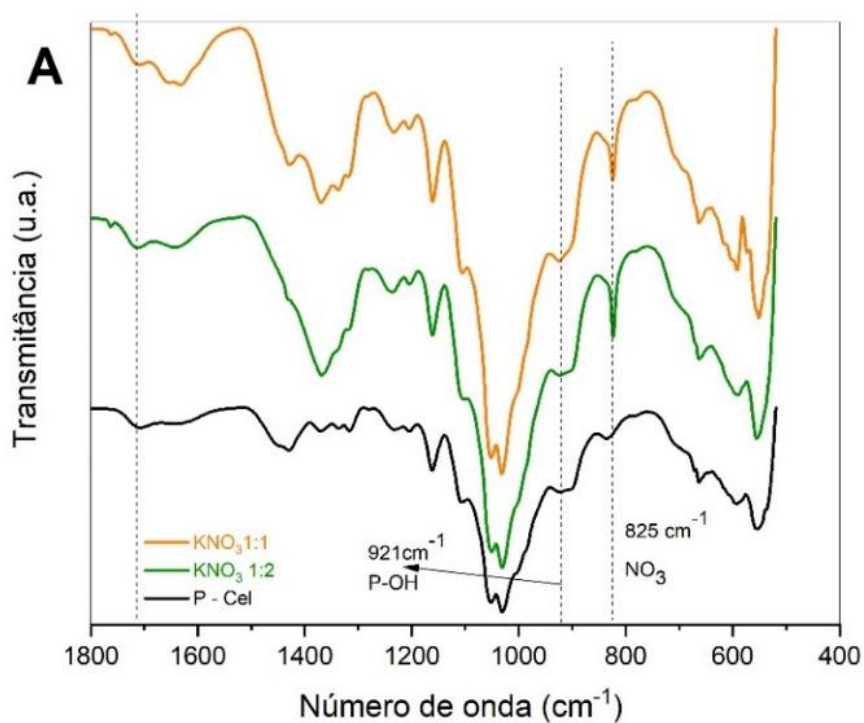
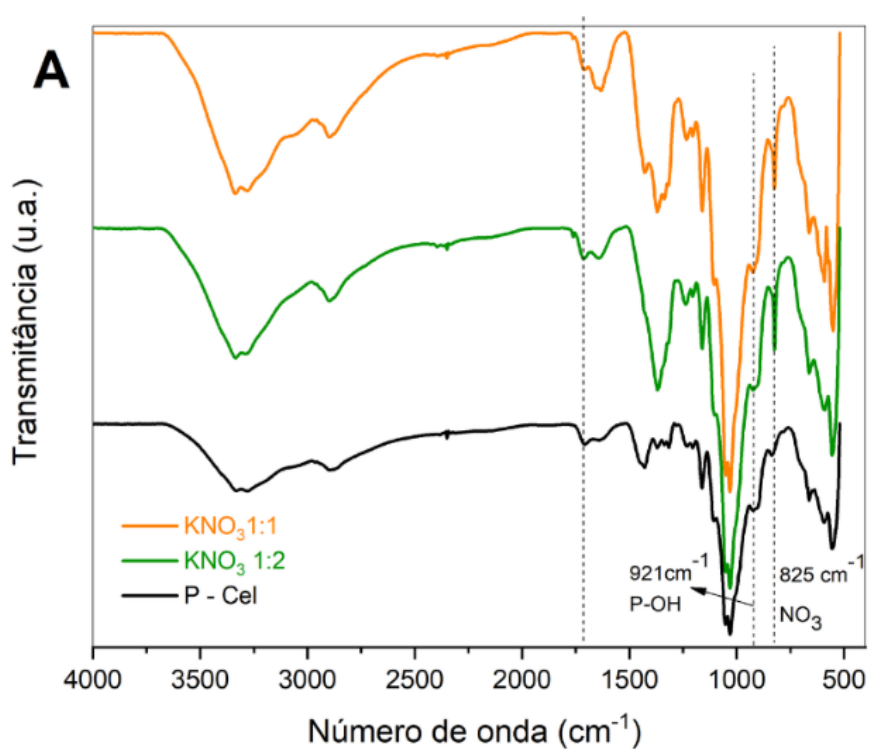


Fonte: adaptado de MESSA, et. al. (2021)

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR de P - Cel/KNO₃ 1:1 e 1:2. Após a adição do KNO₃,

Verificou-se o aumento da intensidade da banda em 1232 cm⁻¹ (P=O) e um ombro em 940 cm⁻¹ (P-O-H) provavelmente devido às interações eletrostáticas com o cátion K⁺. Adicionalmente, observou-se o aparecimento da banda de estiramento N-O (NO₃⁻) em 825 cm⁻¹. Além disso, o distinto alargamento da banda na região de 3000-3600 cm⁻¹ indica a formação de mais ligações O-H às quais foram induzidas pelo lento processo de secagem em estufa (SULFLET, et. al. 2006; MESSA, et. al.2022).

Figura 12: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo KNO_3 .



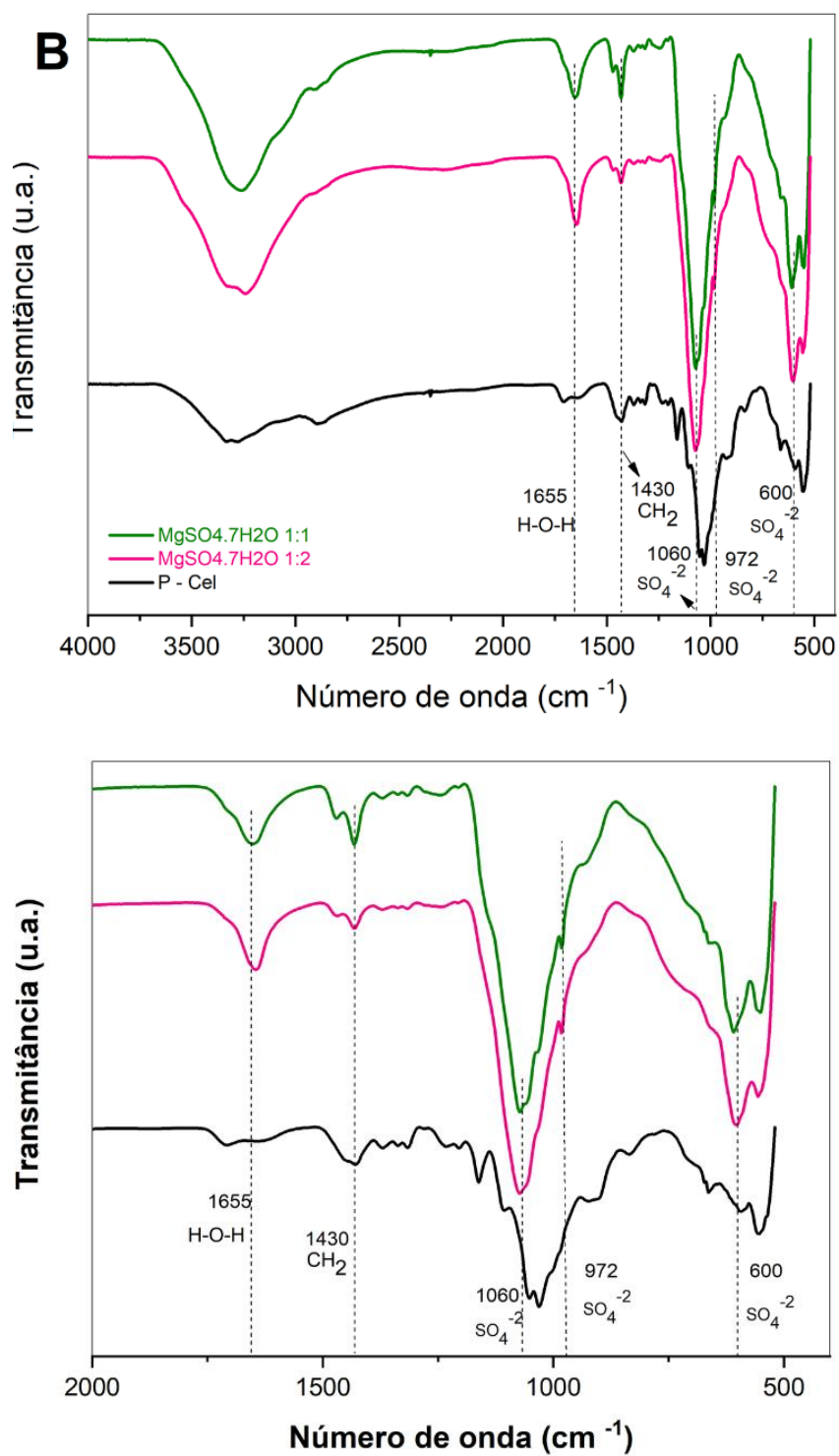
Fonte: Própria autoria

Tabela 2: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR da celulose e P-Cel

Cel-P (cm^{-1})	Cel-P/ KNO_3 (cm^{-1})	Atribuição
3400	3400	O-H
2900	2900	C-H (CH_2)
1060	-----	C-O
1160	-----	C-O-C (unidades glicosídicas)
1705	-----	C=O (estiramento)
	1232	P=O
897	-----	C-O (glicosídica)
940	-----	P-OH (alongamento)
-----	921	P-O-H (Interação eletrostática com K^+)
835	835	P-O-C (ligações alifáticas)
-----	825	N-O (estiramento)

O espectro das amostras contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura 13) mostra as principais bandas do sulfato em 1060 cm^{-1} (estiramento), 972 cm^{-1} e 600 cm^{-1} (deformação). Houve um estiramento na região de $3500 - 2900$ causado pelo grupo OH que mascarou as bandas CH_2 e CH_3 . As bandas C-H na amostra Mg 1:1 aparece discretamente, enquanto em Mg 1:2 C-H não aparece. A banda 1655 cm^{-1} é característica da vibração de deformação de O-H das moléculas de água absorvida pela celulose e 1430 cm^{-1} referente a ligação de deformação do grupo CH_2 , mostram um pico maior para Mg 1:2 e um pico menor para Mg 1:1 confirmando as alterações causadas pelo sal.

Figura 13: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



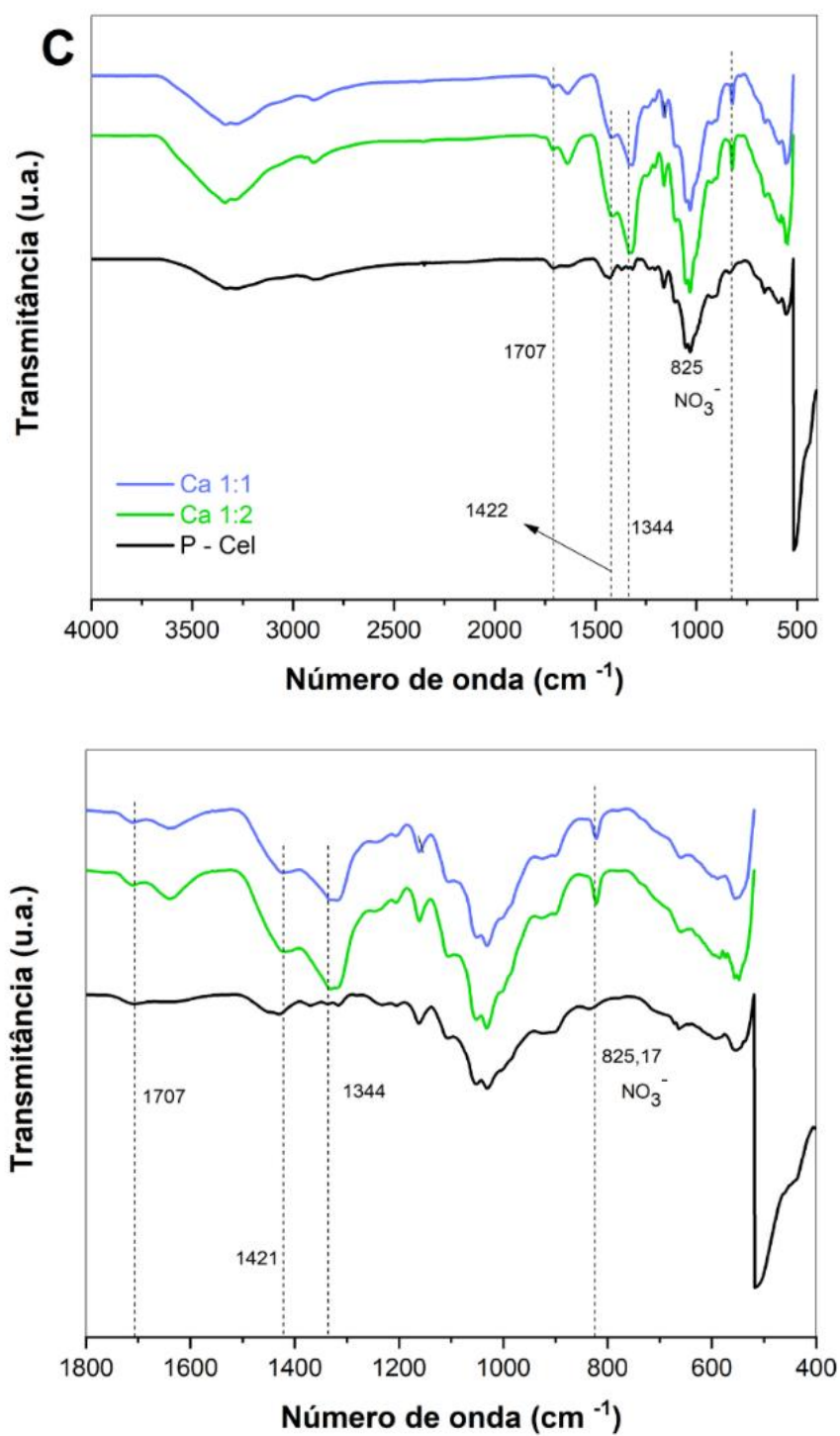
Fonte: Própria autoria.

Tabela 3: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR de P-Cel/MgSO₄.7H₂O

Cel-P (cm ⁻¹)	Cel-P/Mg(SO ₄) ₂ .7H ₂ O (cm ⁻¹)	Atribuição
3400	3400	O-H
2900	2900	C-H (CH ₂)
-----	1655	Vibração de deformação OH das moléculas de água
-----	1430	CH ₂ (deformação)
-----	1060	SO ₄ ²⁻ (estiramento)
1060	-----	C-O
897	-----	C-O (glicosídica)
1160	-----	C-O-C (unidades glicosídicas)
1705	-----	C=O (estiramento)
-----	972	SO ₄ ²⁻ (deformação)
940	-----	P-OH (alongamento)
835	-----	P-O-C (ligações alifáticas)
-----	600	SO ₄ ²⁻ (deformação)

A Figura 14 mostra o espectro de FTIR da P-Cel após a incorporação de Ca(NO₃)₂. Na região de 3000-3600 cm⁻¹ mostra um alargamento da banda O-H e bandas de estiramento das ligações C-H em 2900 cm⁻¹ de forma mais acentuada na amostra Ca 1:2. Houve um estiramento na região de 3500 - 2900 cm⁻¹ assim como ocorreu nas amostras dos filmes de P-Cel/MgSO₄.7H₂O, e nesta mesma região aparece muito discretamente as bandas características de O-H e CH₂ nas amostras Ca 1:1 e Ca 1:2. Apresentou também a banda característica 1707 cm⁻¹ de carbonila (C=O) devido a oxidação. As bandas 1344 cm⁻¹ e 1422 cm⁻¹ provavelmente indicam as ligações atrativas aniônica do fosfato com os cátions cálcio. A banda na região de 825 cm⁻¹ foi observada, o que indica a presença de nitrato.

Figura 14: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Fonte: Própria autoria

Tabela 4: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR de P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

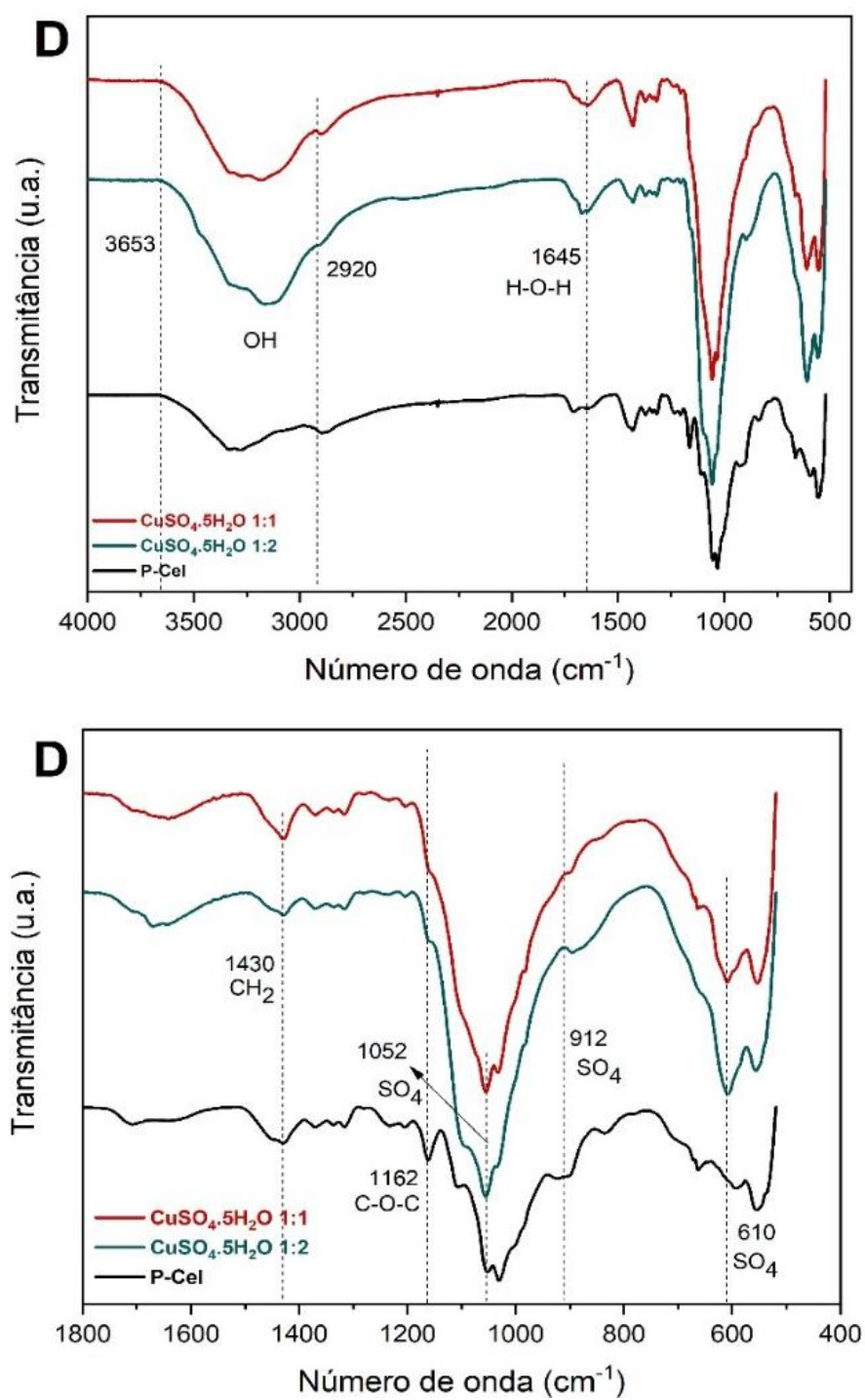
Cel-P (cm^{-1})	Cel-P/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (cm^{-1})	Atribuição
3400	3400	O-H
2900	2900	C-H (CH_2)
1060	-----	C-O
897	-----	C-O (glicosídica)
1160	1707	C=O
1705	825,17	NO_3^-
940	1422 e 1344	Ligação aniônica (PO_4^{3-})/catiônica (Ca^{2+})
835	-----	P-O-C (ligações alifáticas)

As Figuras 15, 16 e 17 mostram os espectros de FTIR da P-Cel contendo micronutrientes Cu, Fe e Mn respectivamente e a Tabela 5 as respectivas atribuições. Verificou-se que com a incorporação dos fertilizantes houve alargamento da banda do grupo OH da P-Cel na região de 3600 a 2900 cm^{-1} devido aos aglomerados de moléculas de água de cristalização que estavam ligadas ao sal e que interfere no aparecimento das bandas de CH_3 e CH_2 situadas na região de 2900. A região de 1640 – 1630 cm^{-1} é atribuída à uma deformação do grupo H-O-H das moléculas de água absorvidas pela P-Cel. O aparecimento de bandas de sulfato na região de 1050 a 600 cm^{-1} , confirma a incorporação do sal na P-Cel. As bandas de fosfato com os metais (Cu, Fe e Mn) aparecem muito discretamente devido à curvatura de diferentes moléculas de água de cristalização indicando que o sólido é um hidrato (OVALLES, F. et. al. 2009).

Tabela 5: Atribuições às bandas dos espectros de FTIR da P-Cel /micronutrientes

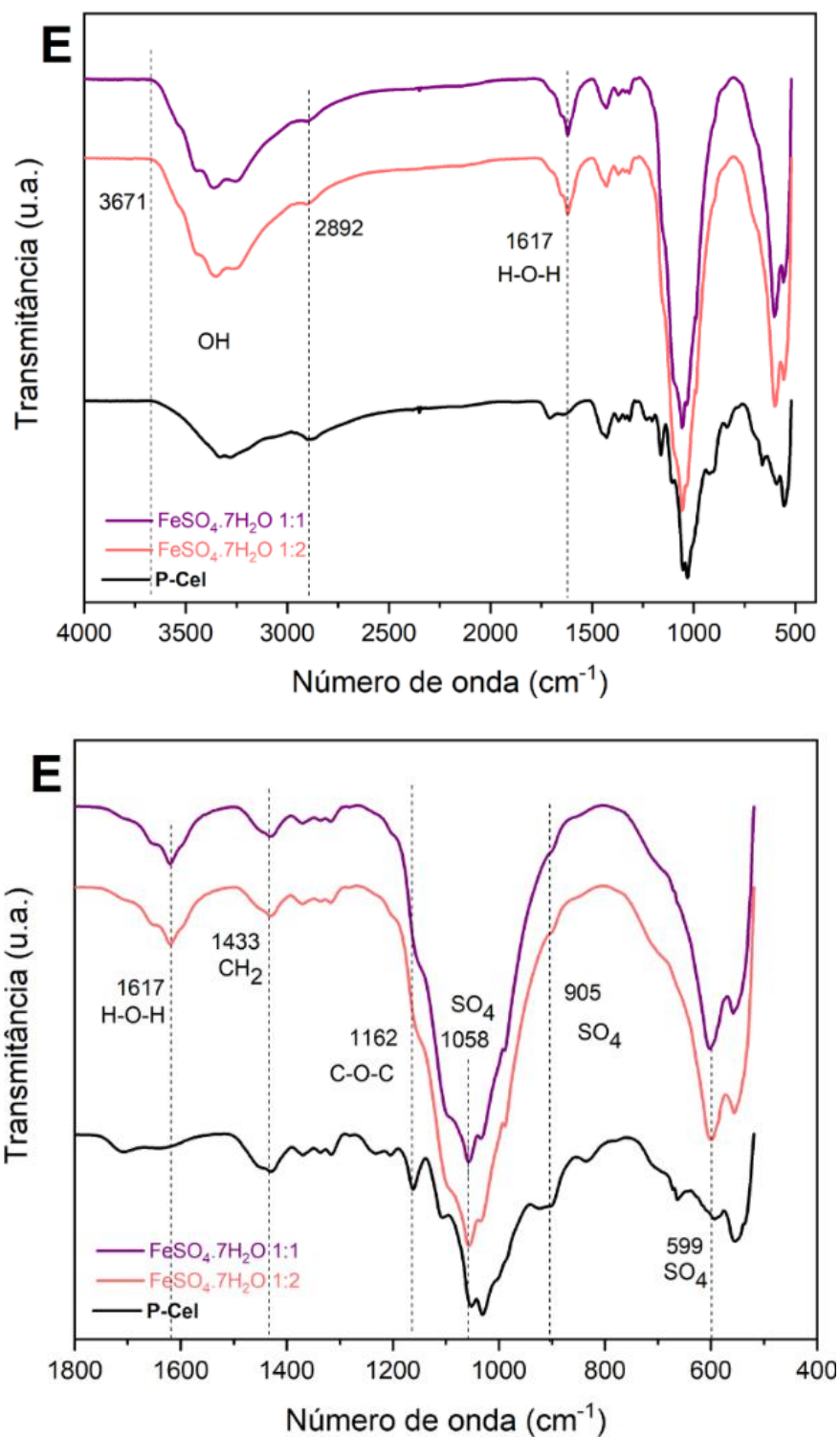
Fertilizantes/ Grupos funcionais	OH cm^{-1}	H-O-H cm^{-1}	CH_2 cm^{-1}	C-O-C cm^{-1}	SO_4 cm^{-1}
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3653 - 2920	1645	1430	1162	1052 -912 - 610
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3671 - 2892	1617	1433	1162	1058 -905 - 599
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3678 - 2946	1632	1436	1162	1052 – 934 - 599

