



LUANA BERTOLLINI DE JESUS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE A
BASE DE UREIA, REFORÇADO COM
NANOFIBRILA DE CELULOSE PARA
CONTROLE DA LIBERAÇÃO DE
NITROGÊNIO**

LAVRAS – MG

2017

LUANA BERTOLLINI DE JESUS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE A BASE DE UREIA,
REFORÇADO COM NANOFIBRILA DE CELULOSE PARA
CONTROLE DA LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre

Prof^ª. Dra. Maria Lúcia Bianchi

Orientadora

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientador

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Luana Bertollini de Jesus.

Desenvolvimento de Fertilizante a Base de Ureia, Reforçado com Nanofibrila de Celulose para Controle da Liberação de Nitrogênio / Luana Bertollini de Jesus Silva. - 2017.

66 p. : il.

Orientador(a): Maria Lúcia Bianchi.

Coorientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Nanofibrilas de celulose. 2. Fertilizante. 3. Liberação controlada. I. Bianchi, Maria Lúcia. II. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. III. Título.

LUANA BERTOLLINI DE JESUS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE A BASE DE UREIA,
REFORÇADO COM NANOFIBRILA DE CELULOSE PARA
CONTROLE DA LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para obtenção do título de Mestre

APROVADO em 15 de dezembro de 2017.

Dr. Saulo Rocha Ferreira	UFLA
Dr ^a . Vássia Carvalho Soares	IFMG

Prof^a. Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Coorientador

LAVRAS – MG

2017

A Deus.

Aos meus pais Romulo e Sandra.

A minhas irmãs Fernanda e Amanda.

Ao meu namorado Lucas Arthur.

A minhas avós Maria Olimpia (in memoria) e Ivonete.

Aos meus professores e amigos.

A minha família.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois sem ele nada seria possível. Agradeço por ele me guiar e me dar forças durante toda essa caminhada.

Aos meus pais Romulo Rosa e Sandra Maria agradeço, pelo amor incondicional, pelo carinho e por sempre me incentivarem.

Agradeço a minhas irmãs Fernanda e Amanda pelo apoio e por sempre estarem ao meu lado.

Agradeço ao meu namorado Lucas Arthur pelo amor, carinho e ensinamentos ao longo dessa etapa. Sem ele tudo seria bem mais difícil.

Agradeço aos meus amigos do laboratório de nanotecnologia florestal - UFLA (Matheus, Gigi, Maryella, Luiz, Mario, Uiasmim, Luiza, Berranteira, Allyson, Lays, Vivi e Arley) pelo carinho e acolhimento na melhor 5 serie do mundo. Sentirei muita saudade de vocês, amigos.

Agradeço ao professor Gustavo Tonoli pelo suporte e aprendizado. Ao professor Saulo Rocha agradeço pelo acolhimento, aprendizado, paciência e pela amizade.

Agradeço ao estagiário Alexandre pela ajuda na coleta de dados e nas análises.

Agradeço a todos os amigos, funcionários e professores da CTM e da UEPAM.

Agradeço ao professor Douglas Guelfi e ao doutorando André Baldansi pela paciência e principalmente pelo aprendizado.

Agradeço aos demais laboratórios da UFLA e UFV onde realizei alguns testes do meu trabalho.

À FAPEMIG pela bolsa de estudos que contribuiu na minha formação acadêmica.

E em especial a minha orientadora Malu, pela paciência, orientação e pela grande oportunidade de crescimento e aprendizado

RESUMO

Na busca por suprir a atual demanda por alimentos, o setor agrícola tem utilizado grandes quantidades de fertilizantes. A ureia convencional é a mais empregada, por ser mais barata. Porém, esta apresenta diversas desvantagens como a perda de nitrogênio por lixiviação e volatilização, reduz a eficiência da fertilização e causa danos ambientais e econômicos. Uma alternativa para minimizar as perdas de nitrogênio para o meio ambiente é a utilização de fertilizantes de liberação controlada. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver um fertilizante nitrogenado a base de argila e ureia reforçado com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose (NFCs). Além de caracterizar o material produzido bem como o estudo da curva de liberação do nitrogênio. Os fertilizantes foram constituídos por ureia, argila montmorilonita, resíduo de macaúba, lignina e diferentes porcentagens de NFCs (0, 10, 15 e 20%). Para confecção dos pellets utilizou-se a extrusão manual, em seguida os pellets foram secos em estufa a 50°C e posteriormente receberam um revestimento de lignina. Os tratamentos foram submetidos ao teste de liberação controlada, onde as amostras (10 g de cada fertilizante) foram introduzidas em recipientes contendo 200 mL de água destilada a 30°C e armazenados em câmara de liberação com temperatura constante de 30°C. Foram retiradas alíquotas em 24, 48, 72 e 96h e depois a cada 168 h durante 2 meses. Além disso também foram realizados testes de resistência mecânica, análises termogravimétrica, FTIR, imagens microscópicas, análises elementar nos materiais desenvolvidos. Os tratamentos com NFCs apresentaram resultados superiores em todos os testes realizados, apenas no teste de teor de finos o tratamento sem NFCs foi igual estatisticamente aos tratamentos com NFCs. O aumento da quantidade de NFCs no material diminui a quantidade de poros aparentes, o que aumenta a resistência mecânica do material. As NFCs preenchem os espaços vazios existentes na superfície dos pellets o que reduz a porosidade dos mesmos. Por fim, no teste de liberação de N mais uma vez os materiais com NFCs apresentaram resultados superiores a ureia convencional e ao tratamento sem NFCs. Em todos os testes os tratamentos 15 e 20% apresentaram resultados estatisticamente iguais. Com esses resultados concluímos que a adição de NFCs são eficientes na redução da taxa de liberação de N presente na ureia e proporcionam maior resistência aos pellets de fertilizante nitrogenado.