Figura 15: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



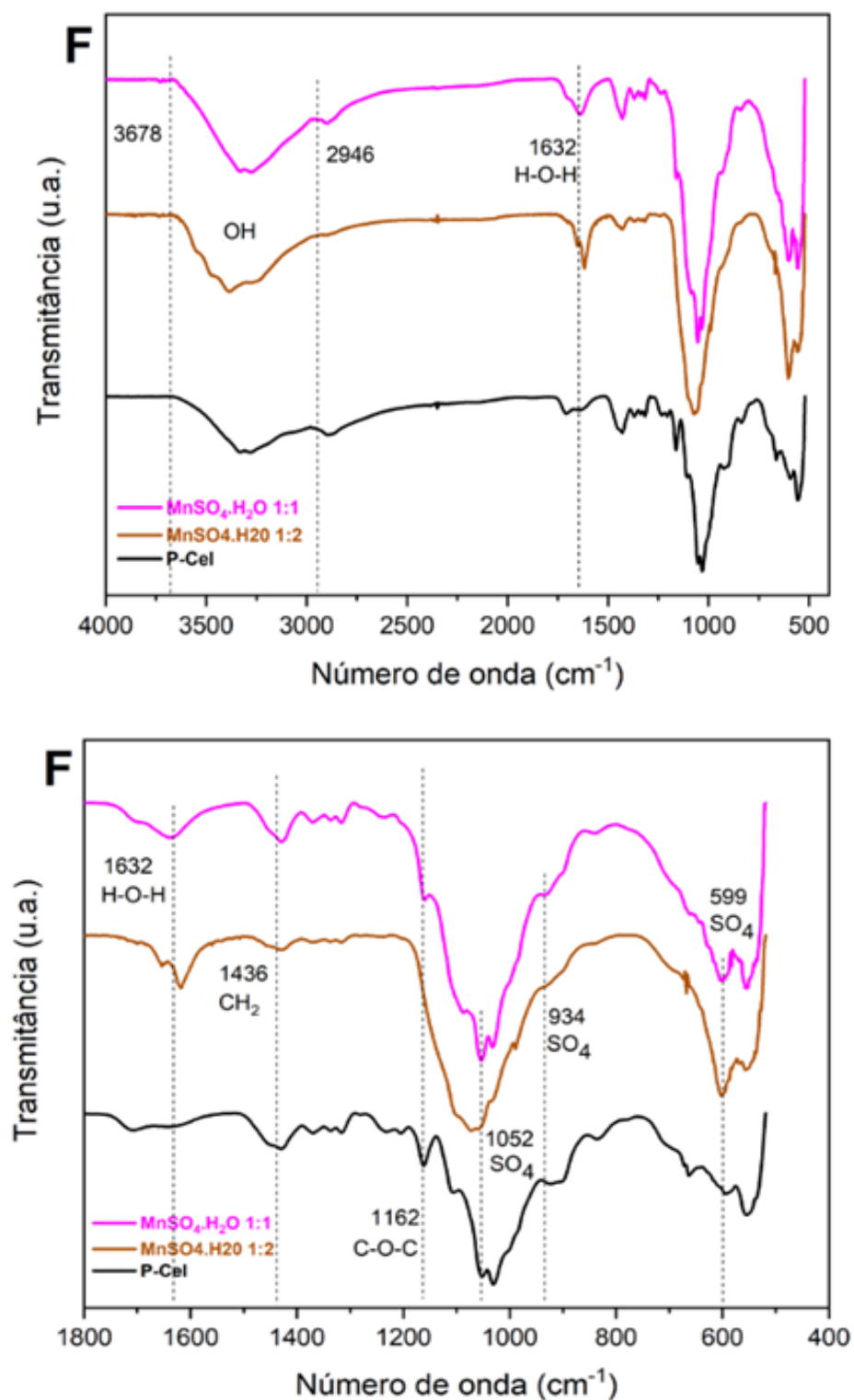
Fonte: Própria autoria

Figura 16: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes de P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



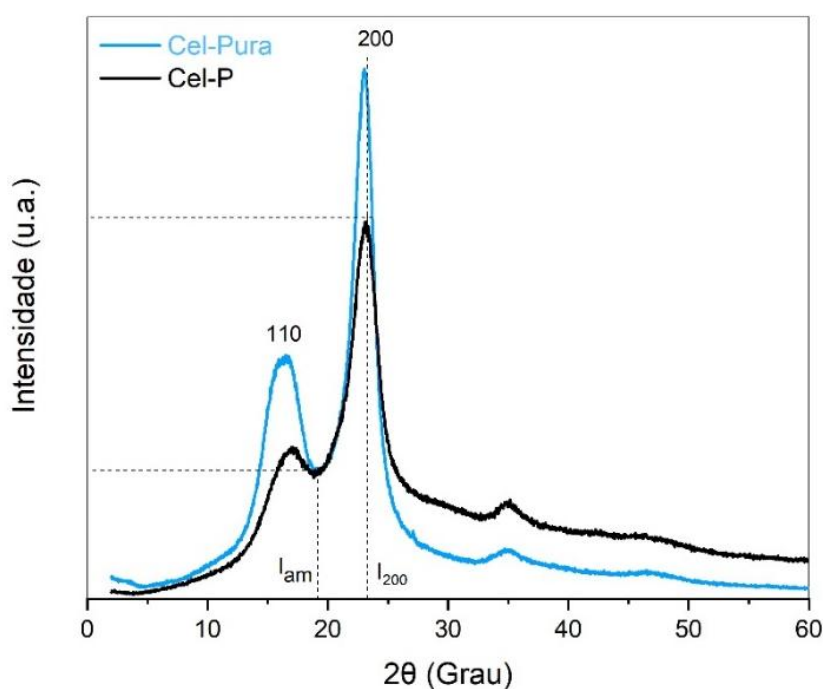
Fonte: Própria autoria

6.2.2 – Difratometria de raio X (DRX)

A determinação do grau de cristalinidade é importante para entender o comportamento dos filmes celulósicos, uma vez que estes filmes possuem regiões cristalinas e amorfas. Essa determinação permite observar as mudanças que ocorrem na estrutura do material, tanto na região cristalina quanto amorfa.

A Figura 18 mostra os difratogramas dos filmes Cel e P-Cel. Ambas as curvas apresentam picos de difração característicos da celulose pura relacionados aos planos cristalográficos 110 e 200 em $2\theta = 16,55^\circ$ e $23,27^\circ$, respectivamente (JIANG AND HSIEH, 2015). De acordo com MESSA et al. (2022), a inclusão de grupos fosfóricos causou alterações na P-Cel, inclusive o índice de cristalinidade (Crl) para Cel-P (66%) foi ligeiramente inferior ao da celulose (76%). Devido a introdução de grupos fosfóricos houve a diminuição do grau de cristalinidade em aproximadamente 10% e alterou a estrutura organizacional da celulose impedindo a sua reestruturação.

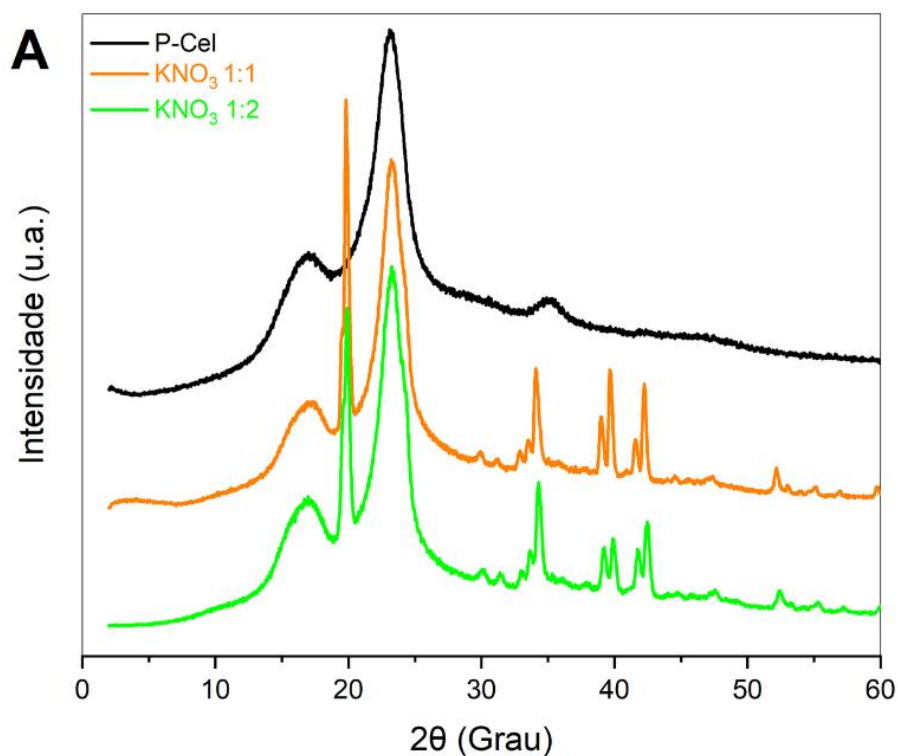
Figura 18: Difratogramas da Cel-Pura e P-Cel

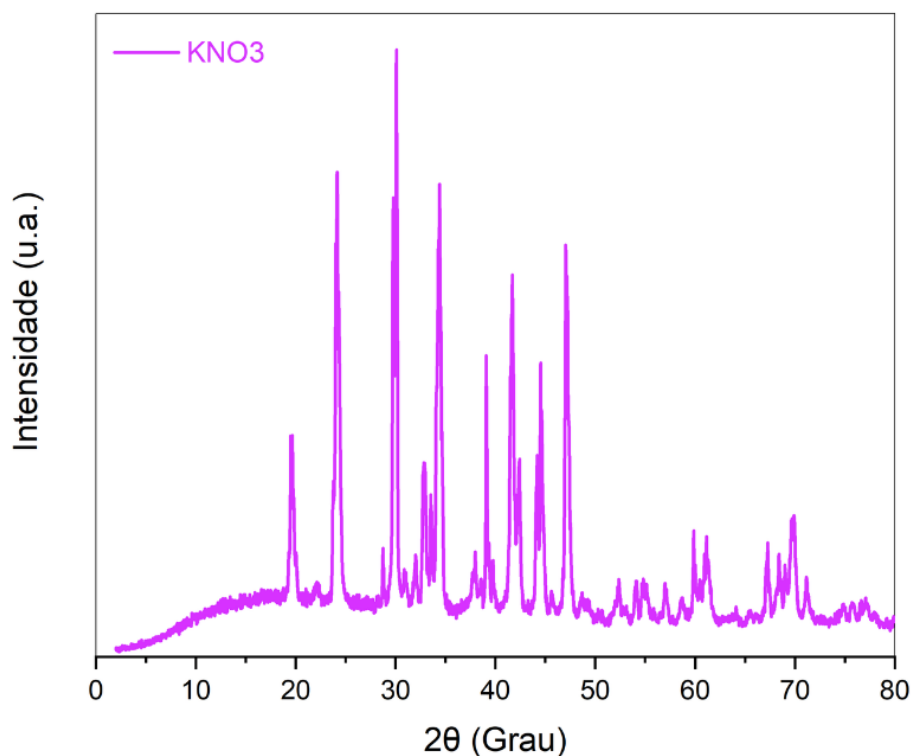


Fonte: Própria autoria

A Figura 19, 20 e 21 apresentam os difratogramas de P-Cel incorporada com sais KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em diferentes proporções. A incorporação de KNO_3 (Figura 19) mostra o aparecimento de picos em 20° , $23,5^\circ$, $34,5^\circ$ e $42,5^\circ$, característicos da estrutura cristalina do KNO_3 . Não houve deslocamento dos picos principais da P-Cel ($2\theta = 20^\circ$ e $23,5^\circ$) com o aumento do teor de KNO_3 mas a alteração na cristalinidade em 53% e 70% nas proporções 1:1 e 1:2, respectivamente, comprovando que a alteração da cristalinidade está de acordo com os teores de KNO_3 presente. Maiores teores de KNO_3 atua como excesso, e isso é observado pelos picos referentes ao sal serem mais intensos.

Figura 19: Difratogramas dos filmes P-Cel contendo KNO_3

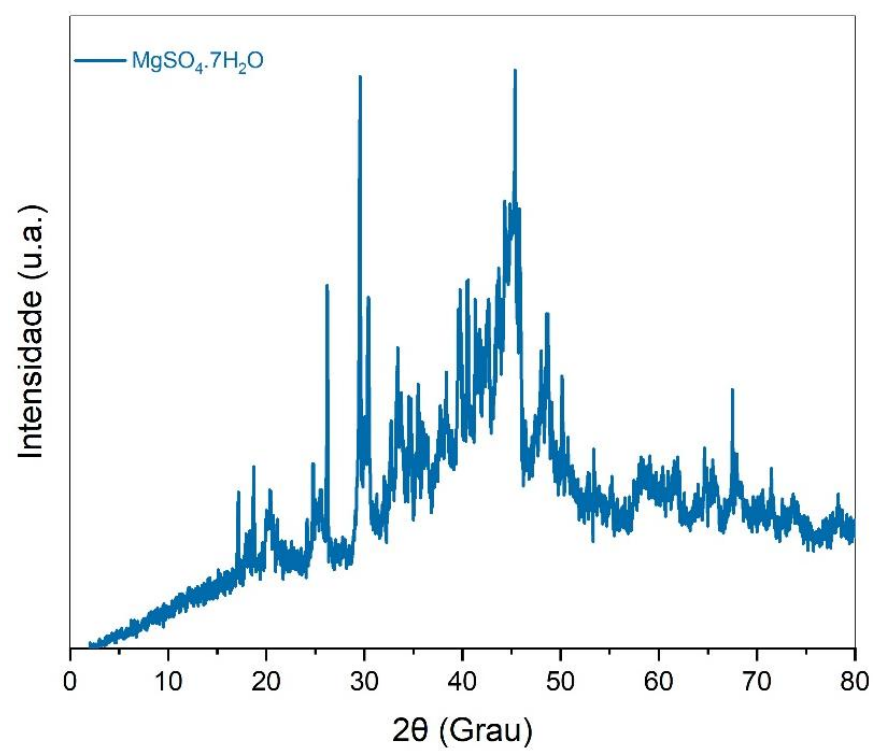
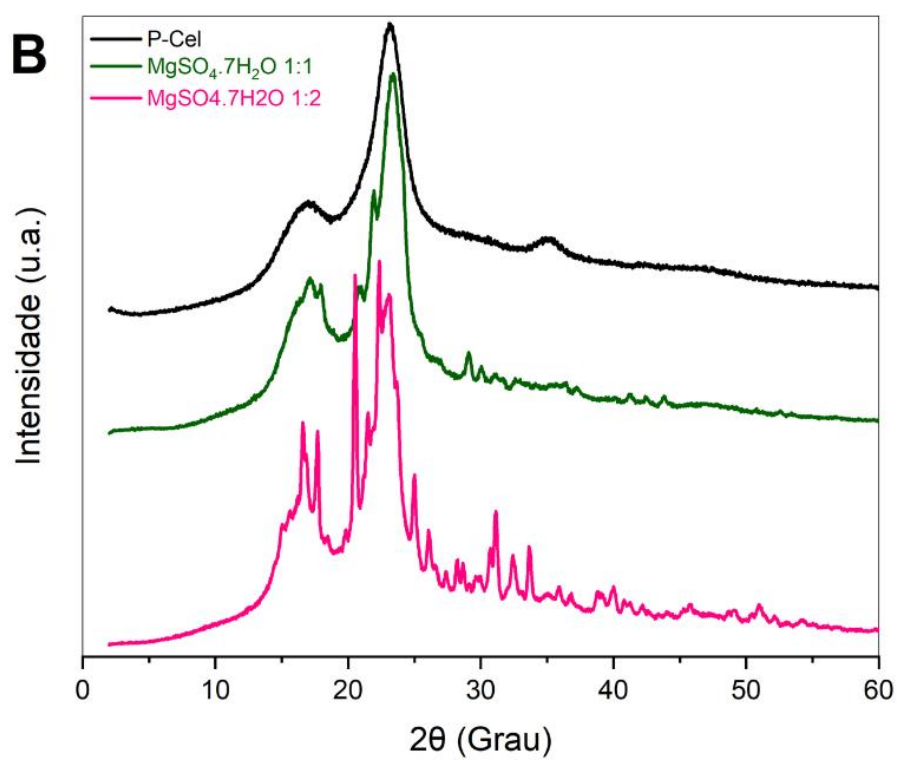




Fonte: Própria autoria

A adição de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Figura 20, mostra o aparecimento de picos referentes a interação do sal nos mesmos ângulos de difração da P-Cel. Este comportamento, novamente indica a cristalização do sal em excesso durante a secagem. Não se observa alteração do pico, apenas novas difrações em $2\theta = 17^\circ, 23^\circ, 29^\circ, 32,6^\circ$ e 40° . Essas alterações são evidenciadas, principalmente, para a proporção 1:2. A cristalinidade da P-Cel foi diminuída para proporção 1:1 e não foi alterada para 1:2, novamente indicativo de que o sal na proporção equimolar possa estar interagindo com a Cel-P, diminuindo as interações entre as cadeias da celulose e não permitindo a total organização de sua estrutura.

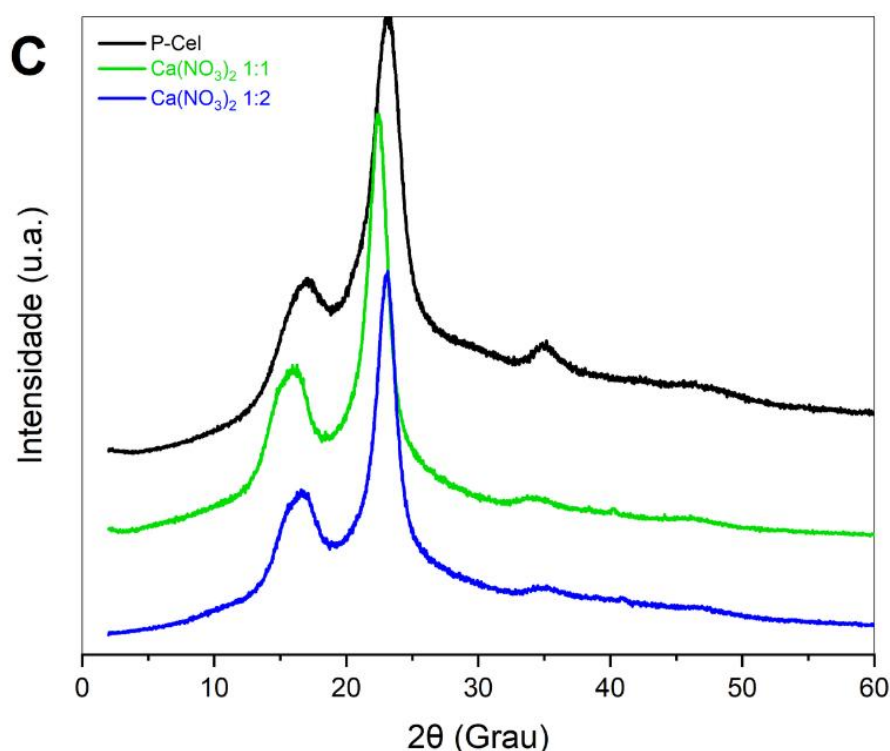
Figura 20: Difratomogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

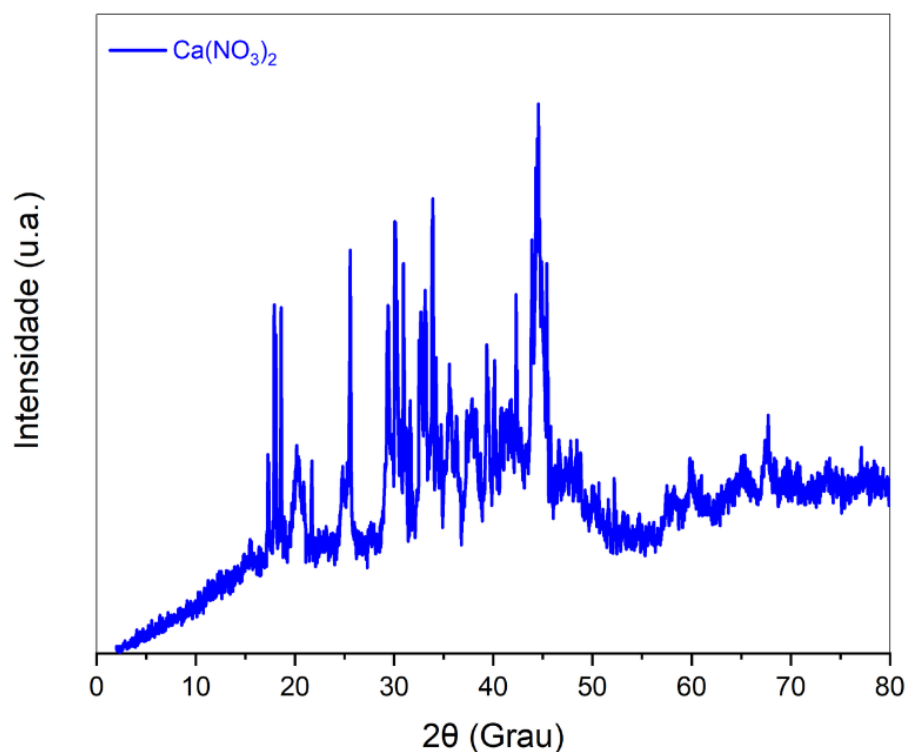


Fonte: própria autoria

A presença de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 21) também contribuiu para alterar a cristalinidade da P-Cel (60% e 71% para 1:1 e 1:2, respectivamente). Adicionalmente, a ausência de picos do sal no filme pode sugerir que (i) o sal não teve tempo suficiente para se reestruturar durante a evaporação do solvente e secagem para a formação do filme e (ii) há uma interação entre P-Cel e o sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que impede a sua reorganização cristalina e a formação de picos nos difratogramas. As forças atrativas entre fosfato e Ca são maiores que Ca e nitrato, o que justifica maiores interações deste sal com a celulose. Estes resultados estão em conformidade aos resultados observados nos espectros de FTIR que mostrou o aparecimento da banda de nitrato para os filmes de P-Cel/ KNO_3 e P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e o aparecimento da banda de sulfato para o filme de P-Cel/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Além disso, é possível inferir que há interação entre os cátions do sal e os ânions fosfatos da P-Cel, contribuindo para uma maior ancoragem dos íons nessa estrutura, Figura 11.

Figura 21: Difratogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

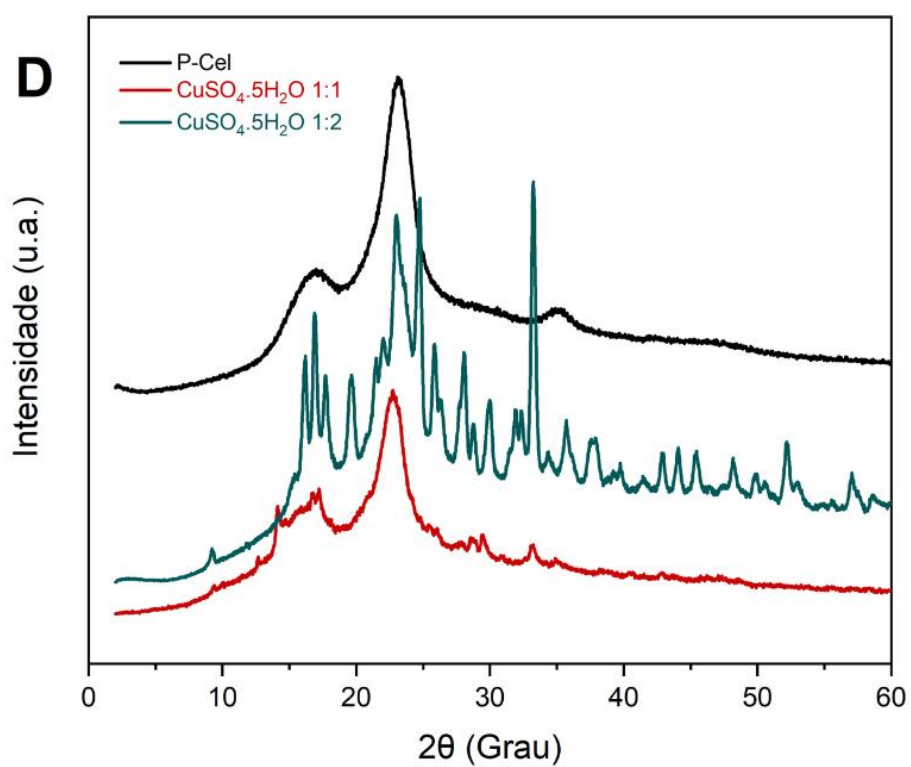




Fonte: Própria autoria

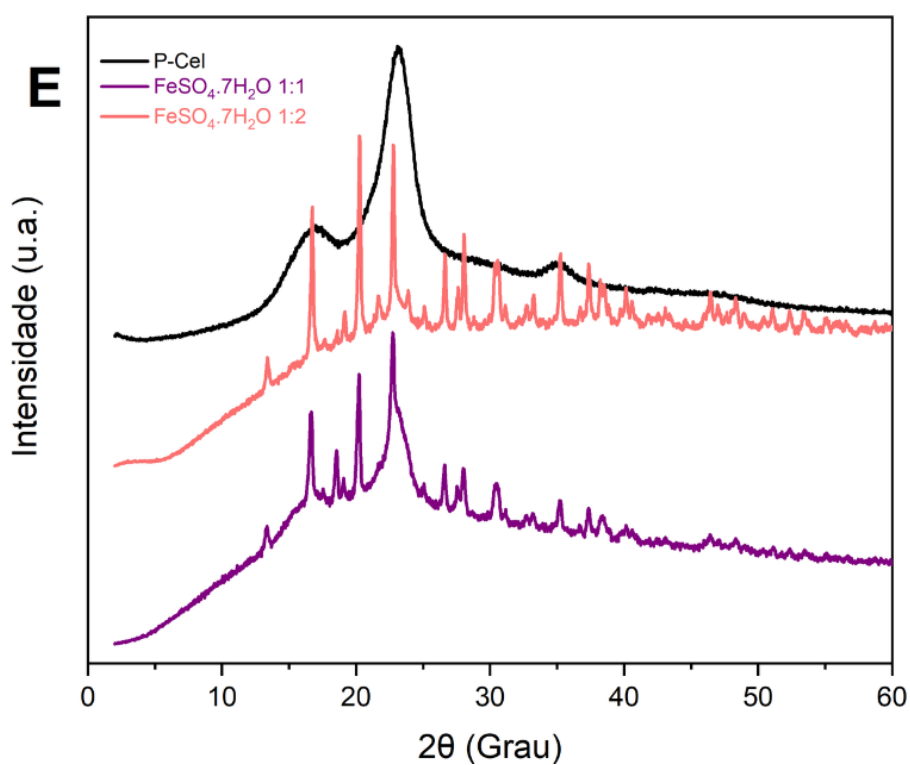
As Figuras 22, 23 e 24 mostram os difratogramas dos filmes P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Em todos os filmes, a proporção 1:2 (com excesso de sal) exibe picos correspondentes aos sais, ocultando os picos característicos da P-Cel. Não foram identificadas mudanças que indiquem interações dos cátions com os íons fosfato, como observado nos macronutrientes, provavelmente devido à menor solubilidade e maior tendência à cristalização dos sais de sulfato.

Figura 22: Difratogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



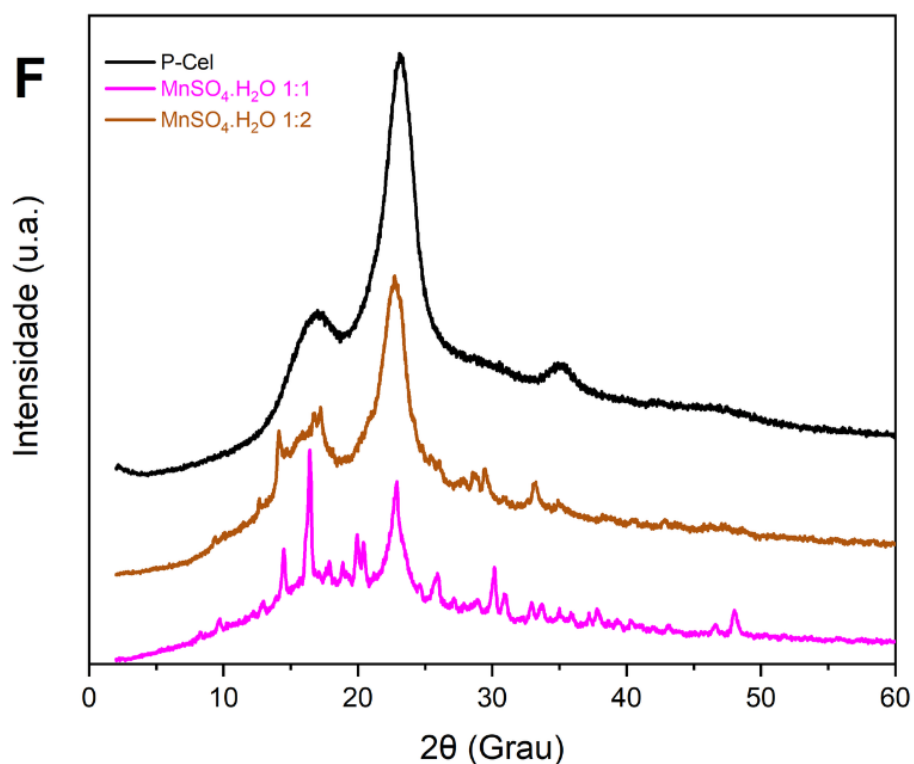
Fonte: Própria autoria

Figura 23: Difratogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

Figura 24: Difratomogramas dos filmes P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

6.2.3 - Análise termogravimétrica (TGA)

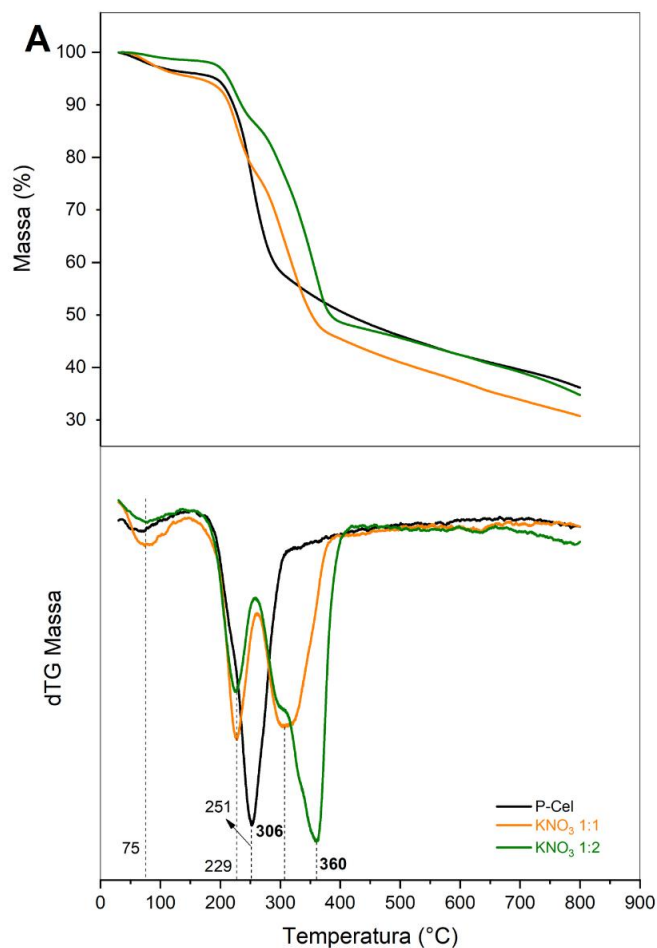
A Figura 25. 26 e 27 mostram as curvas TG/dTG da P-Cel, P-Cel/ KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente. Na curva de P-Cel verifica-se duas etapas de perda de massa, o primeiro ocorre em 75°C , com perda de 6% associada a vaporização da água, enquanto o segundo ocorre em 252°C com 25% de perda de massa devido a decomposição da P-Cel (cadeia polimérica) com pico máximo em 252°C como observado pela dTG, formando um resíduo de 36,6%. O resíduo da P-Cel foi mais alto devido a própria modificação realizada com a introdução do grupo fosfato na molécula. Segundo MESSA et al. (2022) a celulose pura perde 4% de umidade abaixo de 120°C e permanece termicamente estável até 260°C , quando perde ~75% de massa rapidamente até 380°C correspondendo à decomposição da celulose, com um resíduo de 10% a

600°C. Segundo LEE et. al. 2015, a celulose é de natureza hidrofílica e está sujeita a perda de água por desidratação. Na faixa de 50 a 250°C a celulose pura perde massa de água por vaporização. A segunda perda ocorre entre 250 a 350°C devido a desidratação e decomposição da celulose. Nesta fase a celulose é carbonizada devido a degradação térmica oxidativa e destruição térmica da estrutura cristalina (LEE, et. al. 2015). A menor estabilidade térmica da P-Cel sugere um mecanismo de decomposição térmica diferente da celulose pura, provavelmente devido à substituição dos grupos hidroxilas da celulose por grupos fosfatos, o que minimiza a energia de ativação para a decomposição das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a estabilidade térmica é reduzida (MESSA, et al. 2021), o que explica a obtenção de maior resíduo para P-Cel.

A curvas TG da P-Cel/ KNO_3 , (Figura 25), apresenta três eventos térmicos. A primeira etapa está associada à perda de água de ~ 6,5% em ambos os materiais. A segunda ocorre em 229°C para ambos os filmes com a decomposição principalmente da P-Cel, a terceira perda de massa ocorre em 397 °C e 360°C para os filmes 1:1 e 1:2, respectivamente, devido a decomposição do fertilizante. Embora os diferentes estágios de decomposição dos materiais sejam discretos, eles sugerem decomposição não simultânea envolvendo núcleos cristalinos e as superfícies com grupos fosfatos de K (MESSA, 2022). Não houve variação significativa no teor de decomposição da P-Cel em função da quantidade de fertilizantes, mantendo-se em torno de 45% a 800°C. Os resíduos carbonizados próximos a 795 a 800 °C, são referentes à óxidos de potássio (30 – 34,7 %), que aumentam com o aumento das cargas de KNO_3 , deixando um pouco mais de resíduos que a P-Cel. A maior quantidade de resíduos para a composição P-Cel/ KNO_3 condiz com a condição do KNO_3 ser

mais estável termicamente, e o potássio influenciou a estabilidade térmica do filme e dos resíduos deixados (MESSA, 2022).

Figura 25: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo KNO_3 .

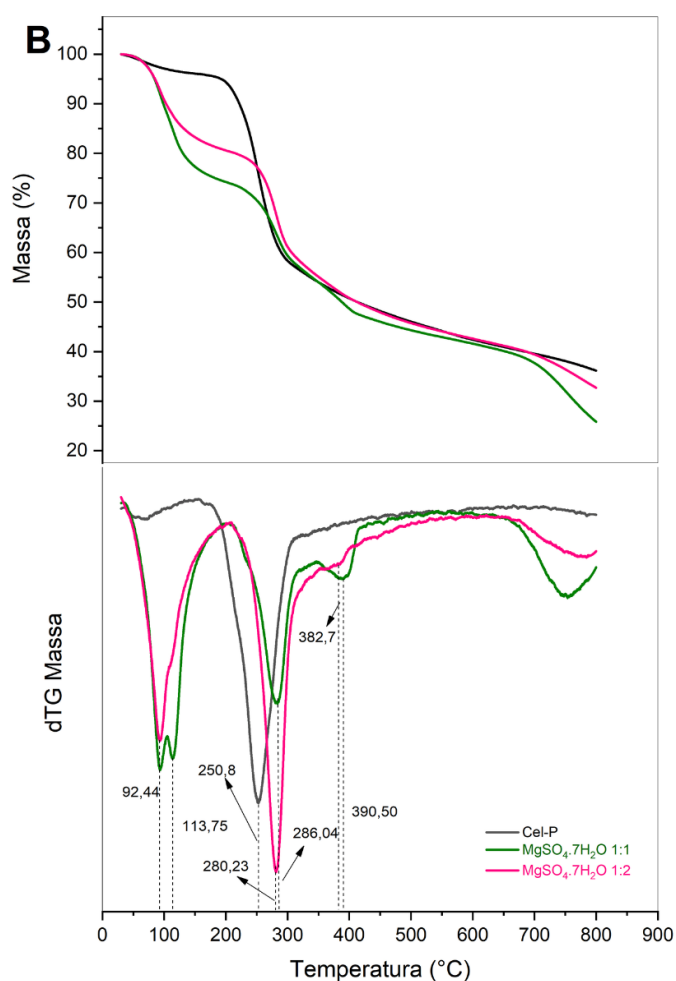


Fonte: Própria autoria

A termodecomposição do P-Cel/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (Figura 26), ocorre em várias etapas devido a quantidade de água de hidratação presente no sal. De acordo com a literatura (ESSEN, et. al. 2008) as águas de hidratação são liberadas em diferentes temperaturas devido às diferentes esferas de hidratação sendo que todas as águas são liberadas até 300 °C. A termodecomposição da P-Cel ocorre na faixa de 253 °C e uma pequena variação da perda de massa

que corresponde a degradação térmica, ocorre em função do teor de sal em 383 °C para P-Cel/MgSO₄.7H₂O 1:1 e em 391 °C para P-Cel/MgSO₄.7H₂O 1:2. Assim como observado nas análises de FTIR e DRX, as quantidades em excesso de sal são claramente observadas nas análises. Nas curvas DTG verifica-se, por exemplo, as etapas de perda de água mais claramente, sendo que para proporção 1:1, os menores teores proporcionam uma interação do Mg com os grupos fosfatos, diminuindo a possibilidade de reorganização do sal MgSO₄ e consequente esfera de hidratação.

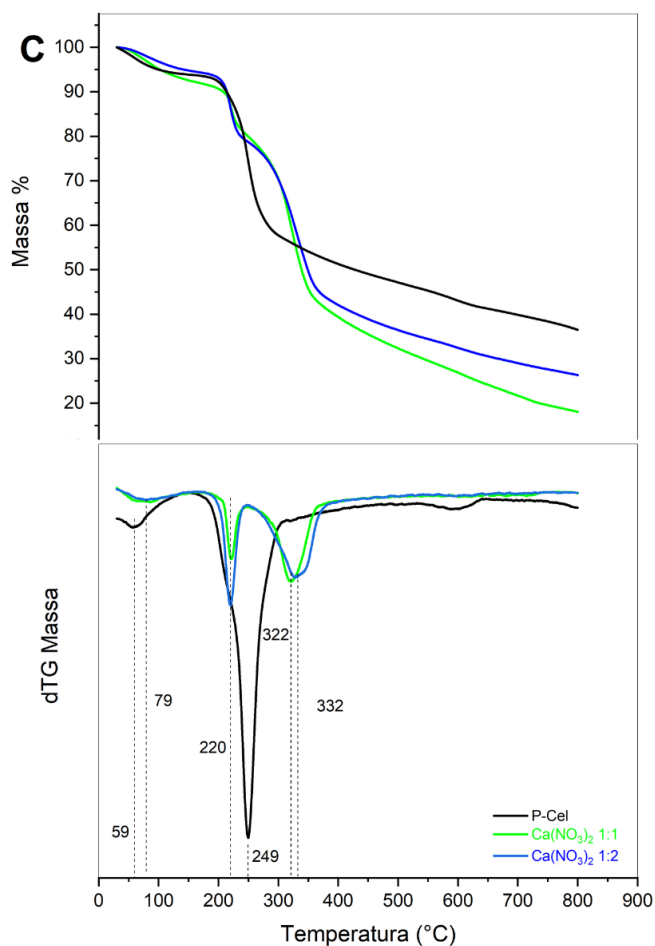
Figura 26: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo MgSO₄.7H₂O.



Fonte: Própria autoria

As curvas de TG da P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Figura 27, mostram três principais eventos térmicos. O primeiro ocorre em 79 °C e corresponde à vaporização de água com perda de 21%. O segundo, em 220°C, para as proporções 1:1 e 1:2 com a decomposição da P-Cel, e a terceira etapa em 322° e 332° C para 1:1 e 1:2, respectivamente, e corresponde à decomposição do fertilizante (18 e 26%, respectivamente), o resíduo gerado do filme 1:1 é menor porque houve mais interações da P-Cel com os íons do fertilizante, uma vez que estão em quantidades equimolares, enquanto que o filme com proporção 1:2 existe fertilizante em excesso. De acordo com a literatura, o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ perde 24% de massa na vaporização da água em temperaturas menores que 220°C e se decompõe acima de 800°C (VOLLMER, et.al., 2012).

Figura 27: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Fonte: Autoria própria

A Figura 28, 29 e 30 mostram as curvas TG e dTG dos filmes P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Para uma análise mais detalhada das curvas TG, é importante compreender os processos de decomposição dos sais. A degradação do filme P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ocorre em várias etapas, Figura 28. As etapas iniciais (34°C a 236°C) estão relacionadas à perda de água de hidratação, sendo o mecanismo de desidratação descrito pelas equações 1 e 2, enquanto a reação 3 descreve a decomposição do sal. (GADALLA, 1984; TURNER; HALFPENNY; ROBERTS, 2017). Os eventos subsequentes ocorrem tanto a decomposição do CuSO_4 em

CuO quanto a degradação da cadeia polimérica P-Cel (355 °C e 383 °C para 1:1 e 1:2, respectivamente). Verificou-se que maiores teores de sal no filme resultam em comportamento mais semelhante ao sal e que teores equimolares há comportamento intermediário entre a P-Cel e o sal. Este resultado se assemelha ao observado para os sais de Ca e Mg, indicando interação do cátion bivalente com os íons fosfatos da celulose. Adicionalmente, verificou-se resíduos maiores para menores teores de sais, o que também subsidia a hipótese de maiores interações da P-Cel com o sal e decomposição parcial da matéria orgânica.

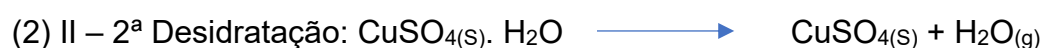
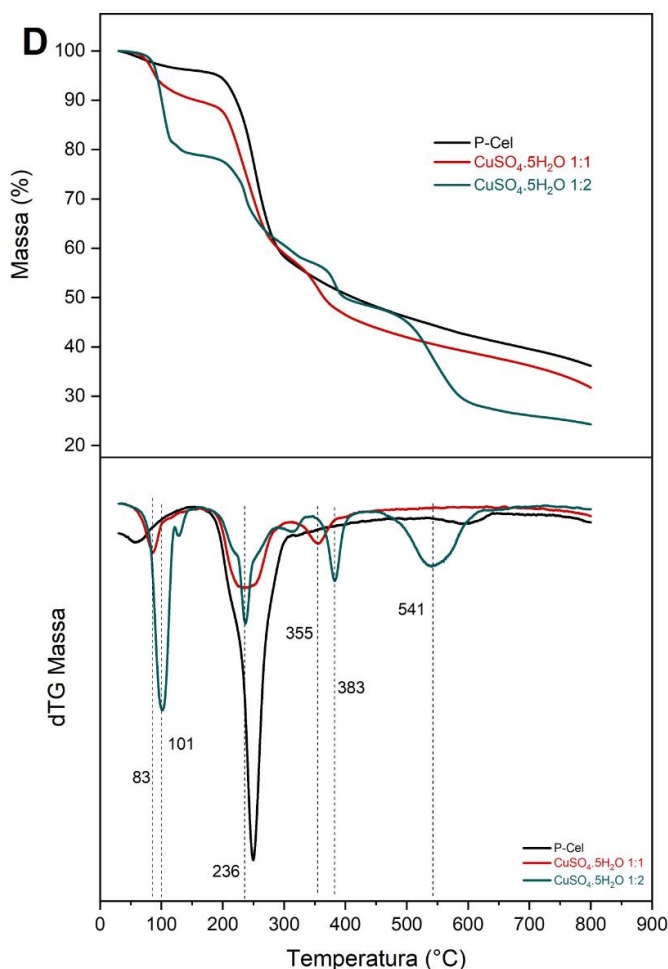


Figura 28: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Fonte: própria autoria

A Figura 29 mostra quatro eventos relacionados à degradação do filme $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os dois primeiros eventos correspondem à perda de massa devido à água de hidratação, que pode ser descrito pelas equações 4, 5 e 6 (MASSET; POINSON; POIGNET, 2006; WANG; DEBELAK; ROTH, 2007). Após a terceira etapa de desidratação, ocorre a degradação da P-Cel em 339°C, resultando em uma perda de massa de 12% e 9%, com resíduos de 10% e 31% para os filmes nas proporções 1:1 e 1:2, respectivamente. O quarto evento térmico refere-se à decomposição de FeSO_4 em Fe_2SO_3 , (reação 7), ocorrendo

em 503°C no filme na proporção 1:1 e 528°C na proporção 1:2. Verificou que maiores teores de sal no filme resultam em comportamento mais semelhante ao do sal puro. Em quantidades equimolares, o comportamento é intermediário, similar ao observado nos sais de Cu, Ca e Mg, dado que Fe^{2+} , sendo um cátion bivalente, interage mais facilmente com os ânions fosfato da P-Cel. A maior quantidade de resíduo na proporção 1:2 pode ser atribuída ao excesso de sal que pode ter impedido a interação dos íons com Fe^{2+} com a P-Cel.

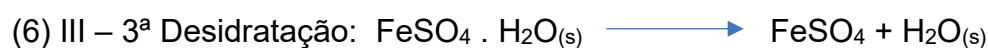
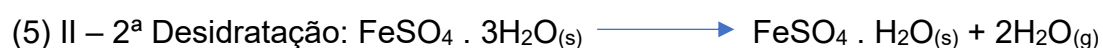
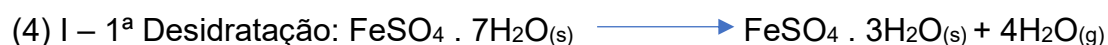
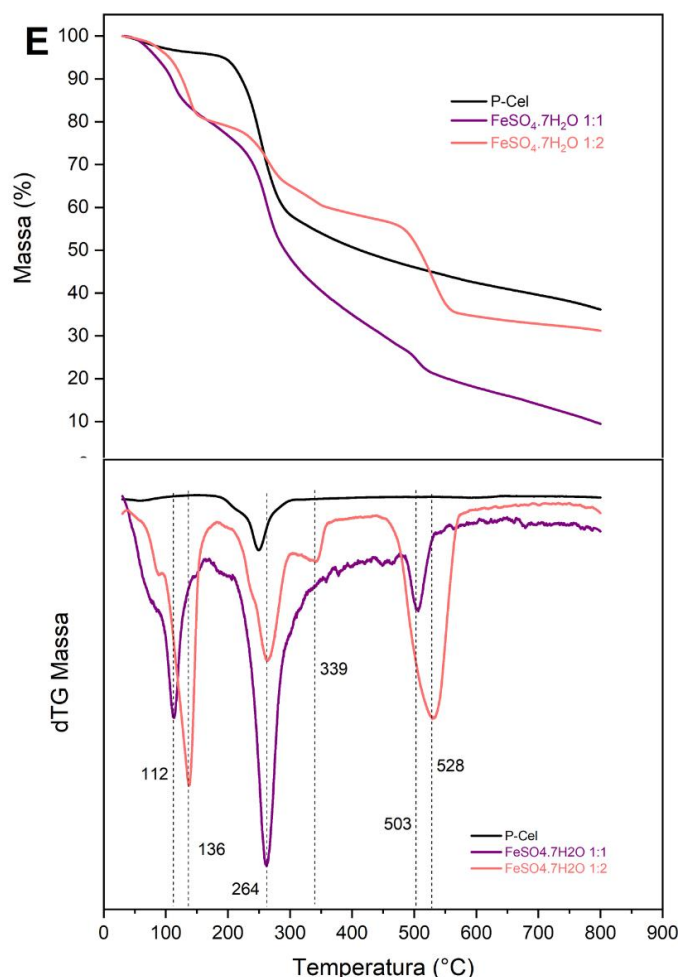


Figura 29: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

Para o filme P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 30), o processo de degradação térmica pode ser dividido em cinco eventos distintos. Os três primeiros, ocorrendo entre 30°C e 272°C, estão associados à perda de água de hidratação, com o mecanismo de desidratação descrito pela equação 8 (GADALLA, 1984; TURNER; HALFPENNY; ROBERTS, 2017). No quarto evento ocorre a decomposição da cadeia polimérica em 350°C para proporção 1:1 e em 370°C para 1:2. A 716°C, ocorre a decomposição do sal, onde a degradação térmica está relacionada à conversão de MnSO_4 em Mn_3O_4 , conforme descrito pela

equação 9. Semelhante ao observado no filme P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:1, o filme P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1:1 deixou um resíduo maior (37%) comparado ao filme na proporção 1:2 (33%), corroborando a hipótese de que maiores interações entre a P-Cel e o fertilizante resultam em uma decomposição parcial da matéria orgânica. A incorporação dos sais influenciou a quantidade de resíduo, com perdas de massa de 6% para a proporção 1:1 e 14% para a proporção 1:2, sugerindo que a proporção mais alta de sal (1:2) favoreceu a decomposição mais intensa da matriz polimérica.

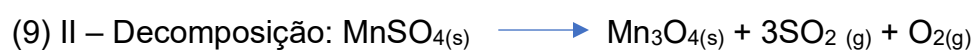
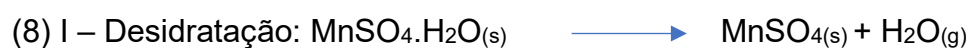
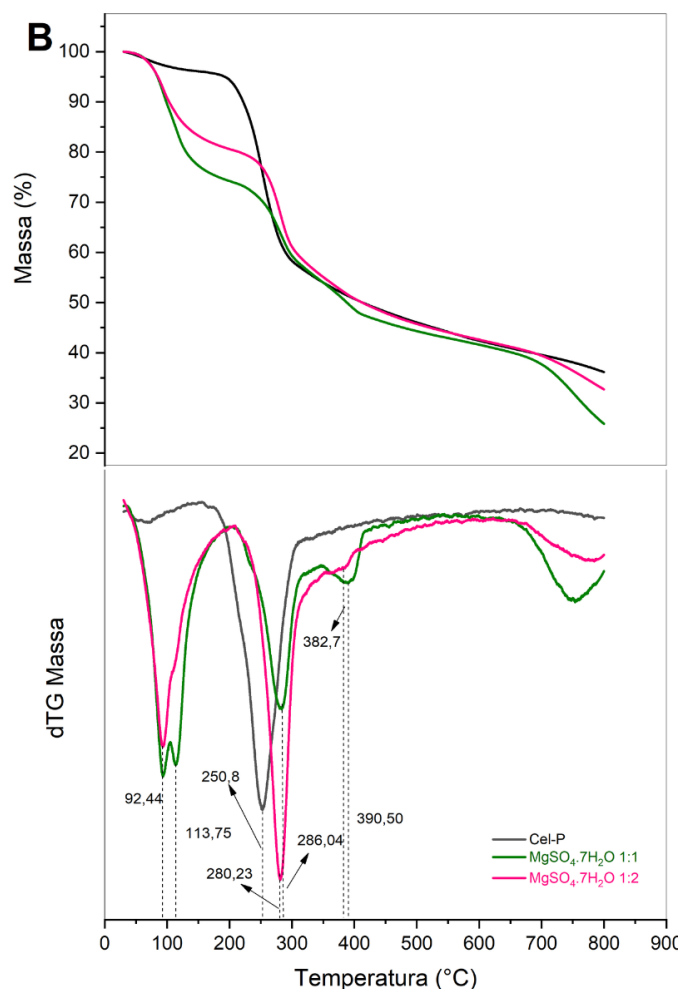


Figura 30: Curvas de TG e dTG dos filmes de P-Cel contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

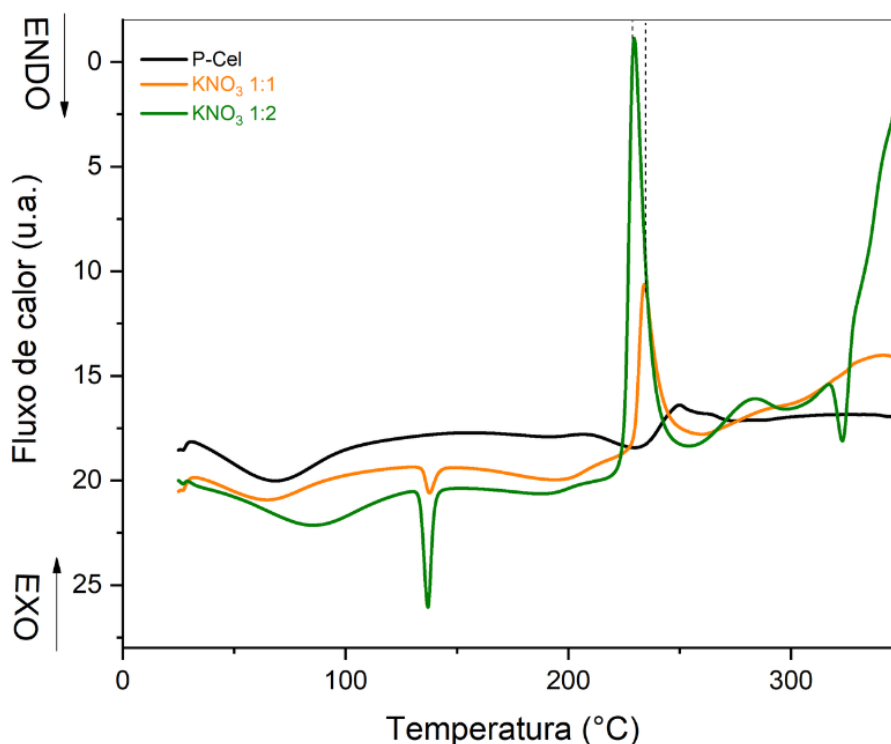
6.2.4. – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 31, 32 e 33 mostram as curvas DSC dos filmes P-Cel incorporados com sais KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em diferentes proporções.