Palavras-chave: Fertilizante. Nanotecnologia. Nanofibrilas de celulose. Liberação controlada. Celulose.

ABSTRACT

In order to meet the current demand for food, the agricultural sector has used large amounts of fertilizers. Conventional urea is most used in nitrogen fertilization because it is cheaper. However, it presents several disadvantages, such as loss of nitrogen by leaching or volatilization, which decreases the fertilization's efficiency and leads to environmental and economic issues. A solution to minimize nitrogen losses could be the use of slow released fertilizers. Therefore, the objective of this work is to develop a nitrogen fertilizer based on different cellulose nanofibrils (NFCs) concentrations and characterize their N release curves. The fertilizers are composed by urea, montmorillonite clay, macaúba cake, lignin and different percentages of NFCs (0, 10, 15 and 20%). Manual extrusion was used for the pellets' preparation, then the pellets were dried in an oven at 50 °C and subsequently received a coating of lignin emulsion. Tests of mechanical strength were applied (% of fines content, durability, diametral and simple compression). Thermogravimetric analysis, FTIR, TEM, SEM and elemental analyzes, were used to characterized the materials. A controlled release test was done using 10 g of each fertilizer. The samples were filled into pots containing 200 ml of acclimatized distilled water at 30 °C and pots were stored in a release chamber with a constant temperature of 30 °C. Aliquots were collected at 24, 48, 72, 96 hours and then at every 168 hours for 2 months. The treatments with NFCs presented better results in all tests performed. Only in the test of fines content that all treatments were statistically similar. The increase of NFCs decreases the number of apparent pores and intensifies the mechanical resistance of the treatments. The NFCs filled the empty spaces of the surface imperfections present on the pellets, which reduced its porosity. Finally, in the N-release test the NFC-containing materials also presented better results than conventional urea and NFC-free treatment. In all tests, treatments 15 and 20% presented statistically similar results. With these results, we conclude that the NFCs are efficient in the delay of N release and they can improve the resistance of nitrogen fertilizer pellets.

Keywords: Fertilizer. Nanotechnology. Cellulose nanofibrils. Controlled release. Cellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de KLEMM, D. et al. (2005).	15
Figura 2 – A) Equipamento de desfibrilação mecânica (Girnder); B) Local de entrada da polpa de celulose e saída das NFCs; C) Discos rotativos; D) NFCs	25
Figura 3 – Ureia moída	26
Figura 4 – Argila montmorilonita	27
Figura 5 – Lignina Kraft em pó	27
Figura 6 – Resíduo de macaúba moído e seco	28
Figura 7 – Seringa utilizada como extrusora manual para a confecção dos pellets de fertilizante nitrogenado.	30
Figura 8 – Processo de recobrimento dos pellets 10% NFCs, 15% NFCs e 20% NFCs, com emulsão de lignina. O tratamento 0% de NFCs também foi coberto, porém não consta na foto.	30
Figura 9 – Esquema do ensaio de compressão simples dos pellets de fertilizante.	33
Figura 10 – Esquema do ensaio de compressão diametral dos pellets de fertilizante.	34
Figura 11 - Equipamento Ligno-Tester, Holmen®	35
Figura 12 – Imagens microscópicas das Fibras e Nanofibrilas de celulose: (A) fibra antes da desfibrilação; (B) depois da desfibrilação; (C) imagem das NFCs feitas no MET.	38
Figura 13 – Imagens da seção transversal e da superfície dos pellets: A1) Corte transversal 0% NFCs; A2) Corte paralelo à superfície 0% NFCs; B1) Corte transversal 10% NFCs; B2) Corte paralelo à superfície 10% NFCs; C1) Corte transversal 15% NFCs; C2) Co	40
Figura 14 – Espectro de FTIR da NFCs de Eucalyptus.	41
Figura 15 – Espectro de FTIR da ureia comercial.	42
Figura 16 – Espectro de FTIR da argila Montmorilonita.	43
Figura 17 – Espectro de FTIR da Lignina Kraft.	44
Figura 18 – Espectro de FTIR do resíduo de macaúba.	45
Figura 19 – Espectro de FTIR dos Pellets 0, 10, 15 e 20% de NFCs.	46
Figura 20 – Curvas termogravimétrica (A); derivadas das curvas termogravimétricas (B), dos tratamentos com 0, 10, 15 e 20% de NFCs.	49
Figura 21 – Curvas tensão-deformação para os pellets com 0%, 10%, 15% e 20% de NFCs a partir de ensaios de compressão diametral.	52
Figura 22 – Curvas tensão-deformação para os pellets com 0%, 10%, 15% e 20% de NFCs a partir de ensaios de compressão simples.	53
Figura 23 – Porcentagem de N liberado em função do tempo (horas).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos pellets de fertilizantes nitrogenados.....	29
Tabela 2 – Análise elementar dos pellets.....	47
Tabela 3 – Valores médios de teor de finos e durabilidade dos pellets.	50
Tabela 4 – Valores dos resultados mecânicos obtidos a partir de testes de compressão diametral e simples.	51
Tabela 5 – Equações e R^2 para a liberação de N acumulado.	55
Tabela 6 – Teste de identidade de modelos.	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Celulose	14
2.2 Nanofibrilas de celulose	16
2.3 Fertilizantes de liberação controlada	19
2. MATERIAL E MÉTODOS	24
2.1 Materiais	24
2.1.1 Nanofibrilas de celulose (NFCs)	24
2.1.2 Ureia	26
2.1.3 Argila	26
2.1.4 Lignina	27
2.1.5 Resíduo de macaúba	28
2.2 Procedimentos	28
2.2.1 Preparação dos fertilizantes	28
2.2.2 Produção dos pellets	29
2.3 Caracterização	31
2.3.1 Análise elementar dos materiais e dos pellets	31
2.3.2 Microscopia Óptica das Fibras e NFCs	31
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NFCs	31
2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pellets	32
2.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais e dos pellets	32
2.3.6 Análise termogravimétrica dos pellets	32
2.4 Testes mecânicos dos pellets	33
2.4.1 Ensaio mecânico de compressão	33
2.4.1.1 Ensaio de Compressão Simples	33
2.4.1.2 Ensaio de compressão Diametral	34
2.4.2 Durabilidade mecânica e teor de finos	34
2.5 Teste de liberação de nitrogênio	36