As curvas de P-Cel/ KNO_3 , Figura 31, apresenta três principais eventos térmicos. O primeiro evento endotérmico, entre 50 °C e 100 °C, corresponde à perda de água por desidratação. Em 137 °C, ocorre a transição da estrutura cristalina do KNO_3 de ortorrômbica para trigonal (FRANÇA, et al. 2021). Aos

240°C, observa-se a degradação da P-Cel com alta entalpia devido ao efeito de oxidação do nitrato (evento exotérmico) (FRANÇA, et al. 2021). -A diferença entre os teores de sal utilizados se reflete na intensidade dos picos, sendo que o pico mais intenso corresponde ao maior teor de sal. A degradação da P-Cel/ KNO_3 1:1 apresenta um pequeno deslocamento para uma temperatura superior, que reflete a interação do fertilizante e a P-Cel.

Figura 31: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo KNO_3 .

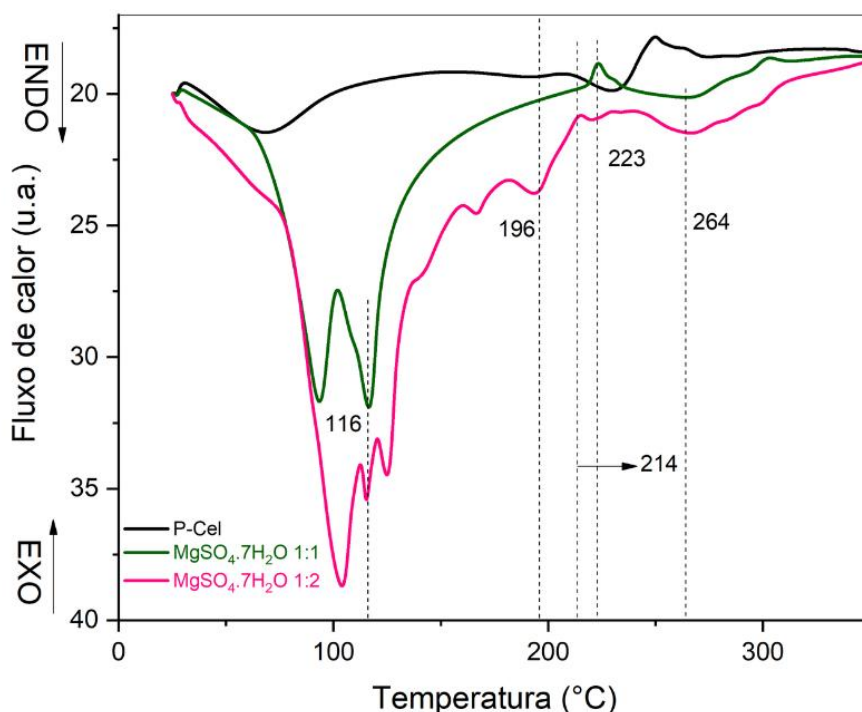


Fonte: Própria autoria

A Figura 32 mostra as curvas de P-Cel/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas proporções 1:1 e 1:2. Dois eventos térmicos principais são observados: o primeiro, referente à perda de água por desidratação (50- 116°C para 1:1 e 50- 196°C para 1:2). A água de hidratação presente no $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ está fortemente ligada à estrutura cristalina devido às interações intermoleculares. O efeito do excesso de sal no comportamento térmico é evidente pois o MgSO_4 em excesso se comporta como sal na matriz e absorve a água de hidratação, resultando em eventos seguidos

de degradação térmica, típico de termodecomposição de sais hidratados. O segundo evento exotérmico refere-se ao processo de degradação da P-Cel em 223°C e 214°C para filmes 1:1 e 1:2, respectivamente seguida por um processo endotérmico com perda de massa em 264°C devido a fusão do material residual.

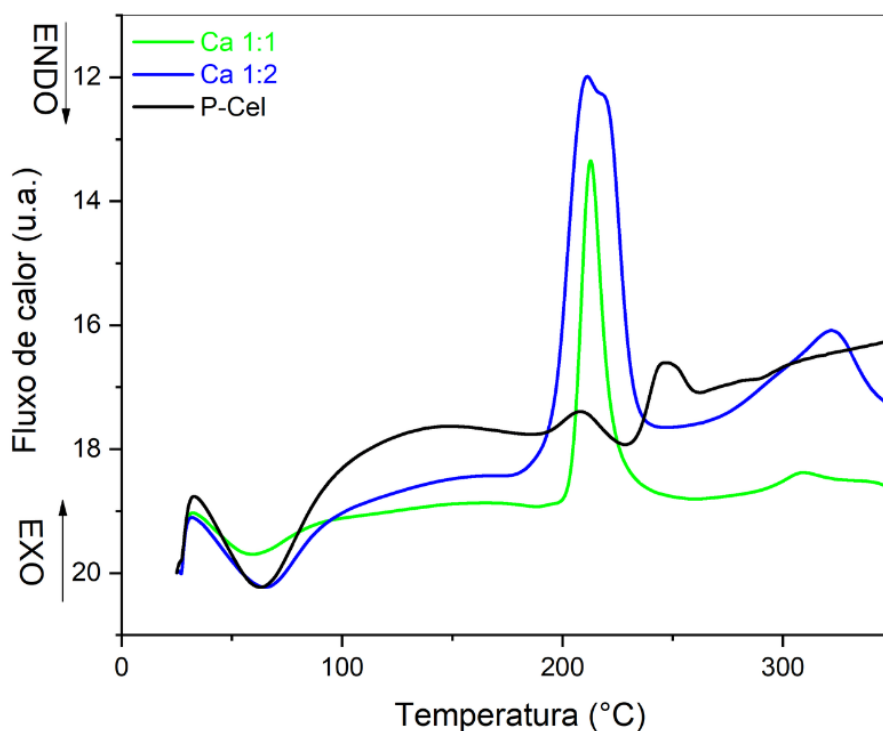
Figura 32: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

Para P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:1 e 1:2, (Figura 33), observa-se três principais eventos térmicos. O primeiro evento endotérmico, entre 50° e 100°C, está relacionado à desidratação. O segundo evento, exotérmico, em 200°C, devido à degradação da celulose, com alta entalpia causada pelo efeito oxidativo do nitrato (FRANÇA, et. al. 2021). Um terceiro evento exotérmico é atribuído à decomposição restante da matéria orgânica.

Figura 33: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.



Fonte: Própria autoria

Os resultados de DSC e TGA foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica e compreender o processo de decomposição dos filmes de P-Cel incorporados com macronutrientes. Os filmes apresentaram comportamentos semelhantes, com exceção do filme P-Cel/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que mostrou diferenças no evento de desidratação devido às sete águas de hidratação presentes no sal.

As análises térmicas corroboraram com os dados obtidos em FTIR e DRX, confirmando a presença dos macronutrientes nos filmes. De acordo com as análises de caracterização e titulação condutimétrica, os filmes de P-Cel foram produzidos com cargas aniônicas (PO_4^{3-}) e houve a formação dos filmes de P-Cel com incorporação dos fertilizantes. As análises apresentaram que, os filmes com excesso de sal possuem comportamento semelhante ao sal puro. Filmes em que houve incorporação dos fertilizantes em quantidades equimolares

mostraram interações dos íons positivos, principalmente íons bivalentes, com a P-Cel aniônica. Devido a essa maior interação P-Cel/íons as moléculas de água ficam livres e se ligam por interações intermoleculares com as hidroxilas da P-Cel.

A Figura 34, 35 e 36 mostram as curvas DSC dos filmes P-Cel contendo os sais precursores dos micronutrientes Cu, Fe e Mn. Observa-se em todos os casos que os principais eventos endotérmicos são referentes aos processos de desidratação, com perdas de água em diversas etapas. Os sais sulfatos, são sais com grande esfera de hidratação e com energias de ligação diferentes para cada água, o que reflete em diferentes temperaturas. Vale ressaltar, que o teor de sal interfere nos processos de saída da água, sendo que para quantidades equimolares Cel-P/sal, menores teores de água são observados (intensidade do pico na curva DSC). Adicionalmente, algumas peculiaridades são, também, observadas para os diferentes sais. Por exemplo, as curvas DSC dos filmes P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura 35) mostram eventos endotérmicos significativos. Para ambos os filmes com diferentes proporções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, observa-se um evento endotérmico em $\sim 125^\circ\text{C}$, atribuído à perda da água de hidratação. No entanto, o filme com a proporção de 1:2 apresentou um evento mais acentuado em comparação com a proporção 1:1, sugerindo maior quantidade de água de hidratação. Sugerimos que Fe^{2+} tem interações com grupo fosfato (PO_4^{3-}), o que reduz sua capacidade de se ligar às moléculas de água de hidratação, resultando em uma diminuição da higroscopicidade do filme. Este fenômeno é evidenciado pela diminuição da intensidade do pico endotérmico em 125°C para a proporção 1:1. Além disso, um segundo pico endotérmico é observado a $\sim 289^\circ\text{C}$, atribuído à presença de uma molécula de água fortemente ligada à estrutura da P-Cel,

que não foi completamente removida durante a primeira transição endotérmica. Esta molécula de água residual pode estar interagindo com a matriz de celulose de maneira mais robusta, possivelmente devido a interações específicas entre a celulose e o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ESSEN, et. al. 2008).

Os filmes de celulose (P-Cel) contendo $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas proporções 1:1 e 1:2, Figura 36, apresentaram picos endotérmicos que indicam processos de desidratação distintos. Para o filme com proporção 1:1, o pico endotérmico ocorre a 80°C , enquanto para o filme com proporção 1:2, este evento ocorre a 160°C . Esses picos são atribuídos à perda da água de hidratação. Além disso, um segundo evento endotérmico é observado a 255°C para o filme 1:1 e a 266°C para o filme 1:2, referindo-se à água de ligação do sal. A quantidade de calor envolvida em cada etapa de desidratação varia entre as proporções 1:1 e 1:2, sugerindo que a interação do Mn com a matriz de celulose (P-Cel) difere em cada caso. Essas variações podem ser explicadas pela diferente quantidade de Mn presente em cada proporção, influenciando as interações entre o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a estrutura da celulose.

Os filmes de Fe e Mn não apresentaram eventos exotérmicos nas curvas DSC, uma vez que a degradação desses filmes ocorre em temperaturas mais altas do que realizada neste trabalho. No entanto, esses eventos podem ser observados nos dados de TGA. De acordo com os resultados obtidos, os dados de DRX corroboram com os resultados de TGA e DSC, indicando que as águas de hidratação se tornam livres quando os cátions se ligam ao fosfato da P-Cel. Essas águas podem permanecer retidas na matriz de celulose e serem liberadas em um evento endotérmico isolado e menos intenso a temperaturas mais elevadas, devido à ligação mais forte com a estrutura da P-Cel. Os dados de

FTIR também mostraram a influência das moléculas de água nas interações dos filmes, confirmando a presença e o papel das águas de hidratação. As diferenças observadas entre os filmes de P-Cel e os filmes de P-Cel incorporados com macro e micronutrientes indicam a incorporação efetiva dos fertilizantes.

Figura 34: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

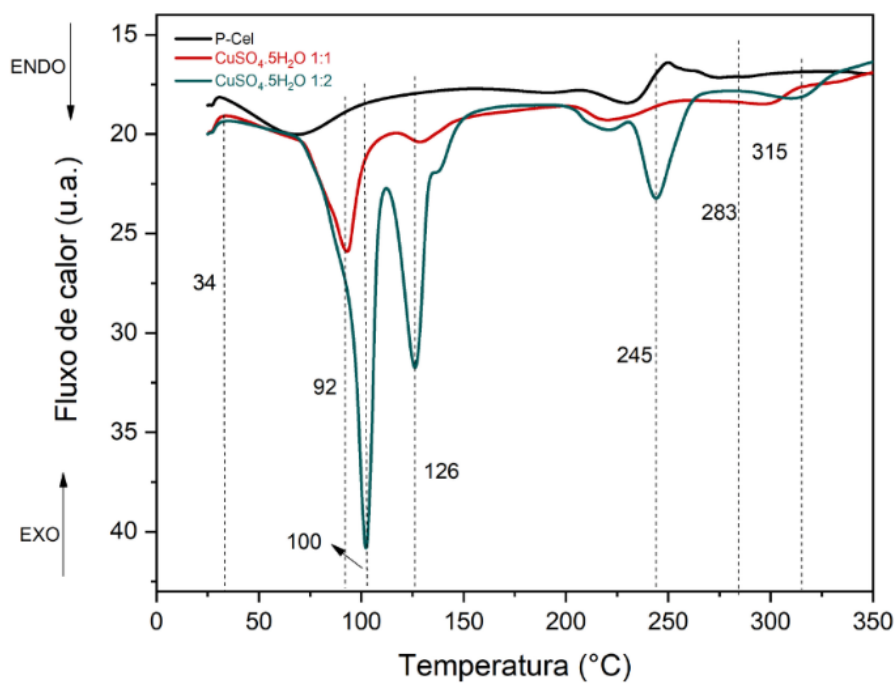
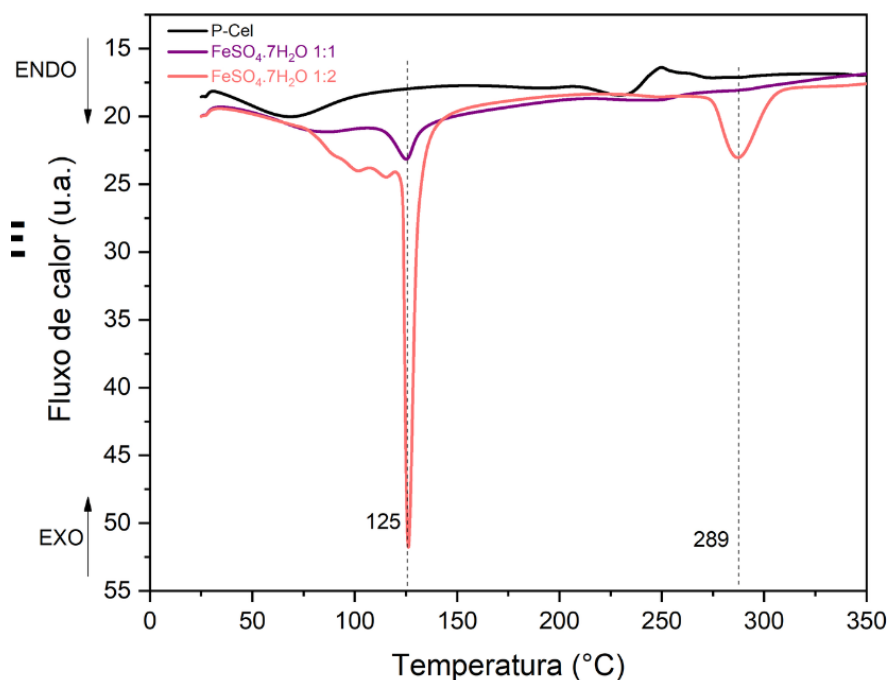
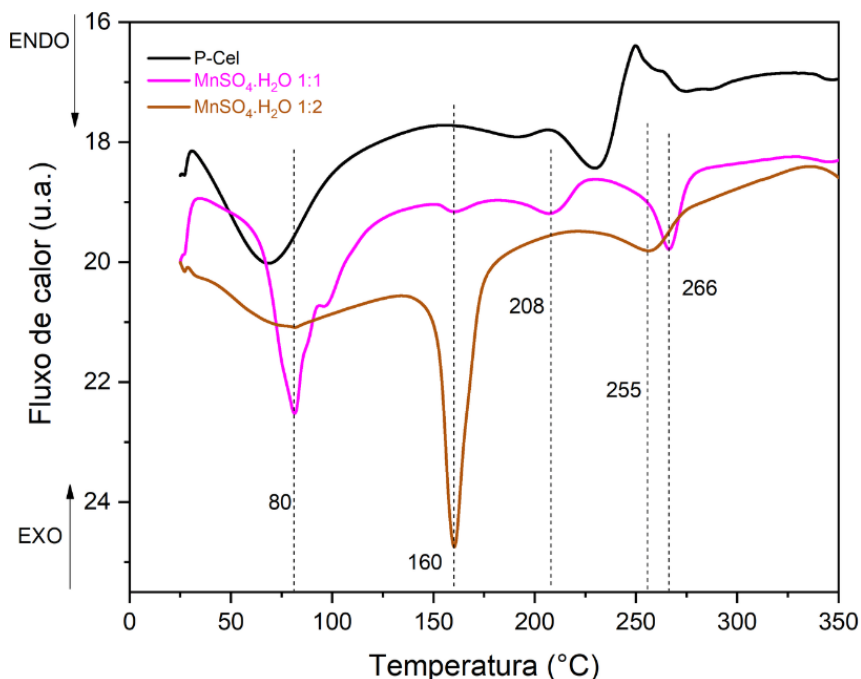


Figura 35: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

Figura 36: Curvas de DSC dos filmes de P-Cel contendo e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Própria autoria

6.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 37 (A, B, C, D, E, G, H, I, J, L, M e N) apresentam a morfologia da superfície dos filmes com macronutrientes P-Cel, P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, P-Cel/ KNO_3 , P-Cel/ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e dos filmes com micronutrientes P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A secagem em estufa das suspensões de P-Cel gerou filmes opacos, semelhantes a papel, com fibras macroscopicamente empacotadas e espessas (~2,4 mm). De modo geral, as superfícies dos filmes de P-Cel apresentaram estruturas fibrilares bem definidas (Figura 37A).

A incorporação dos sais KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alterou a morfologia da superfície da P-Cel. No filme contendo KNO_3 (Figura 37B) observam-se fibras mais compactas com partículas

do sal presentes sobre e entre as fibras, sendo mais evidentes em maiores proporções de KNO_3 . Adicionalmente, na proporção 1:2 (Figura 37C), a superfície apresenta fibras menos definidas e mais rugosas, com aglomerados arredondados bem distribuídos na superfície das fibras, além de alguns fragmentos menores associados.

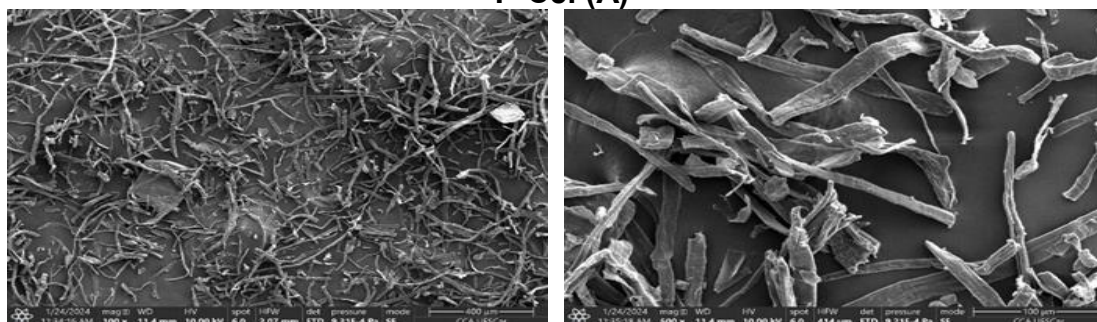
A incorporação do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura 37D) resultou em adesão do sal às fibras, que ficaram cobertas placas contínuas. As alterações nas superfícies dos filmes contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas proporções 1:1 e 1:2 (Figura 37D e E) são bem distintas. No filme com proporção 1:2 a maior quantidade alterou a superfície tornando-a mais espessa e rugosa. Os filmes contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Figura 37F e G) apresentaram uma superfície com fibras densamente aglomeradas e poucos espaços vazios. Diversas áreas mostram com estrutura contínua e sobreposta, com as placas finas dispersas pela superfície do filme, atribuídas ao sal. Este fenômeno é mais acentuado para maiores proporções de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Este comportamento corrobora com os resultados obtidos das análises térmicas e estruturais, onde o sal de cálcio mostrou maiores interações com o P-Cel, devido à força de interação em Ca-PO_4 .

Na figura 37 H mostrou a morfologia dos filmes de P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1 que apresentou fibras com estruturas contínuas, bem definidas e poucos espaços vazios. As fibras apresentaram uma espessura maior uma vez que estão recobertas com sal. Na proporção 1:2 (Figura 37 I), o efeito do sal é mais intenso e apresentou fibras menos definidas com camadas de sais por entre as fibras e sobre elas. Nos filmes contendo P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1 (Figura 37 J), apresentou fibras envolvidas com o sal, alguns espaços vazios e grande parte das partículas do sal está presente sobre e entre as fibras. Na proporção 1:2

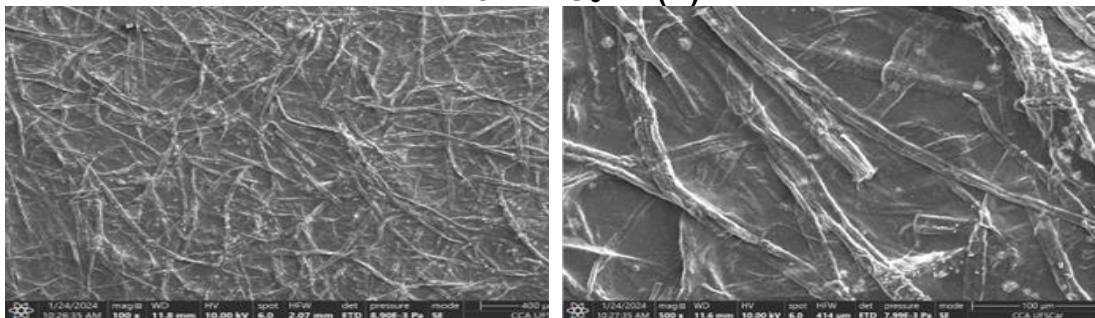
(Figura 37L) observou fibras rugosas e menos definidas e com partículas de sal sobre as fibras e entre elas em maior intensidade e apresentou cavidades entre as fibras. A figura 37M apresentou a morfologia dos filmes de P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:1 com fibras finas com placas extensas do sal dispersas sobre a superfície e com muitos espaços vazios. O filme de P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:2 (Figura 37N) mostram fibras mais definidas, com pequenas placas de sal entre as fibras e com alguns espaços vazios. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos em TGA por exemplo, onde as interações da P-Cel com o fertilizante em maior proporção (1:2) favorece a decomposição mais intensa da matriz polimérica, talvez devido a sua menor esfera de hidratação.

Figura 37: Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes P-Cel (A); P-Cel/KNO₃ 1:1(B), P-Cel /KNO₃ 1:2 (C), P-Cel /MgSO₄.7H₂O 1:1 (D), P-Cel /MgSO₄.7H₂O 1:2 (E), P-Cel /Ca(NO₃)₂ 1:1 (F) , P-Cel /Ca(NO₃)₂ 1:2 (G), P-Cel/CuSO₄.5H₂O 1:1 (H), P-Cel/CuSO₄.5H₂O 1:2 (I), P-Cel /FeSO₄.7H₂O 1:1 (J), P-Cel /FeSO₄.7H₂O 1:2 (L), P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:1 (M) e P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:2 (N).

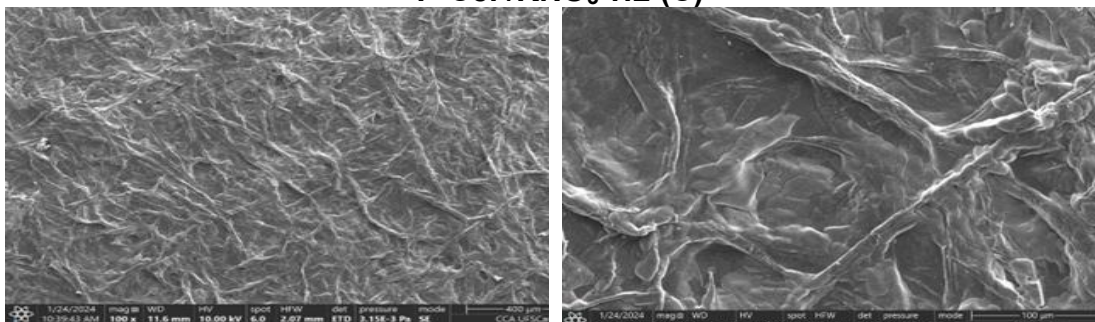
P-Cel (A)



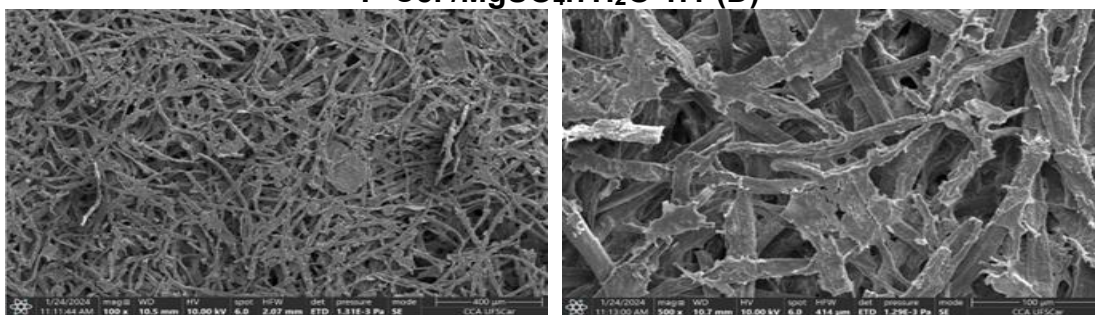
P-Cel /KNO₃ 1:1(B)



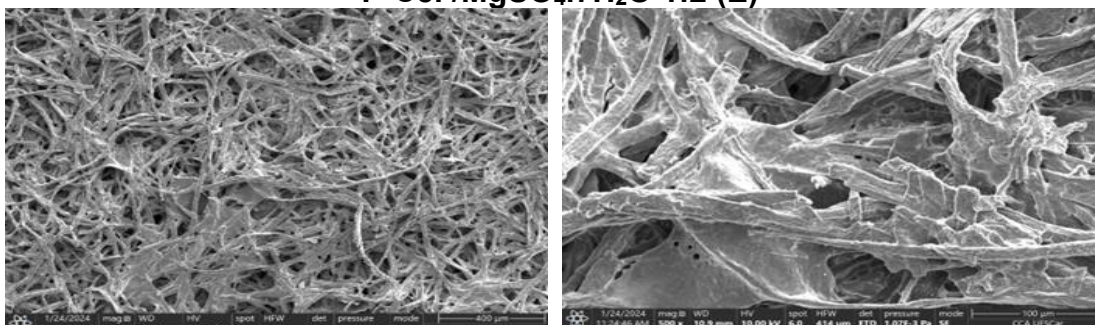
P-Cel /KNO₃ 1:2 (C)



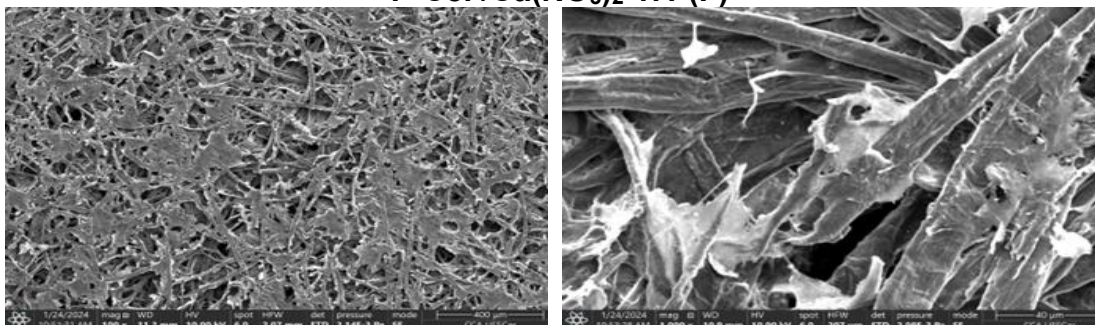
P-Cel /MgSO₄·7H₂O 1:1 (D)



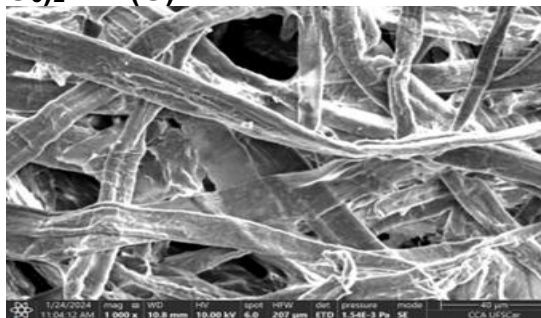
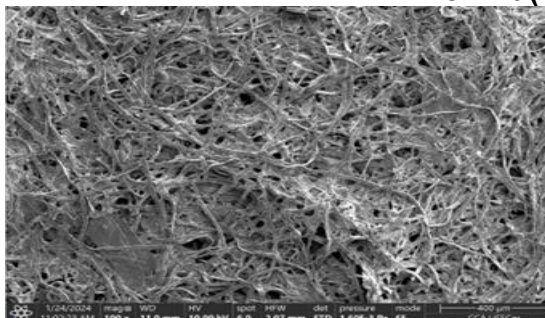
P-Cel /MgSO₄·7H₂O 1:2 (E)



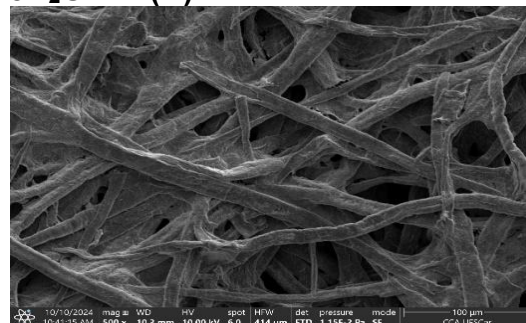
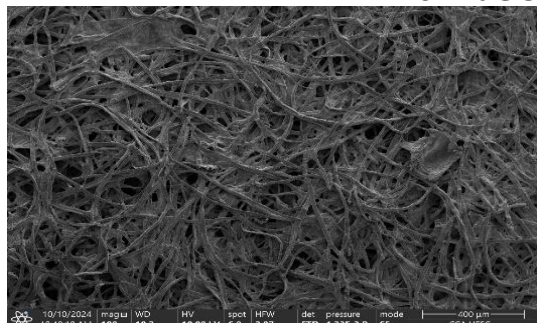
P-Cel /Ca(NO₃)₂ 1:1 (F)



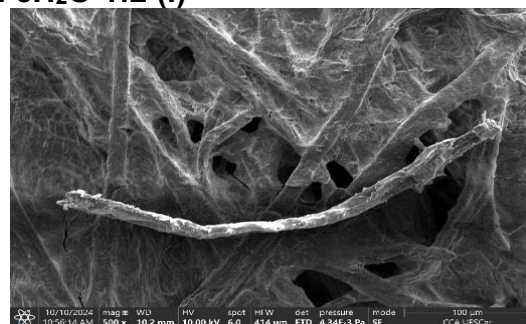
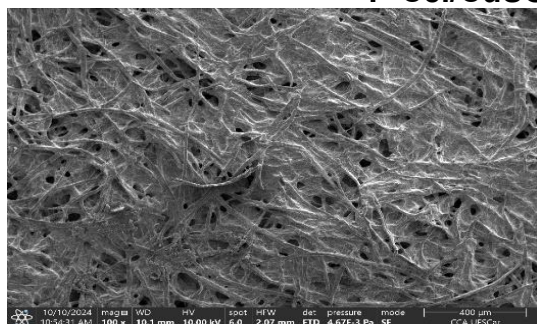
P-Cel /Ca(NO₃)₂ 1:2 (G)



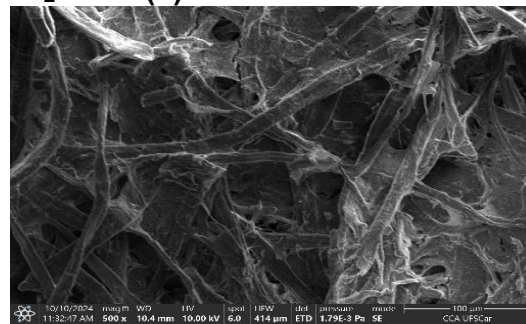
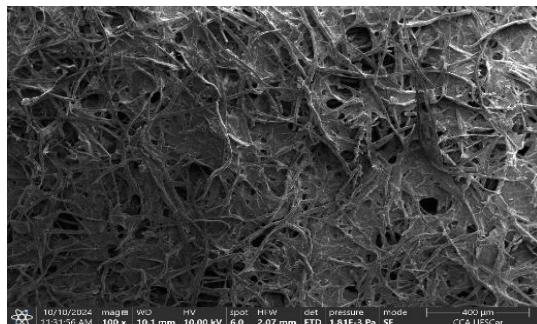
P-Cel/CuSO₄·5H₂O 1:1 (H)



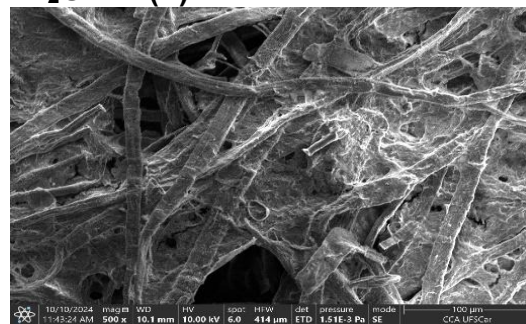
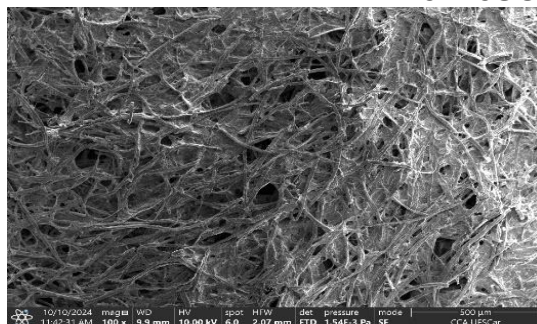
P-Cel/CuSO₄·5H₂O 1:2 (I)



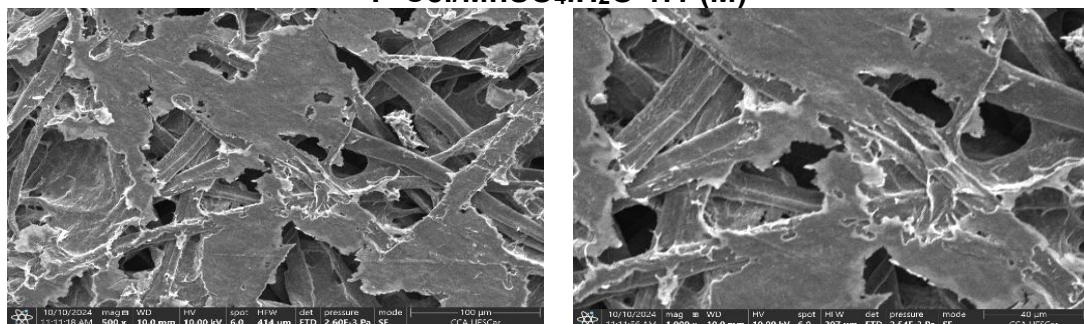
P-Cel/FeSO₄·7H₂O 1:1 (J)



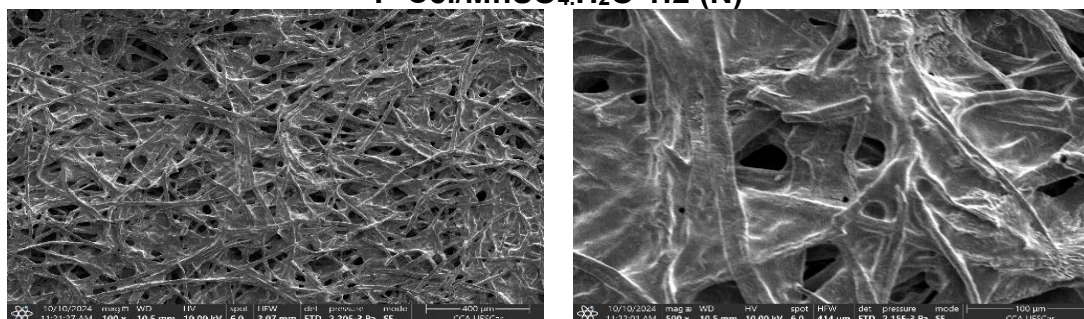
P-Cel/FeSO₄·7H₂O 1:2 (L)



P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:1 (M)



P-Cel/MnSO₄.H₂O 1:2 (N)



6.4 – Mapeamento elemental pela técnica EDS

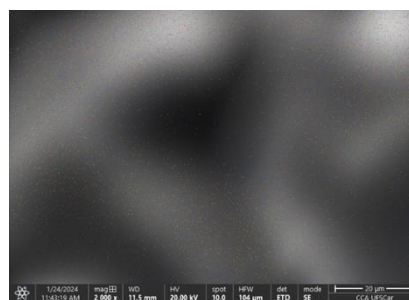
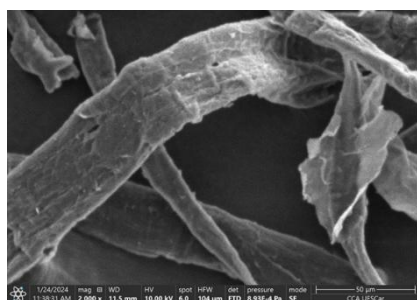
As imagens de EDS e mapeamento elemental corroboram com as descrições discutidas anteriormente. O filme de P-Cel sem incorporação de nutrientes apresentou somente os componentes químicos característicos da celulose fosforilada: N, C, O e P. Os gráficos de EDS exibiram picos proeminentes de C e O, típicos da celulose, e a presença de um pico de P em 200 eV, confirmando a incorporação de fósforo por fosforilação. Os picos de K e O apresentados no filme P-Cel/KNO₃ confirmam a incorporação do sal, sendo que maior proporção exibe picos mais intensos para K. Os picos de N, O e C mantiveram-se iguais, enquanto o pico de P no filme 1:2 reduziu aproximadamente 50%, corroborando com os teores das formulações. Nos filmes de P-Cel/Ca(NO₃)₂, a presença de picos de Ca confirma a incorporação do sal, com pequenas diferenças entre as proporções. Assim como nos filmes de P-Cel/KNO₃ os picos de N, O e C mantiveram-se praticamente inalterados. Para os filmes de P-Cel /MgSO₄.7H₂O

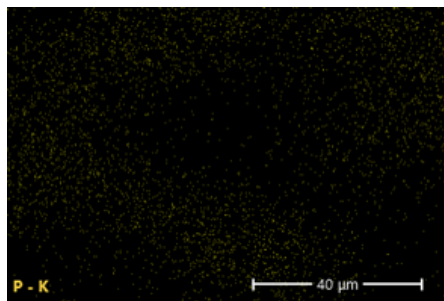
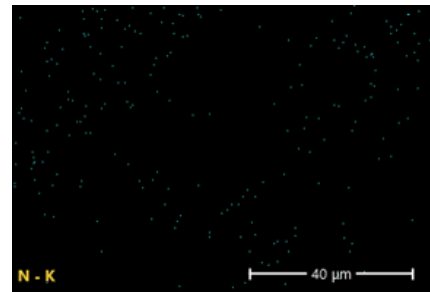
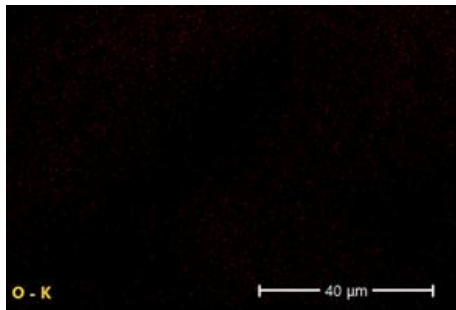
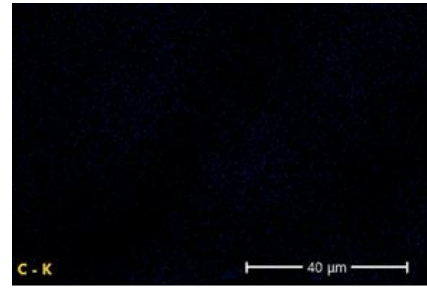
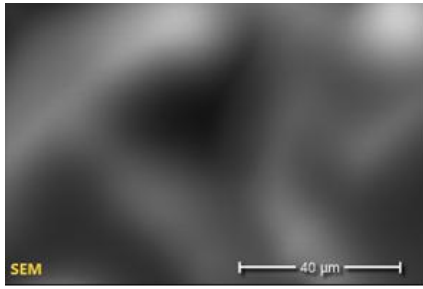
nas proporções 1:1 e 1:2, as análises de EDS não apresentaram mudanças significativas na intensidade. A morfologia MEV dos filmes P-Cel/MgSO₄.7H₂O mostram grandes alterações na superfície dos filmes 1:1 e 1:2, mesmo que as imagens de EDS não mostrem diferenças significativas nos picos, indicando que a variação na concentração de nutrientes altera a superfície do filme.

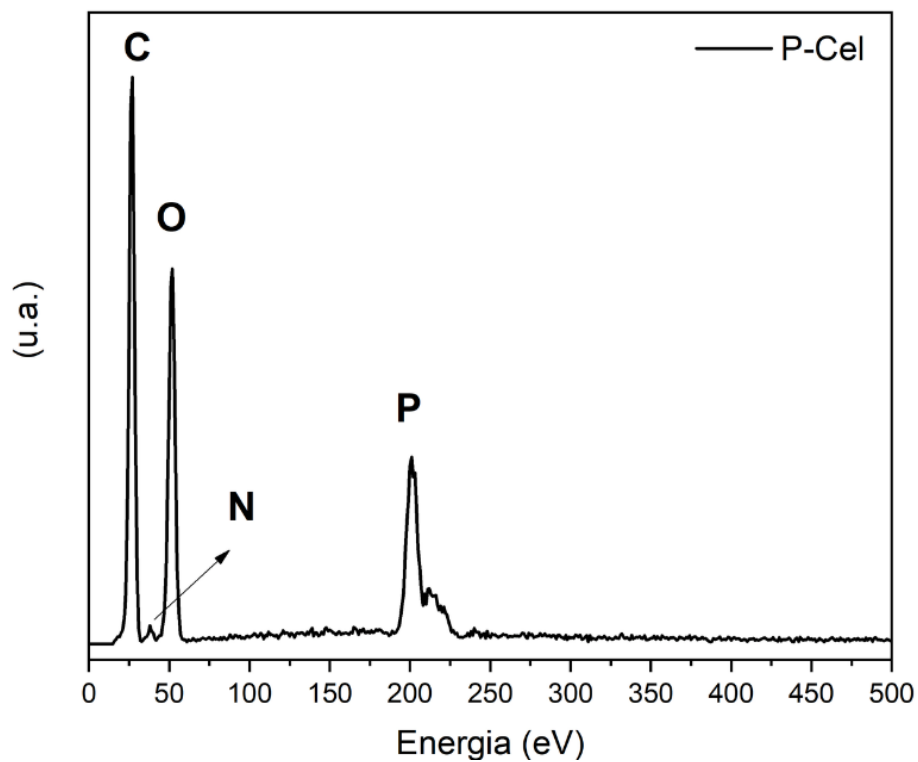
As imagens de EDS para os micronutrientes assim como nos macronutrientes também corroborou com as discussões anteriores. Os filmes de P-Cel/CuSO₄.5H₂O apresentaram picos de Cu e S que confirmou a incorporação do sal e no filme com maior proporção (1:2) os picos são mais intensos. Os picos correspondentes aos filmes de FeSO₄.7H₂O apresentaram maior intensidade para Fe, O e S que mostrou a incorporação do sal. No filme de FeSO₄.7H₂O 1:2 a intensidade dos picos foi mais intensa devido a proporção de sal adicionada. Para os filmes de MnSO₄.H₂O a presença de Mn e S confirma a presença a incorporação do sal nas fibras da P-Cel e assim como nos outros sais a proporção 1:2 apresentou maior intensidade em seus picos. Observou-se que nos filmes de sais de Cu, Fe e Mn os picos de C e P foram mais intensos na proporção 1:1, sendo que o N aparece somente no filme de MnSO₄.H₂O, corroborando com os teores das formulações.

Figura 38 – Mapeamento elemental da amostra P-Cel

P - Cel



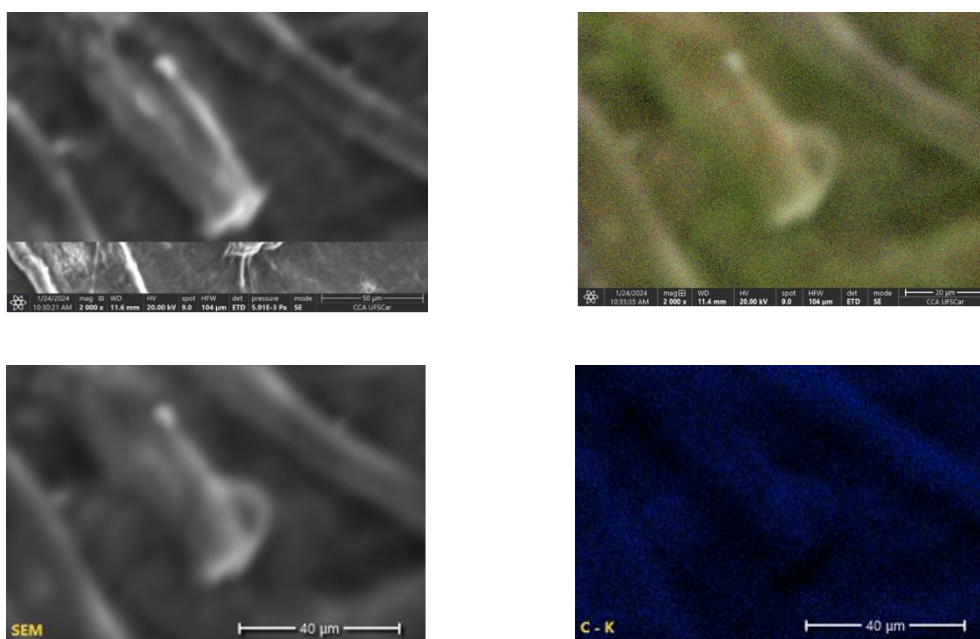




Fonte: Própria autora

Figura 39 :Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ KNO_3 1:1

P - Cel/ KNO_3 1:1



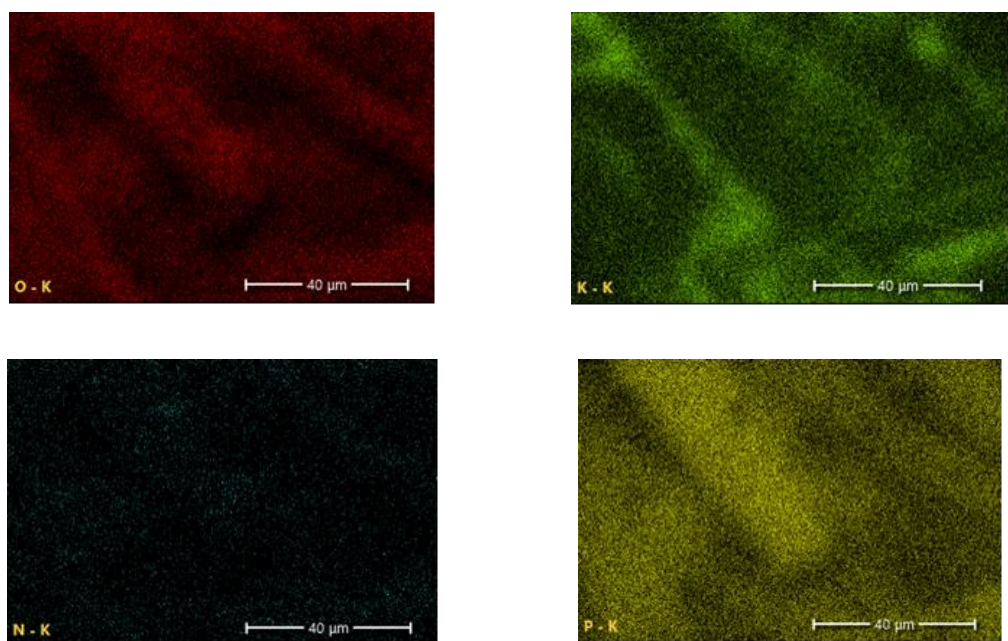
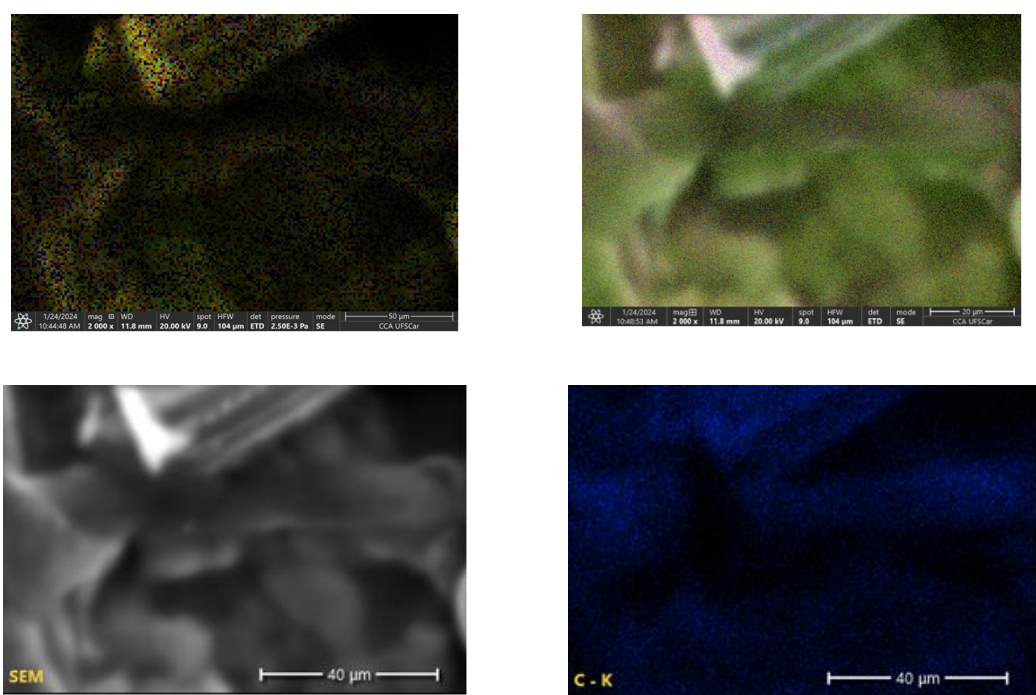
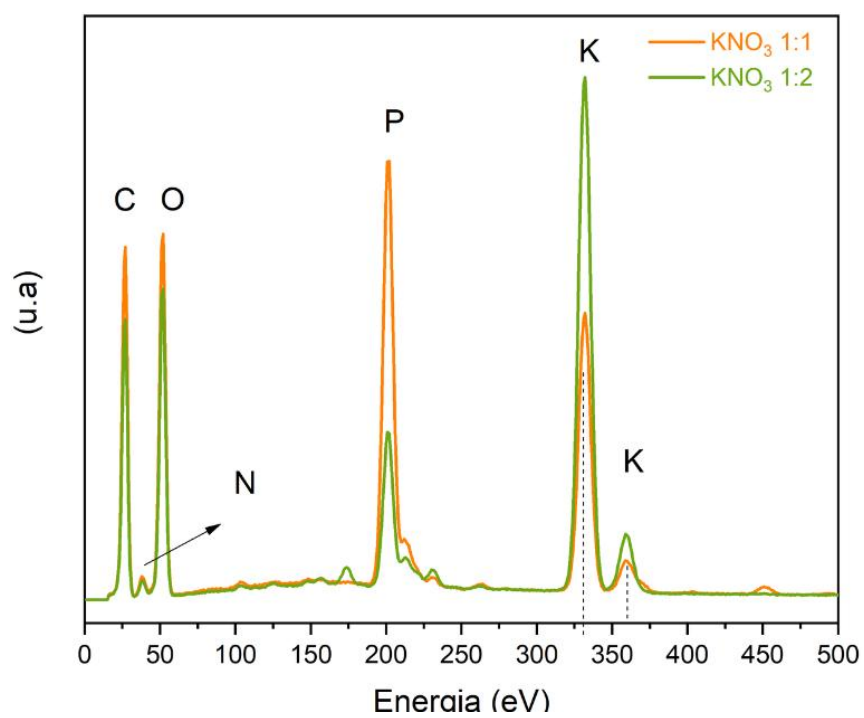
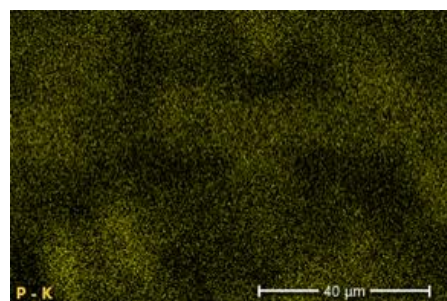
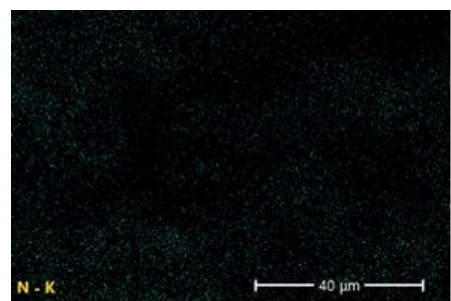
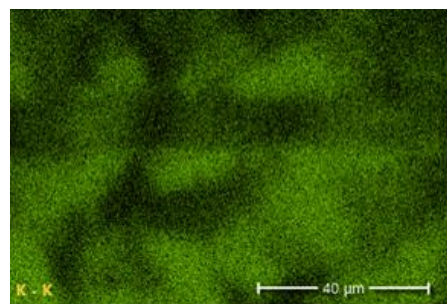
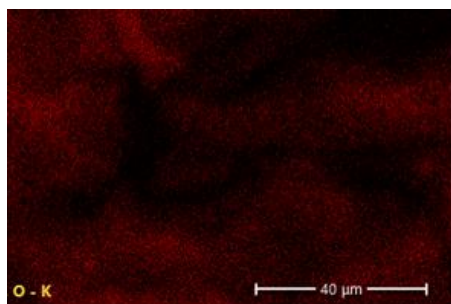


Figura 40 - Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Ce/ KNO_3 1:2

P - Ce/ KNO_3 1:2

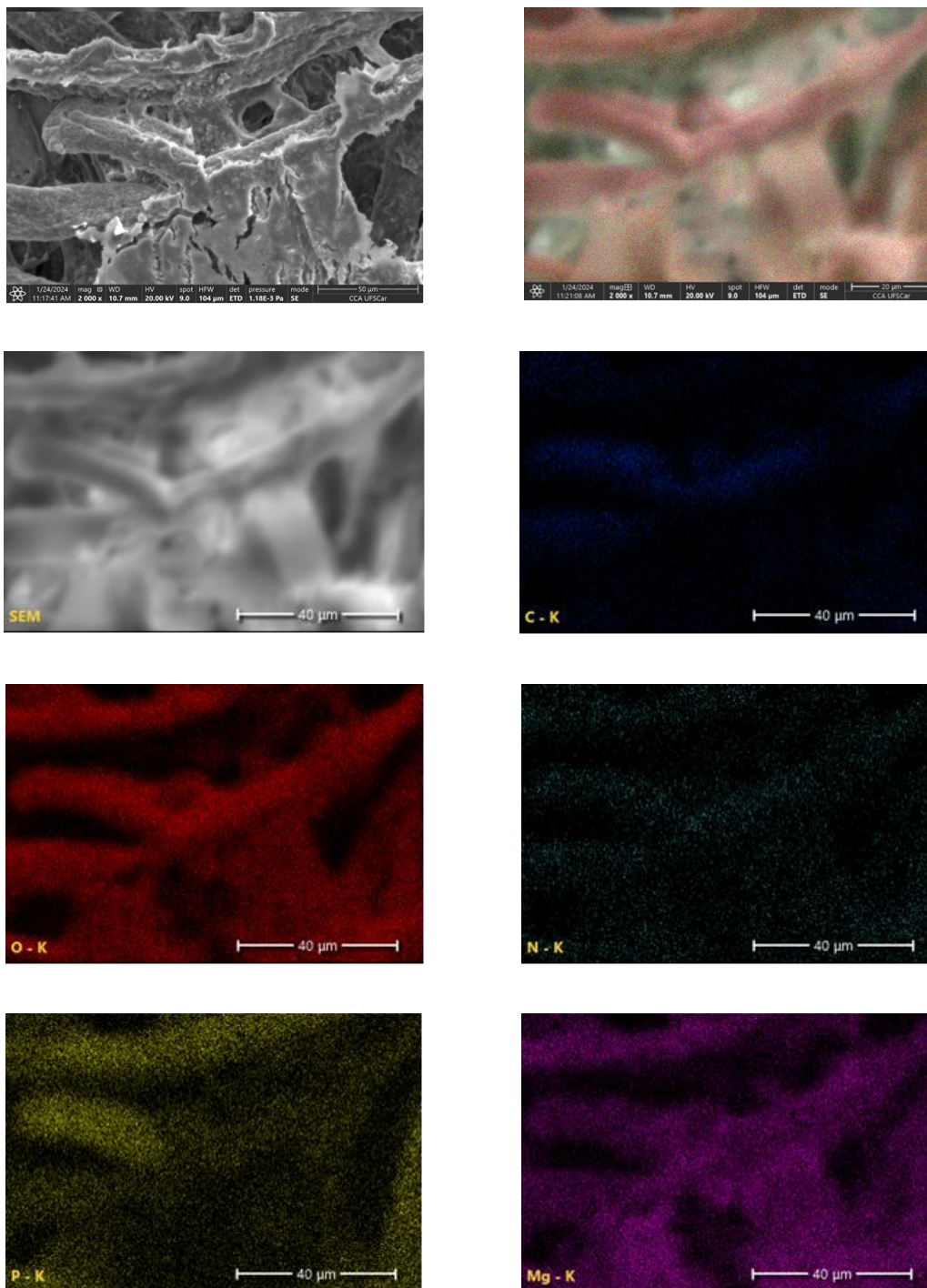




Fonte: Própria autora

Figura 41 - Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P – Cel/MgSO₄.7H₂O 1:1

P – Cel/MgSO₄.7H₂O 1:1



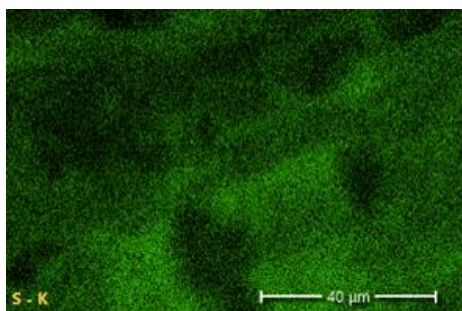
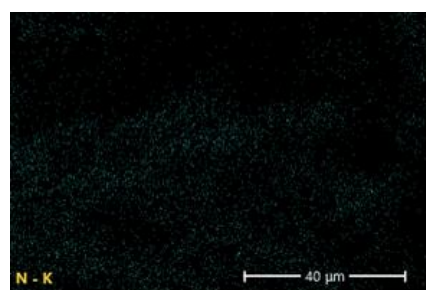
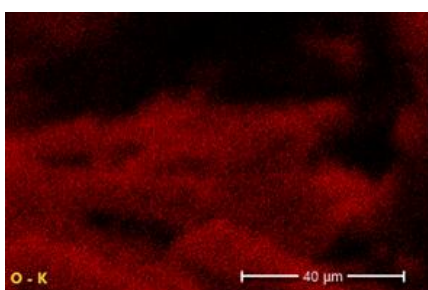
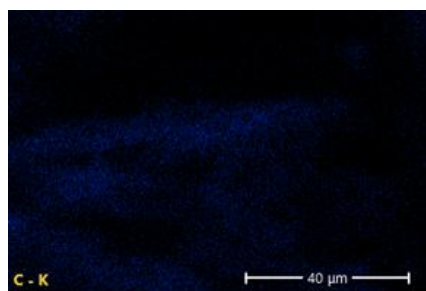
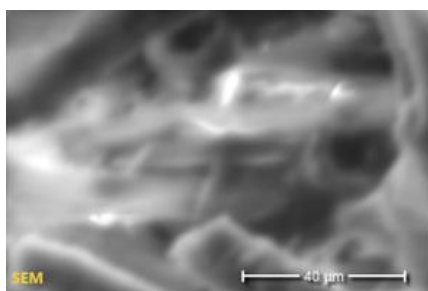
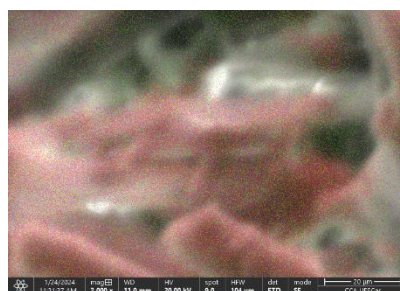
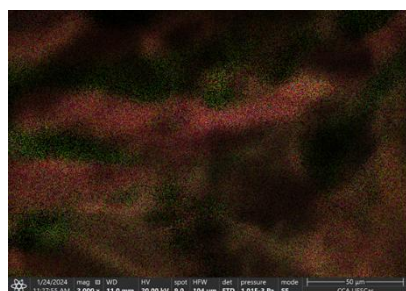
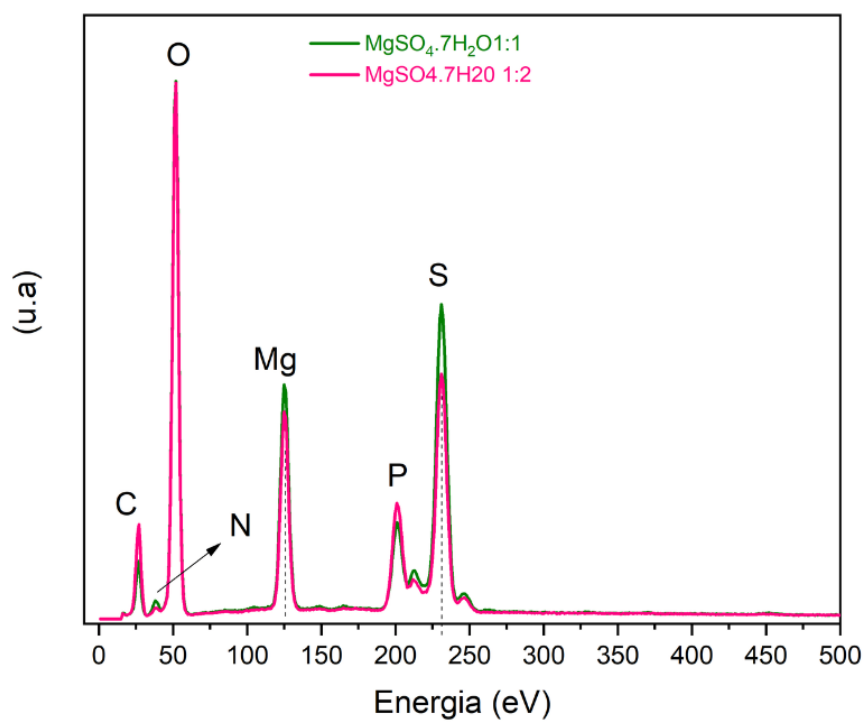
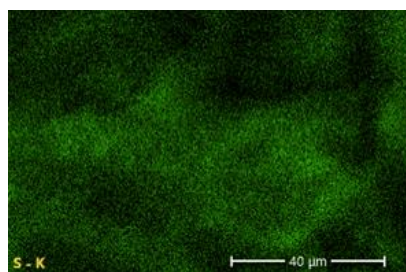
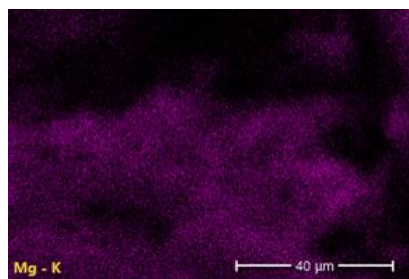
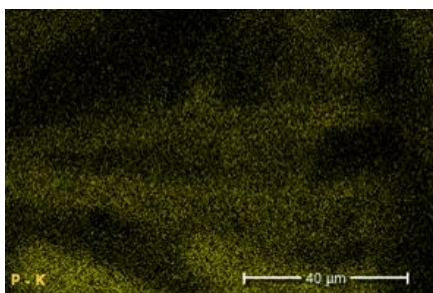


Figura 42 - Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P – Cel/MgSO₄.7H₂O 1:2

P – Cel/MgSO₄.7H₂O 1:2





Fonte: Própria autora

Figura 43 - Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P – Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:1

P – Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:1

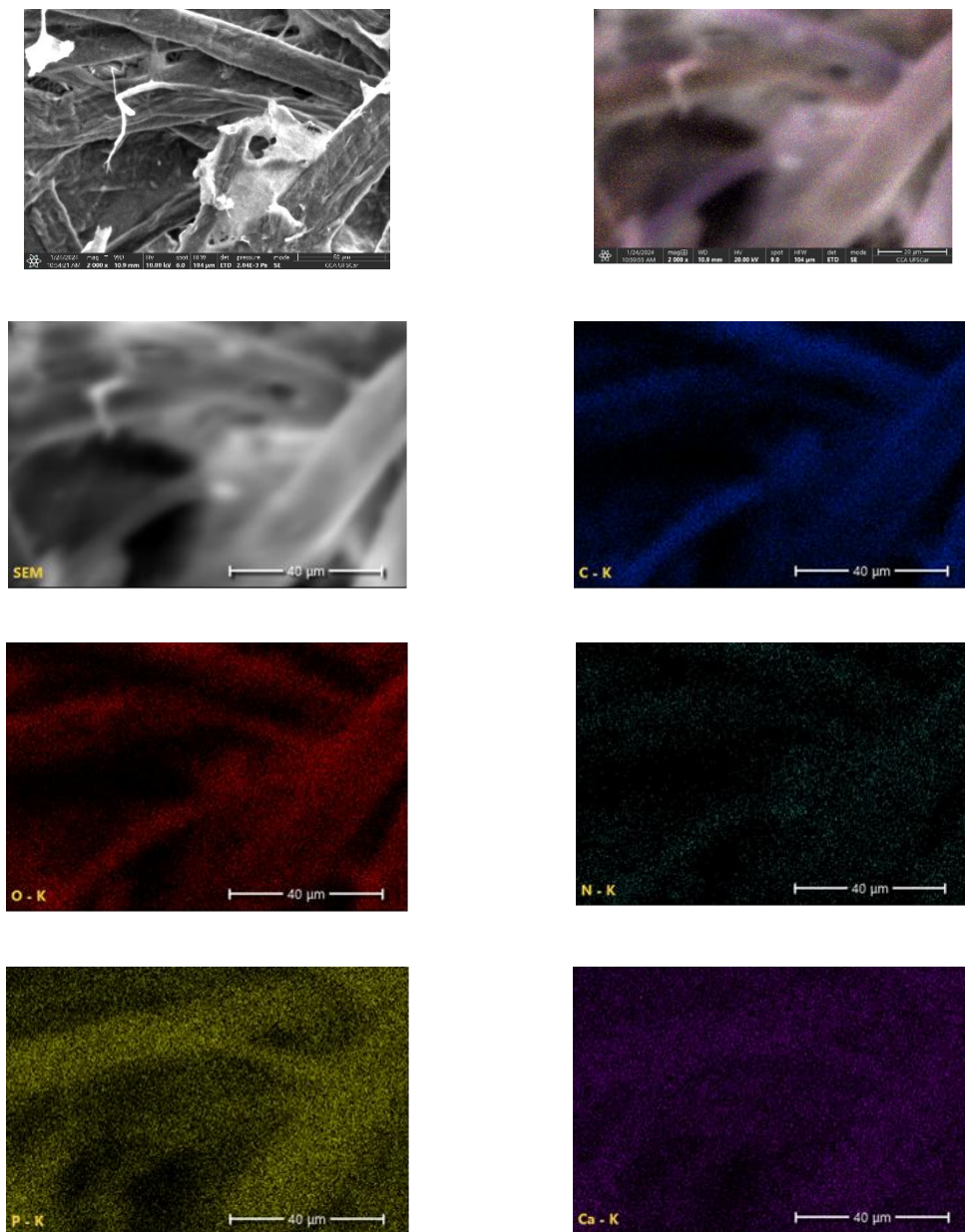
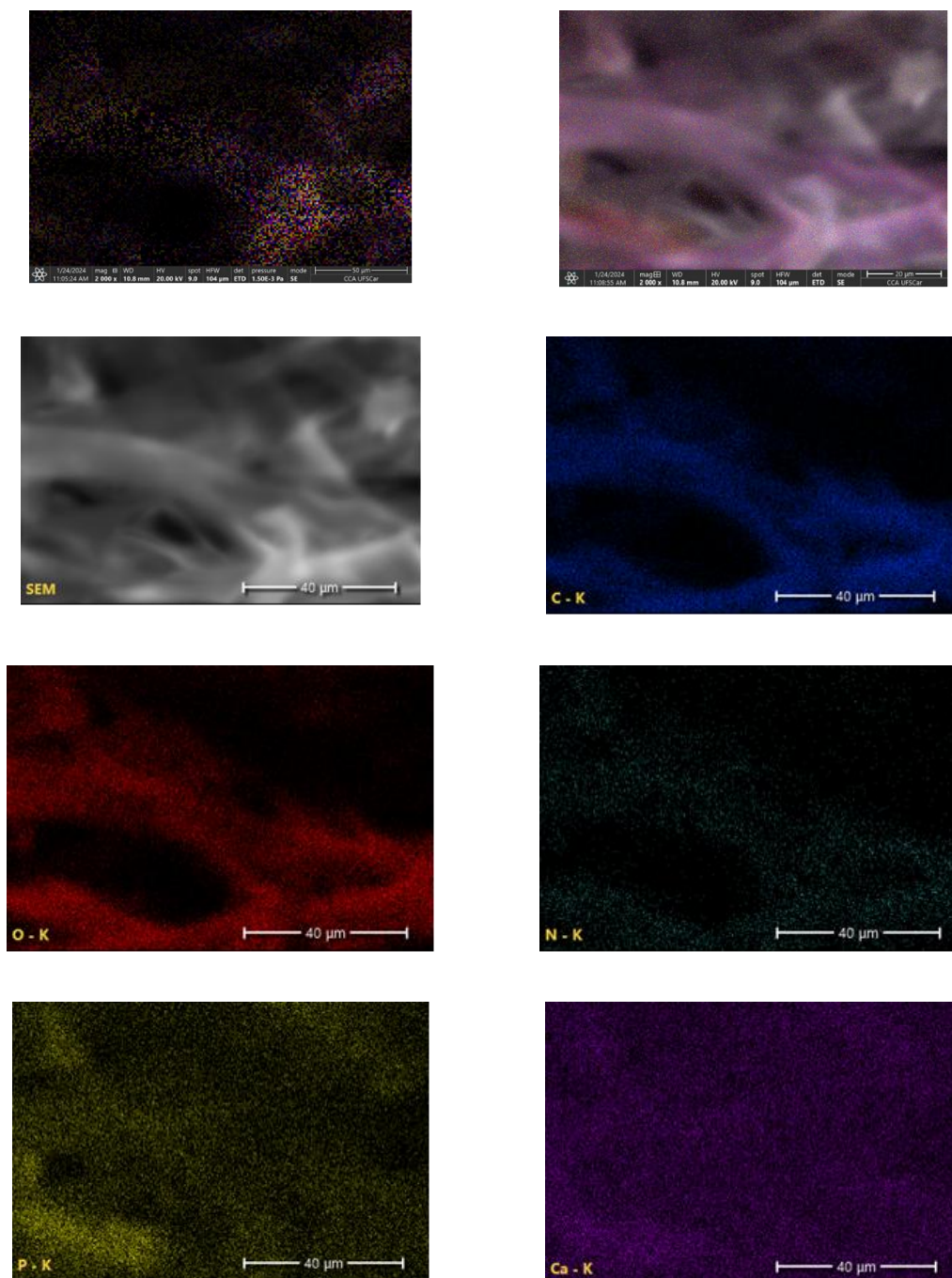
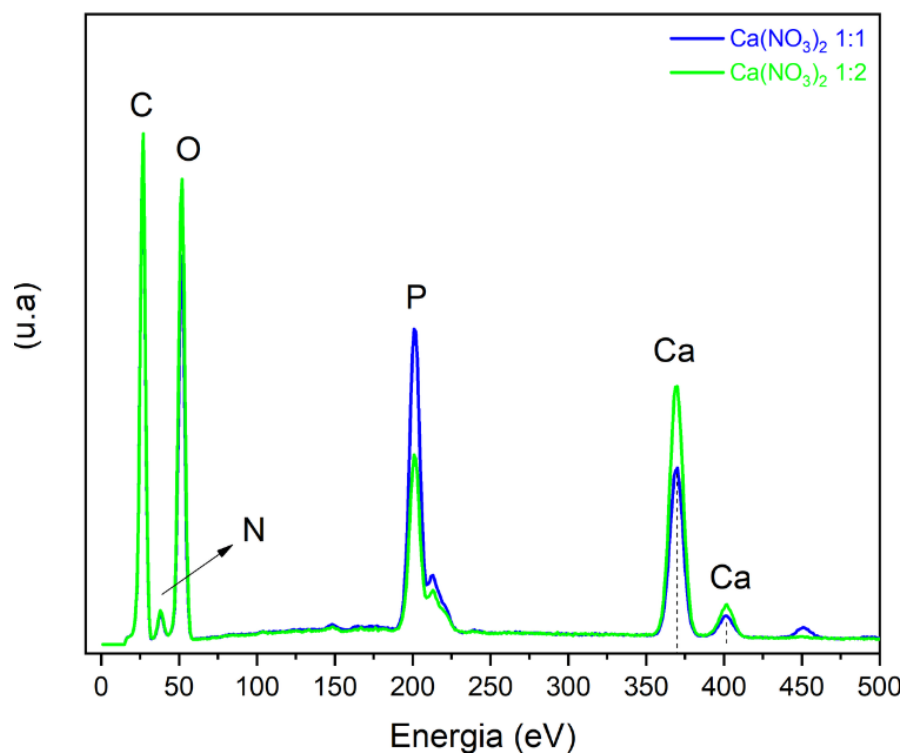


Figura 44 - Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P – Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:2

P – Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:2

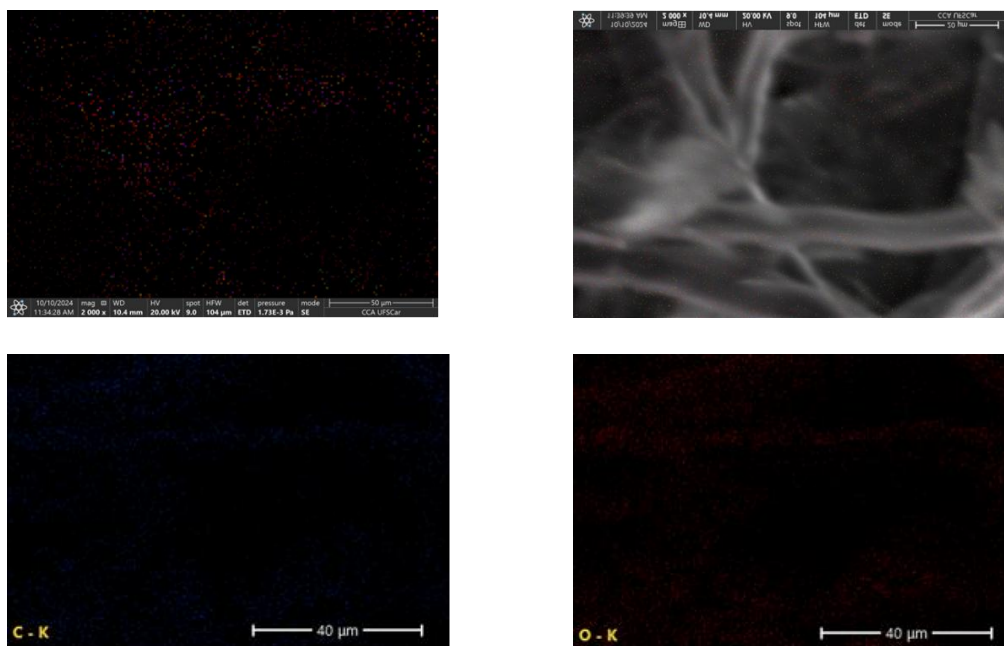




Fonte: Própria autora

Figura 45 :Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1.

P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1



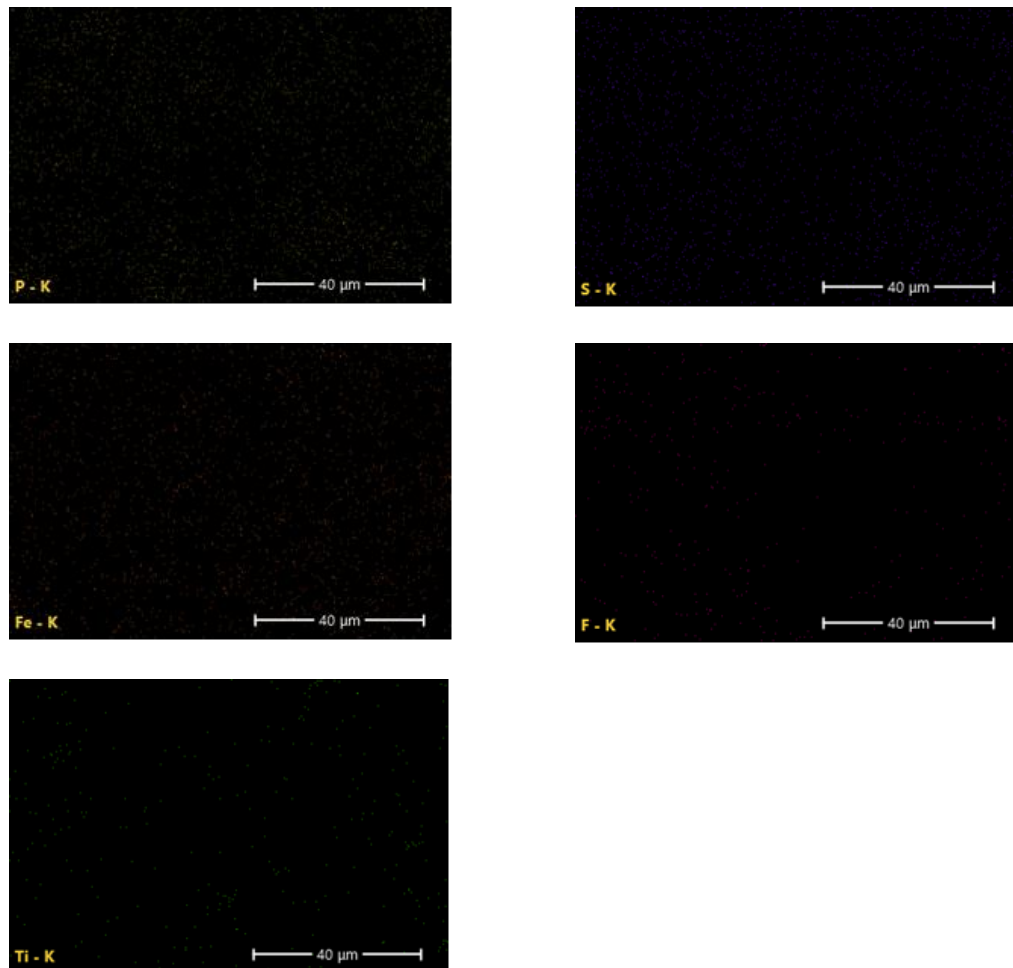
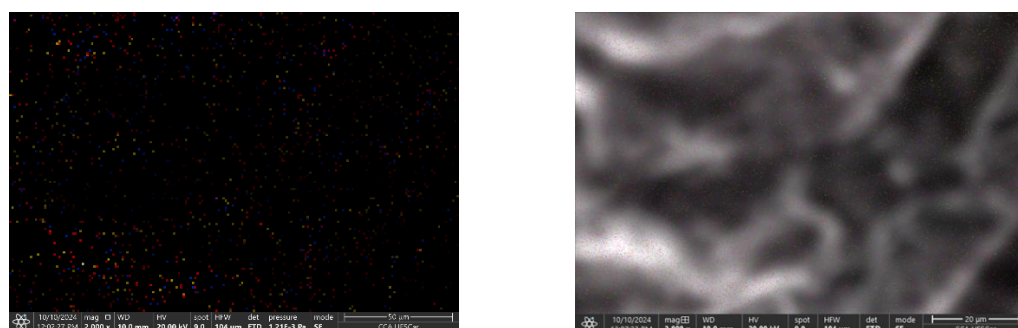
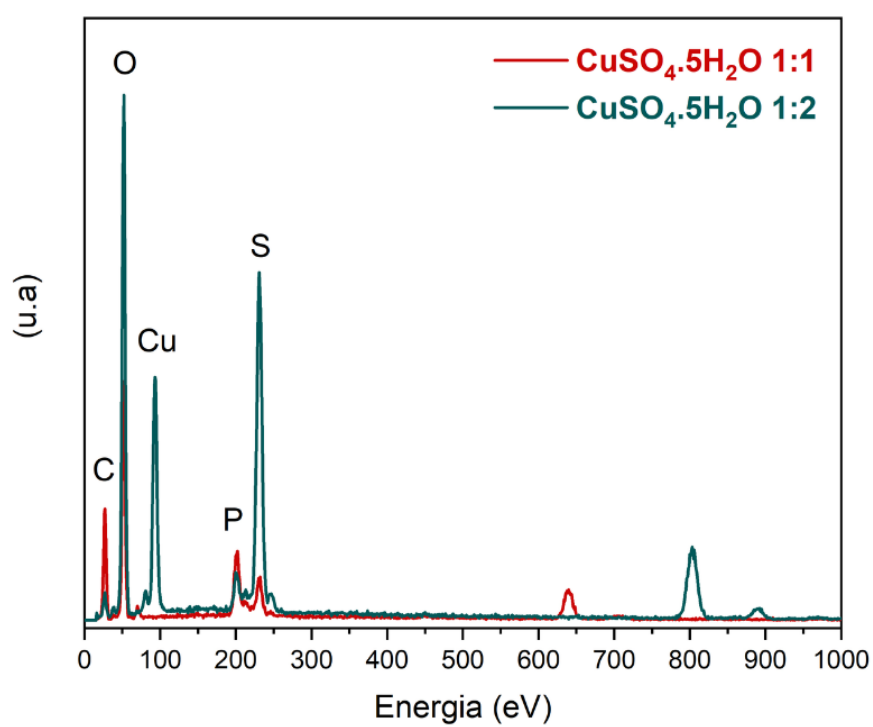
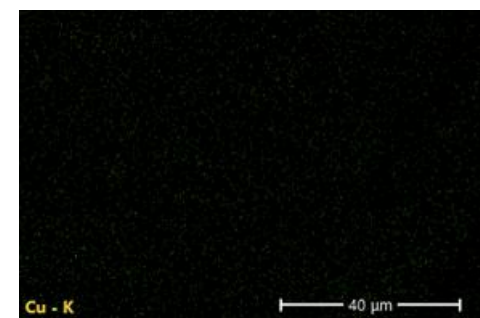
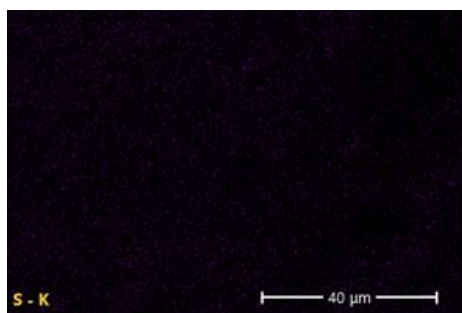
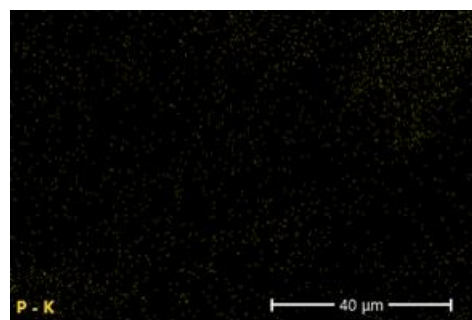
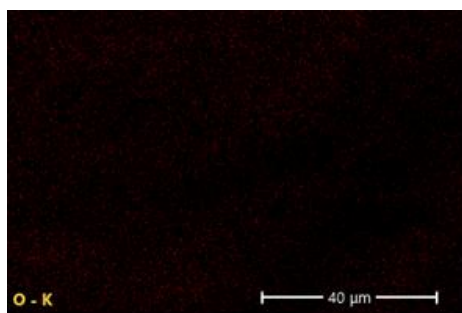
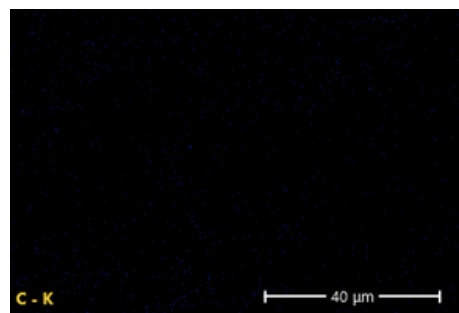
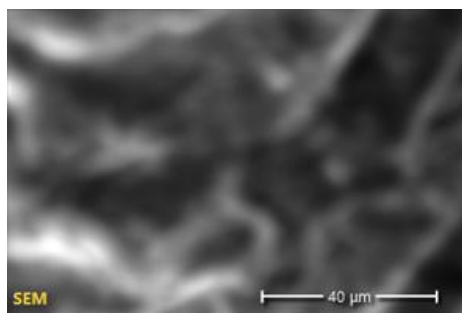


Figura 46 :Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:2

P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:2

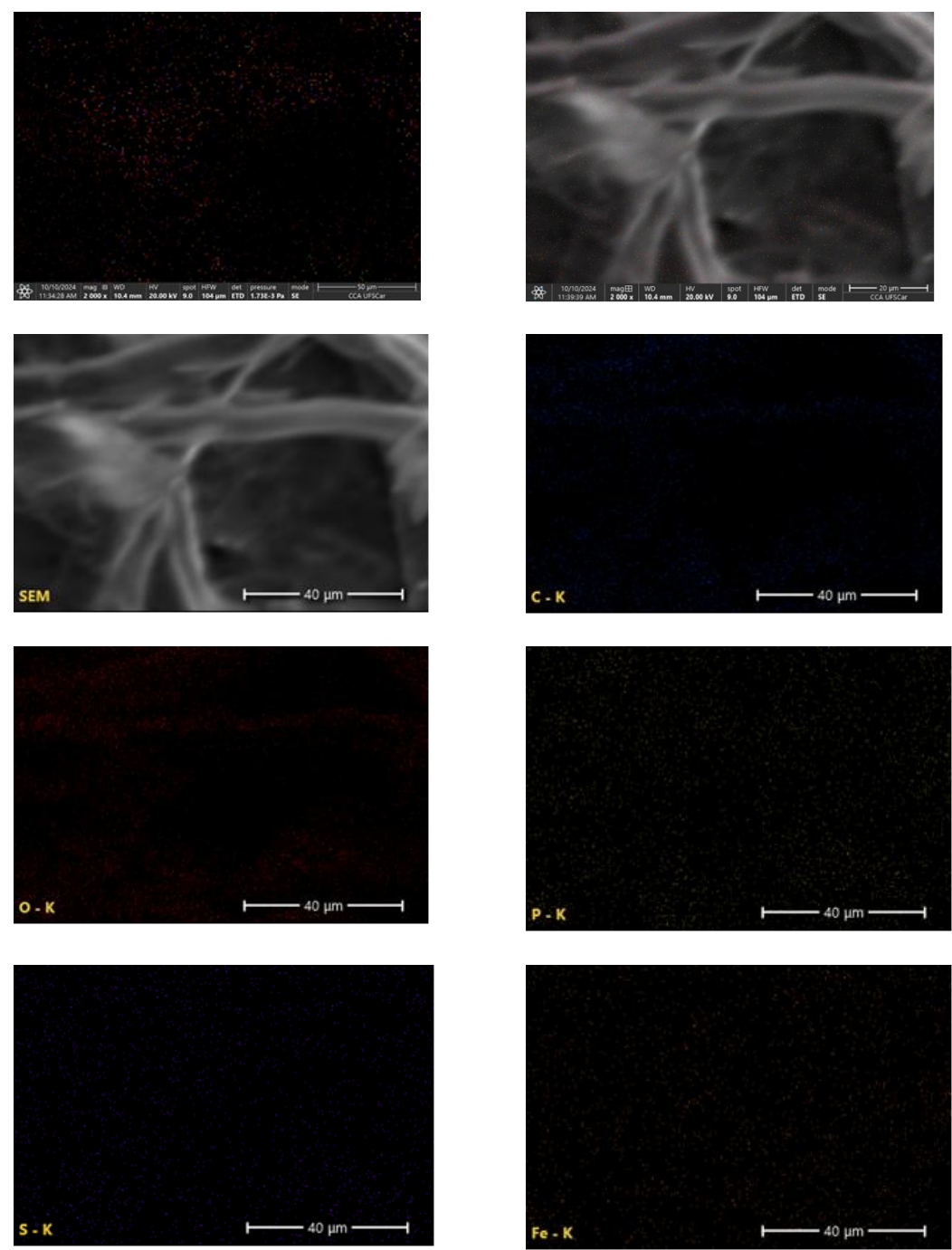




Fonte: Própria autora

Figura 47 :Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ FeSO₄.7H₂O 1:1

P-Cel/FeSO₄.7H₂O 1:1



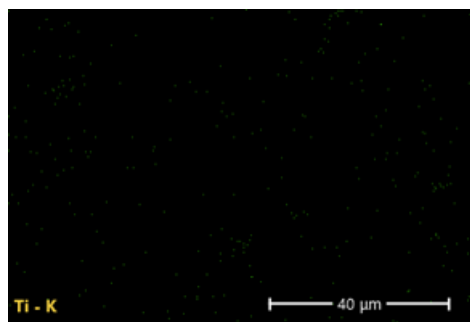
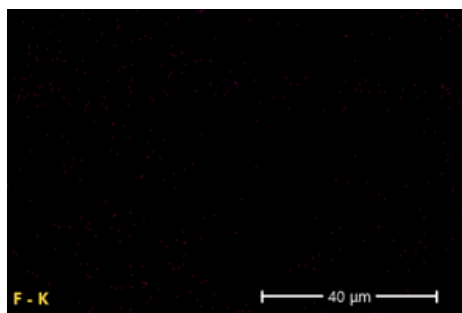
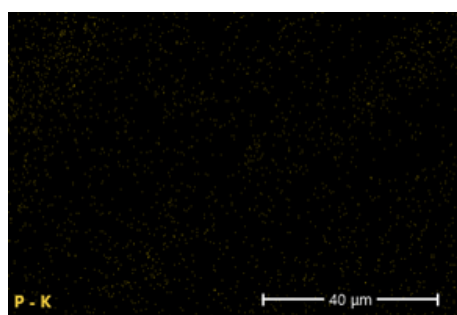
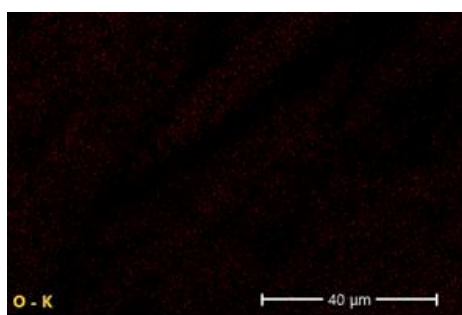
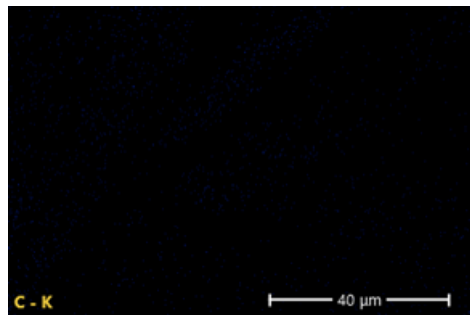
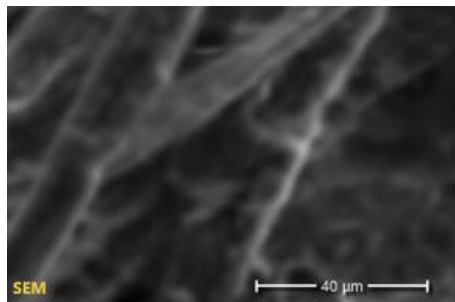
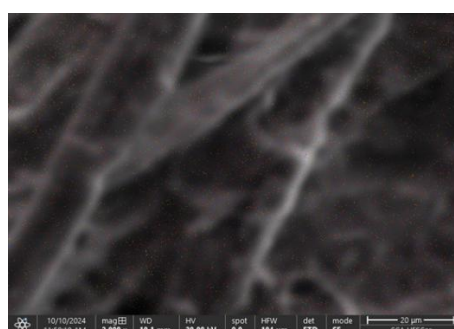
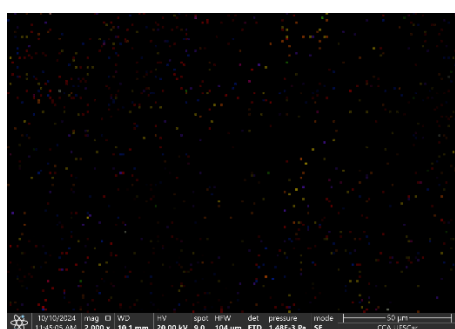
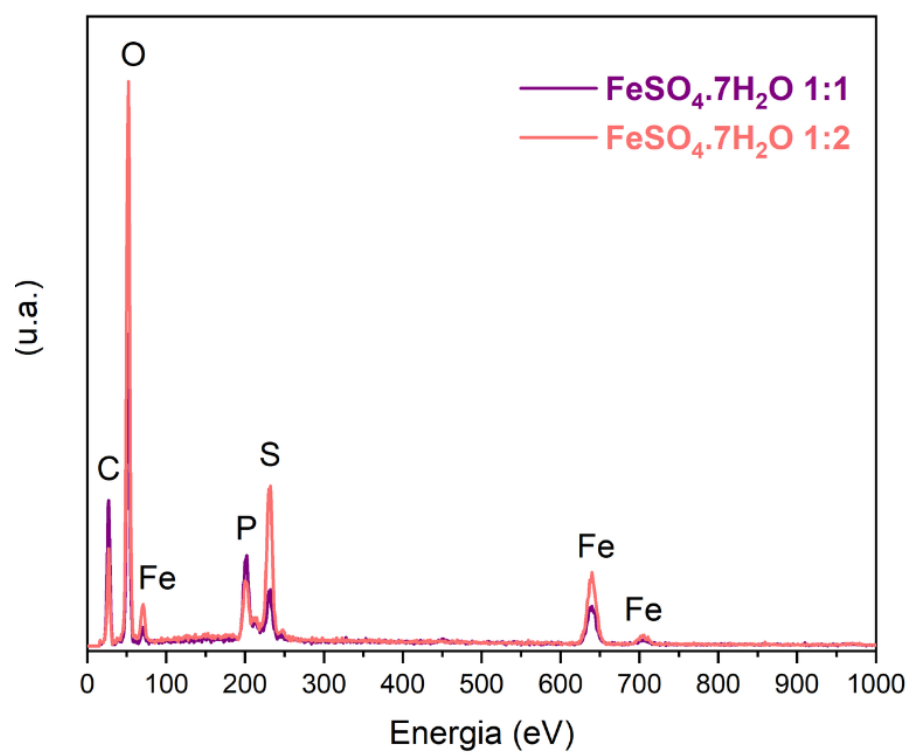
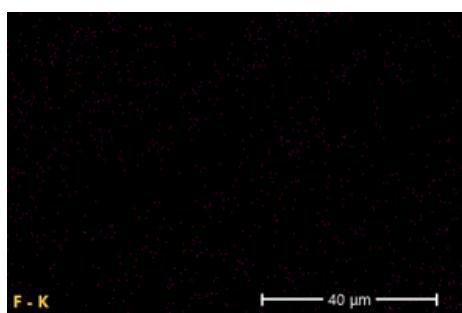
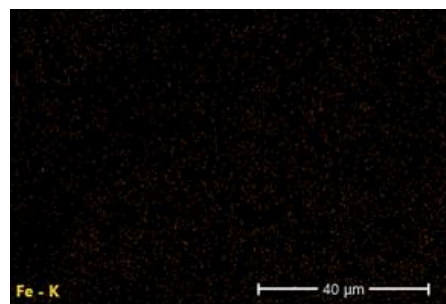
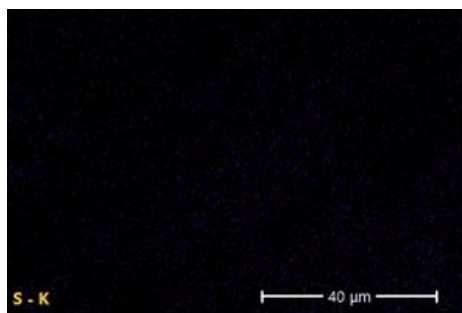


Figura 48: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:2

P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:2

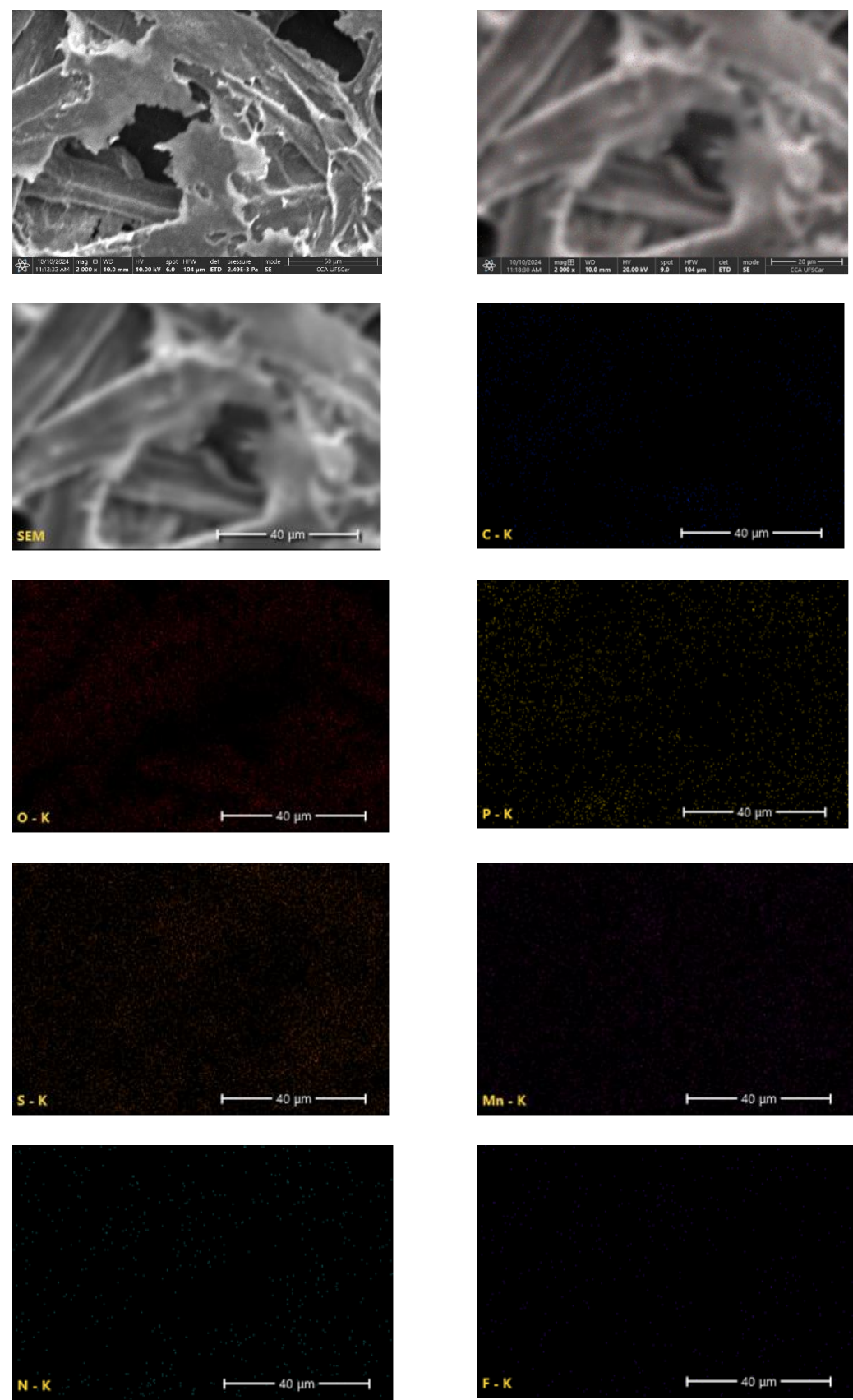




Fonte: Própria autora

Figura 49: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ MnSO₄.H₂O 1:1

P-Cel/MnSO₄. H₂O 1:1



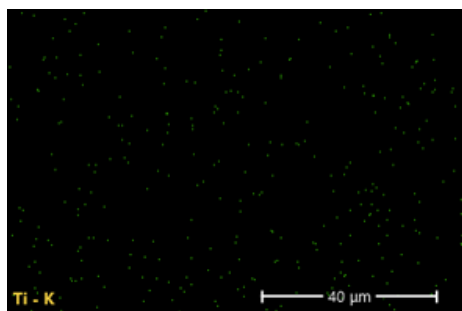
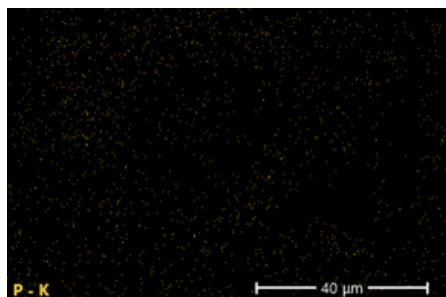
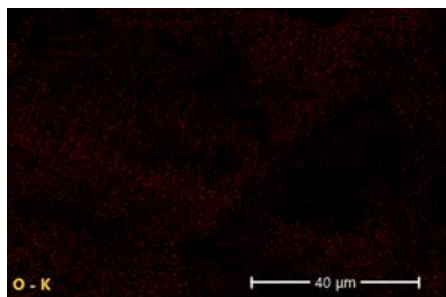
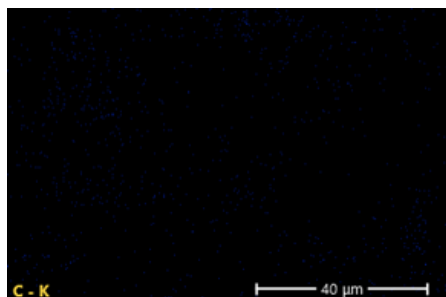
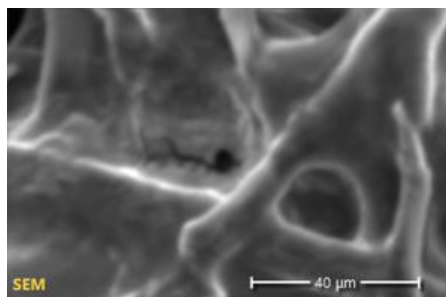
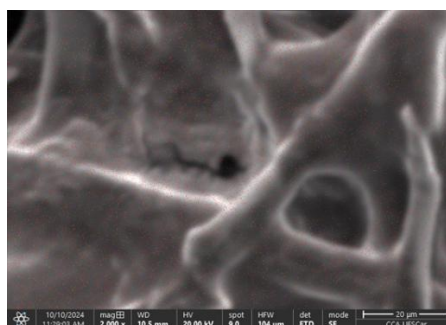
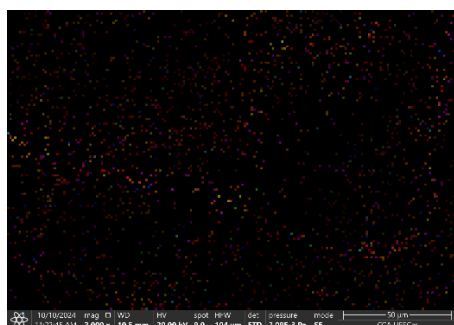
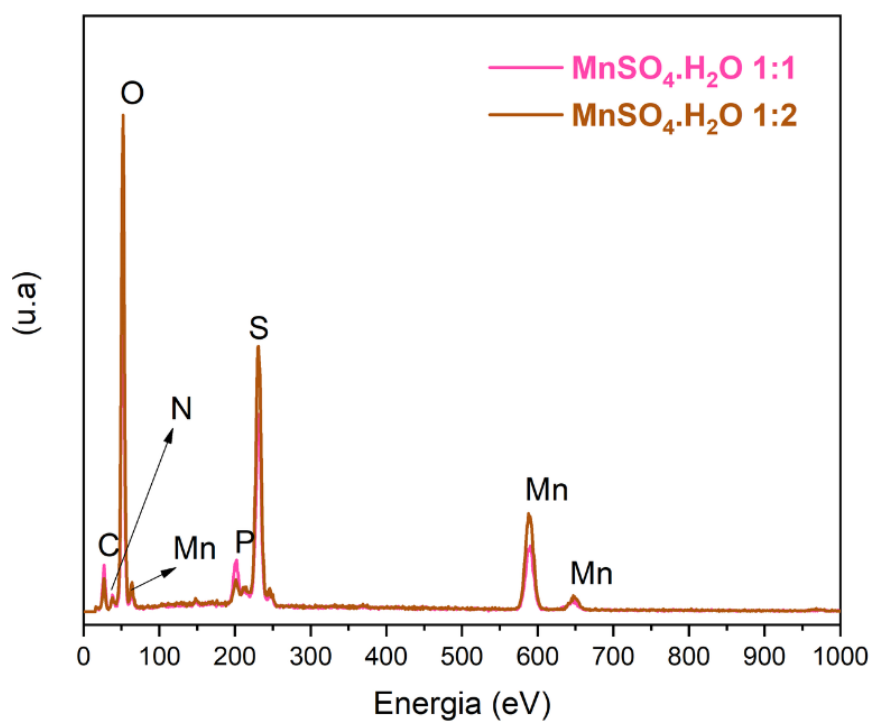
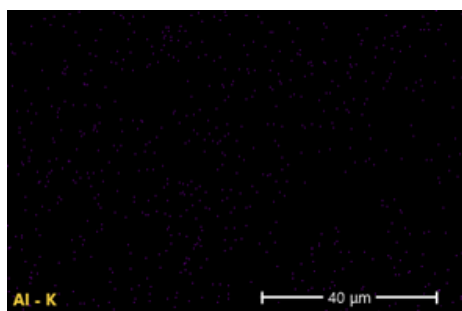
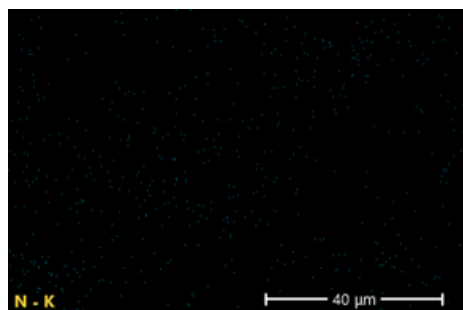
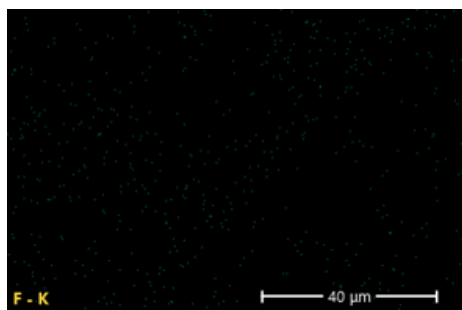
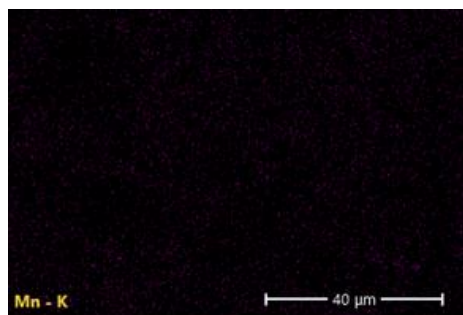
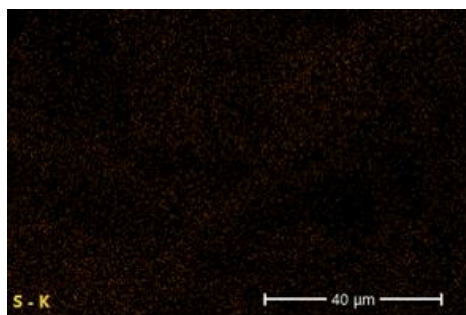


Figura 50: Imagens obtidas por espectros de EDS da superfície dos filmes P - Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1:2

P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1:2



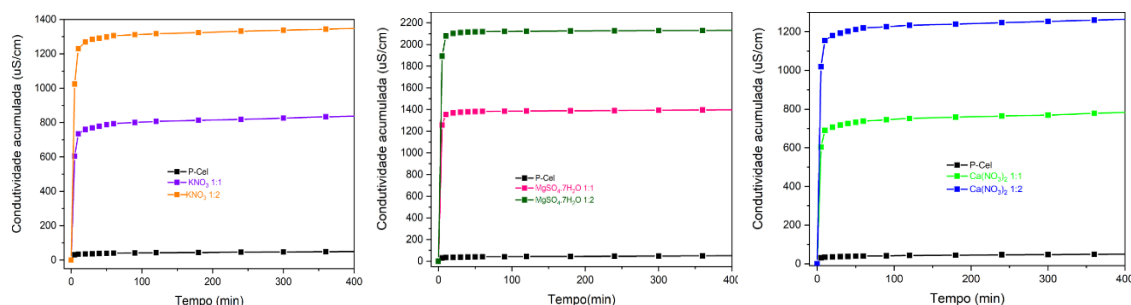


Fonte: Própria autora

6.5 – Solubilidade em água

Para avaliar de forma comparativa a eficiência de interação entre a carga aniônica na superfície da P-Cel dos grupos fosfatos e os cátions dos sais foi realizado um ensaio de solubilidade em água acelerada dos sais contidos nos filmes e avaliado a condutividade iônica ao longo de um determinado tempo. Os filmes de P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nas proporções 1:1 e 1:2 apresentaram comportamentos semelhantes de liberação de íons em água (Figura 45). Observou-se que a maior parte da liberação de íons ocorreu nos primeiros 60 min, seguida por uma liberação mais lenta até ~ 120 min, momento em que o processo se estabiliza. A quantidade total de íons liberados variou de acordo com as proporções de sais incorporados, com filmes na proporção 1:2 liberando uma quantidade significativamente maior. Este resultado sugere que a maior concentração de sais nos filmes promove uma liberação mais intensa. Além disso, a Figura 28B revelou que os filmes contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ apresentaram menor condutividade em comparação com filmes contendo KNO_3 . Esse comportamento pode ser atribuído às maiores interações eletrostáticas atrativas entre os grupos fosfatos aniônicos das fibras de P-Cel e os cátions dos nutrientes, que podem ter influenciado o perfil de liberação.

Figura 51: Liberação acumulativa de P-Cel/ KNO_3 1:1 e 1:2, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1 e 1:2 e P-Cel/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1:1 e 1:2 em água.

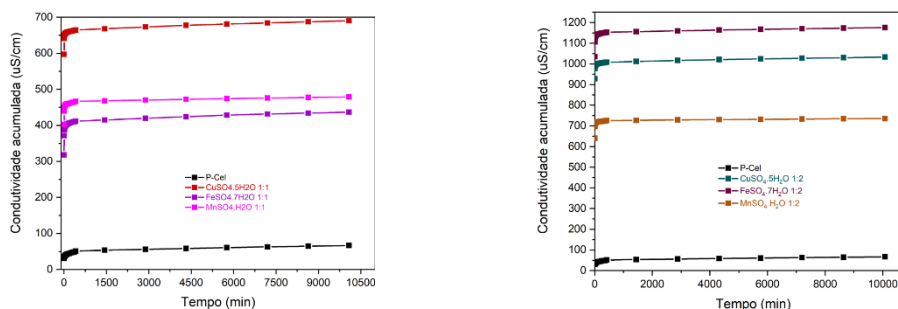


Fonte: Própria autoria

No caso dos filmes de P-Cel com micronutrientes (Figura 46), como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas proporções 1:1 e 1:2, um comportamento semelhante foi observado. A liberação dos íons ocorreu nas primeiras 8 h do ensaio. Em particular, a condutividade do filme de P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1 permaneceu constante até ~11 h, quando houve um leve aumento, comportamento também observado para o filme P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Já o filme P-Cel/ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1:1 manteve sua condutividade constante após as primeiras 8 h. Os filmes na proporção 1:2 seguiram um padrão semelhante, com liberação estendida por um período mais longo e maiores valores de condutividade, o que pode ser explicado pela maior quantidade de fertilizante presente nestes filmes. As interações aniônica/catiônica entre o fosfato da P-Cel e os metais dos micronutrientes são mais intensas quando comparado com as interações da P-cel e macronutrientes, devido aos metais – Cobre, Ferro e manganês – serem menores e possuírem raios menores, e estas interações foram observadas no ensaios de liberação em água.

Os resultados observados corroboram os objetivos do trabalho, que visavam a produção de filmes de celulose modificada com a incorporação de macro e micronutrientes, com o objetivo de criar fertilizantes de liberação controlada e eficiência aprimorada. Além disso, os filmes demonstraram excelente estabilidade física, sem alterações perceptíveis em sua integridade após uma semana submersos em água, o que reforça seu potencial para aplicações práticas.

Figura 52: Liberação acumulativa de P-Cel/ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:1 e 1:2 e P-Cel/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1:1 e 1:2 e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água.



Fonte: Própria autora

7 – Conclusão

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um material fertilizante de eficiência aprimorada (FEA) usando celulose como biopolímero, incorporando macro e micronutrientes para aplicações sustentáveis. A fosforilação para obtenção de cargas negativas na superfície da celulose possibilitou a inclusão de cátions e a técnica de casting produziu filmes passíveis de serem utilizados como envoltos propagadores de mudas e plantas. A incorporação de sais na matriz P-Cel foi confirmada por FTIR, DRX, TGA, DSC e verificou-se que quantidades equimolares P-Cel-nutrientes (1:1) interagiram mais eficientemente com a carga negativa da matriz. Os resultados de solubilidade em água indicaram retenção dos íons, quando comparados com a solubilidade do sal, sendo que macronutrientes tiveram liberação mais rápida que micronutrientes. Assim, os resultados sugerem a potencialidade do material (P-Cel/nutrientes) em fornecer propriedades de liberação mais prolongada de nutrientes agindo como um material sustentável e econômico para encapsulamento de mudas. Esses resultados destacam o potencial da celulose para melhorar a eficiência de nutrientes em fertilizantes.

8 – Propostas para trabalhos futuros

- Estudar biodegradação dos materiais desenvolvidos;
- Investigar a aplicação dos materiais desenvolvidos em diferentes solos com o objetivo de avaliar a capacidade de liberação dos macro e micronutrientes;
- Avaliar as interferências microbiológicas dos filmes em solo,
- Avaliar as propriedades mecânicas dos filmes como recipiente para propagação vegetal.

9 – Referências Bibliográficas

A indústria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo. epe: Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: < [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf)

[650/Pulp and paper_EPE+IEA_Português_2022_01_25_IBA.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf) >

BIANCHI, Sahmira; FRANÇA, Débora; FAEZ, Roselena. **Anionic and cationic cellulose nanofibrils as a macronutrient-carrying vehicle.** *Cellulose*, v. 31, n. 2, p. 1053-1070, 2024.

BORTOLIN, A. et al. **Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (31), 7431–7439, 2013.

BRITO, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M., & Mélo, T. J. A. (2011). **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** *Revista eletrônica de materiais e Processos*. 6(2), 127-139.

BUENO, M. P.; ANDRADE, J.R.E.; FEMARCHI, P.H.; GONÇALVES, P.B.; MACEDO, K.G. **Stalemate in fertilizer production in Brazil.** *Revista GeSec*.

São Paulo, SP, Brasil 14(7), 11077-11091, 2023. DOI:
<http://doi.org/10.7769/gesec.v14i77.1818>

CAZÓN, Patricia; VELAZQUEZ, Gonzalo; RAMÍREZ, José A.; VÁZQUEZ, Manuel. **Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review.** *Food Hydrocolloids*. [S. l.], 68, 136–148, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.009.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. **Carboximetilcelulose Como Agente De Estabilização De Suspensões Cerâmicas.** *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polimeros*. 10(Cmc), 1–9, 2009.

CHIAREGATO, C.G.; FRANÇA, D.; MESSA, L.L.; PEREIRA, T. S.; FAEZ, R.; A **Review of advances over 20 years on polisaccharide- based polymers Applied as enhanced efficiency fertilizers,***Carbohydrate Polymers*. 279, 1march 2022, 119014

ELLEPOT. UM SISTEMA DE PROPAGAÇÃO EXCLUSIVO. Ellepot. Disponível em: <https://www.ellepot.com/pt/produtos-ellepot/>. Acesso em: 15 abr. 2022.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética]. **A Indústria de papel e celulose no mundo**, 2022. Disponível em : <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.p](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf#search=celulose)
[df#search=celulose](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf#search=celulose)> [Acessado](#) em 08/08/2024

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A.. **Edible films and coatings: Structures, active functions, and trends in their use.** *Trends in Food Science & Technology*, [S. l.], 22(6), 292–303, 2011. DOI: 10.1016/j.tifs.2011.02.004.

FRANÇA, D. et al. **Charged-cellulose nanofibrils as a nutrient carrier in biodegradable polymers for enhanced efficiency fertilizers.** Carbohydrate Polymers. 296, 119934, 2018.

FRANÇA, D.; BARROS, J. R. S.; FAEZ, R. **Spray-dried cellulose nanofibrils microparticles as a vehicle for enhanced efficiency fertilizers.** Cellulose, 2 jan. 2021.

FRENCH, A.D. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. Cellulose. 24, 4605–4609 (2017). <https://doi-org.ez31.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-017-1450-3>

FIUZA, R.A.; CARRIÇO, C. S.; TELES, C.A. **Prospecção tecnológica sobre fertilizantes de eficiência aprimorada. Cadernos de prospecção – ISSN1983– 1358 (print) 2317–0026 (online), 2013, 6(4), 480-489. D.O.I: <http://dx.doi.org/10.9771/S.CPROSP.2013.006.051>.**

GADALLA, A. M. **Kinetics of thermal decomposition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to CuO .** International Journal of Chemical Kinetics, v. 16, n. 6, p. 655–668, 1984.

GHANADPOUR, M.; CAROSIO, F.; LARSSON, P.T.; WAGBERG, L.. **Phosphorylated Cellulose Nanofibrils: A Renewable Nanomaterial for the Preparation of Intrinsically Flame-Retardant Materials.** Biomacromolecules, v. 16, n. 10, p. 3399-3410, 2015

GUPTA, C. K.; SACHAN, A. K.; KUMAR, R. **Examination of Microstructure of Sugar Cane Bagasse Ash and Sugar Cane Bagasse Ash Blended Cement Mortar.** 2021. Sugar Tech. p. 1, 3, 4 – 6.

HABIBI, Y., CHANZY, H. & VIGNON, M.R. **TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers.** Cellulose **13**, 679–687 (2006).

HADID, M., NOUKRATI, H., BEN YOUSEF, H. *et al.* **Phosphorylated cellulose for water purification: a promising material with outstanding adsorption capacity towards methylene blue.** *Cellulose* **28**, 7893–7908 (2021).

<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04012-4>

IBÁ [Indústria Brasileira de Árvores] Relatório Anual, 2023. Disponível em :<

[https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-](https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf)

[r.pdf](https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf)>.Acessado em 08/08/2024

IEA [International Energy Agency]. **A Indústria de papel e celulose no mundo**, 2022. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf#search=celulose)

[650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.p](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf#search=celulose)
[df#search=celulose](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf#search=celulose)> [Acessado](#) em 08/08/2024

ISOGAI A, ZHOU Y. (2019). **Diverse nanocelluloses prepared from TEMPO-oxidized wood cellulose fibers: nanonetworks, nanofibers, and nanocrystals.** *Curr Opin Solid State Mater Sci* **23**:101–106. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. cossms. 2019. 01. 001](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.01.001).

JIANG F, HSIEH Y-L (2015) **Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers.** *Carbohydrate Polym* **122**:60–68. [https:// doi. org/ 10. 1016/j. carbpol. 2014. 12. 064](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.064).

JIANG, F. and HSIEH, You-Lo. **Self-assembling of TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibrils As Affected by Protonation of Surface Carboxyls and Drying Methods.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016 4 (3)**, 1041-1049 [http://doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01123](http://doi:10.1021/acssuschemeng.5b01123)

JIANG, F.; HAN, S.; HSIEH, Y. Lo. **Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials**. RSC Advances, v. 3, n. 30, p. 12366 -12375, 2013.

JIFFYPOT. THE ORIGINAL. JIFFYPOT. Disponível em:
<http://www.jiffypot.com/index.php?id=33>

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. 11(4) 244-265, 2017. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.26>

KLEMM, D. et al. **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material**. Angewandte Chemie - International Edition, 44(22), 3358–3393, 2005.

KOKOL, V. et al. **Characterisation and properties of homo- and heterogenously phosphorylated nanocellulose**. Carbohydrate Polymers, 125, 301–313, 2015.

LEE, C.Y., WAHIT, M.U. e OTHMAN,N. **THERMAL AND FLEXURAL PROPERTIES OF REGENERATED CELLULOSE(RC)/POLY(3HYDROXYBUTYRATE)(PHB)BIOCOMPOSITES**. J
urnal Teknologi, [S. l.], v. 75, n. 11, 2015. DOI: 10.11113/jt.v75.5338. Disponível
em: <https://journals.utm.my/jurnalteknologi/article/view/5338>.. Acesso em: 11
aug. 2024.

LI, L.; ZHAO, J.; SUN, Y.; YU, F.; MA, J. **Ionically cross-linked sodium alginate/k-carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance**.

Chemical Engineering Journal, [S. l.], 372, 1091–1103, 2019. [http// doi: 10.1016/j.cej.2019.05.007](http://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.007).

LI, Y. et al. **Controlled-release urea encapsulated by ethyl cellulose/butyl acrylate/vinyl acetate hybrid latex**. Polish Journal of Chemical Technology, 20(4), 108–112, 2018.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização**. Semina: Ciências Agrárias, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 137, 2010. DOI: 10.5433/1679-0359.2010v31n1p137. Disponível em: <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/4898>.

MASSET, P.; POINSO, J. Y.; POIGNET, J. C. **TG/DTA/MS Study of the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** . Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 83, n. 2, p. 457–462, 2006.

MESSA, L.L.; CONTIERI, G.A.; FAEZ, R. **Sugarcane Bagasse Fibers Derivatives and Their Application in Chitosan-Based Composite Films for NPK Fertilizer Release**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2023, 34(5), 653-663.

MESSA, L. L.; FAEZ, R.; HSIEH, Y. **Phosphorylated cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse with pH tunable gelation**. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2(March), 100085, 2021.

MESSA, L.L., HSIEH, Y-L, FAEZ, R. **Sugarcane bagasse derived phosphorylated cellulose as substrates for potassium release induced by phosphates surface and drying methods**. Industrial Crops and Products. Volume 187, Part A, 2022, 115350, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115350>.

MUHARAM, S. et al. **Synthesis and characterization of controlled-release urea fertilizer from superabsorbent hydrogels.** Indonesian Journal of Chemistry, 20(3), 616–625, 2020.

MOHAMMADI-KHOO, S. et al. **Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow release.** Journal of Applied Polymer Science, 133(5), 1–9, 2016.

OKEY-ONYESOLU, Chinenye Faith et al. **Nanomaterials as nanofertilizers and nanopesticides: an overview.** ChemistrySelect, 6, 33, 8645-8663.

RISEH, Roohallah Saberi et al. **Increasing the efficiency of agricultural fertilizers using cellulose nanofibrils: a review.** Carbohydrate Polymers, p. 121313, 2023.

OVALLES, Fernando et al. **“Determination of sulphate for measuring magnesium sulphate in pharmaceuticals by flow analysis-fourier transforms infrared spectroscopy.”** *Latin American Journal of Pharmacy* (2009): n. pag.

RHIM, Jong-Whan; NG, Perry K. W. **Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications.** Critical Reviews in Food Science and Nutrition, [S. l.], 47(4), 411–433, 2007. DOI: 10.1080/10408390600846366.

ROP, K. et al. **Formulation of slow release NPK fertilizer (cellulose-graft-poly(acrylamide)/nanohydroxyapatite/soluble fertilizer) composite and evaluating its N mineralization potential.** Annals of Agricultural Sciences, 63(2), 163–172, 2018. doi.org/10.1016/j.aos.2018.11.001.

ROL, F. et al. **Cellulose phosphorylation comparison and analysis of phosphate position on cellulose fibers.** Carbohydrate Polymers, 229(August), 115294, 2019b. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002

SANTOS, Ricardo Bortoletto. **Estudo do comportamento difusional de nutrientes em filmes de revestimento poliméricos: compreensão de processos de liberação controlada de 20 fertilizantes.** 2019. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

SEGAL L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM (1959) **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer.** Text Res J 29:786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. **Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil.** Journal of Controlled Release, 260, 194–201, 2017. doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.06.009

SILVA, Luana Bertollini de Jesus. **Desenvolvimento de fertilizante a base de ureia, reforçado com nanofibrila de celulose para controle da liberação de nitrogênio.** 2017. Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2017

SUFLET, Dana Mihaela; CHITANU, Gabrielle Charlotte; POPA, Valentin I. **Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose.** Reactive and Functional Polymers, v. 66, n. 11, p. 1240-1249, 2006.

TANG, J.; HONG,J.; LIU, Y.;WANG, B.; HUA, Q.; LIU, L.; YING, D.; **Urea Controlled-Release Fertilizer Based on Gelatin Microspheres.** J Polym Environ, (2018) 26:1930–1939. DOI 10.1007/s10924-017-1074-6.

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 Science Foo Agriculture 2015, 95, Issue 6, 1131-1142. doi.org/10.1002/jsfa.6812

TREINYTE, J.; GRAZULEVICIENE, V.; PALECKIENE, R.; OSTRAUSKAITE, J.; CESONIENE, L.; **Biodegradable Polymer Composites as Coating Materials for Granular Fertilizers.** J Polym Environ (2018) 26:543–554.

[doi. 10.1007/s10924-017-0973-x](https://doi.org/10.1007/s10924-017-0973-x) ORIGINAL PAPER org/

TURNER, T. D.; HALFPENNY, P. J.; ROBERTS, K. J. **Pharmaceutical solid-state characterisation techniques.** In: NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. [s.l.] Springer Verlag, 2017. v. PartF1p. 367–393.

VAN ESSEN, VM, ZONDAG, HA, SCHUITEMA, R, Van Helden, WGJ, RINDT CCM. **Materials for thermochemical storage: characterization of magnesium sulfate.** Eurosun Conference, Lisbon, Portugal. 2008. Disponível em:https://www.researchgate.net/publication/228712664_Materials_for_thermochemical_storage_characterization_of_magnesium_sulfate. Acessado em: 11/08/2024.

VEJAN, Pravin et al. Controlled release fertilizer: **A review on developments, applications and potential in agriculture.** Journal of controlled Release, v. 339, p. 321-334, 2021.

VOLLMER, N., AYERS, R. **Decomposition combustion synthesis of calcium phosphate powders for bone tissue engineering.** Int. J. Self-Propagat. High-Temp. Synth., 21 (2012), p. 189-201, [10.3103/S1061386212040073](https://doi.org/10.3103/S1061386212040073).

YU, Z., ALSAMMARRAIE, F. K., NAYIGIZIKI, F. X., WANG, W., VARDHANABHUTI, B., MUSTAPHA, A., LIN, M. **Effect and mechanism of cellulose nanofibrils on the active functions of biopolymer-based nanocomposite films.** Food Research International. V. 99, Part 1, 2017. P 166-172. ISSN 0963-9969, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.05.009>.

ZHANG, M.; YANG, J. **Preparation and characterization of multifunctional slow release fertilizer coated with cellulose derivatives.** International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 0 (0), 1–8, 2020. doi.org/10.1080/00914037.2020.1765352

ZHANG, J.; QI, Y.; SHEN, Y., LI, H. **Research Progress on Chemical Modification and Application of Cellulose: A Review.** Materials Science Medziagotyra. Polymers and Composites. 28(1) .2022.