2.6 Análise Estatística	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1 Microscopia das NFCs e dos Pellets	37
3.1.1 Caracterização das NFCs	37
3.1.2 Análise de Microscopia eletrônica de varredura dos pellets	38
3.2 FTIR	41
3.3 Análise elementar	47
3.4 Análise termogravimétrica	48
3.5 Teste mecânico	50
3.5.1 Durabilidade e Teor de finos	50
3.5.2 Texturômetro	50
3.6 Teste de liberação de nitrogênio	54
4. CONCLUSÕES	57
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento populacional nas últimas décadas, a produção de alimentos teve que ser duplicada para suprir a nova demanda nutricional. Esse aumento da produção se deve mais ao aumento do uso de fertilizantes do que ao aumento de área plantada (LOPES, 2007).

Atualmente o fertilizante nitrogenado mais utilizado no setor agrícola e florestal é a ureia, por apresentar menor custo por unidade de N. A ureia é um material muito higroscópico, portanto é muito susceptível a perdas por volatilização, principalmente quando aplicada na superfície do solo (SILVA et al., 2012). Estima-se que 80% do N aplicado no plantio são perdidos por volatilização e lixiviação (CABEZAS et al., 1997). Essas perdas causam impactos ambientais, tais como poluição dos rios ocasionada pela lixiviação, além de gerarem prejuízos econômicos, devido a reaplicação dos fertilizantes para suprir as necessidades nutricionais das plantas.

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e aplicadas com o intuito de controlar a liberação dos fertilizantes nitrogenados, minimizando a perda de N. Segundo Bortolin et al. (2012), para criar esse sistema de liberação controlada, deve-se utilizar materiais biodegradáveis, facilmente incorporáveis ao solo e que tenha a capacidade de carregar quantidades elevadas da fonte do nutriente, para minimizar custos. Alguns polímeros sintéticos e naturais já estão sendo aplicados para revestir os grãos de ureia, controlando a liberação de N para meio.

Geralmente os fertilizantes de liberação controlada comerciais, são recobertos ou encapsulados por resinas hidrofóbicas que formam uma camada com microporos, que controlam o contato entre a água e o nutriente no interior do grânulo, regulando o processo de fornecimento dos nutrientes para as plantas.

Como alternativa de polímeros naturais para o revestimento da ureia, pode-se utilizar as NFCs, que são constituídas do polímero mais abundante na natureza, a celulose, e apresenta diversas vantagens. As NFCs são polímeros

naturais e biodegradáveis, que apresentam propriedades diferenciadas como alto módulo de resistência, baixa densidade, elevada área superficial, cristalinidade acentuada. Elas podem ser obtidas a partir de fontes naturais e resíduos agroindustriais, o que as tornam economicamente mais viáveis (SIQUEIRA et al., 2010).

As NFCs possuem regiões cristalinas e amorfas e sua morfologia se assemelha a uma rede em que vários grupos de cadeias de celulose são conectados por ligações de hidrogênio. Por isso, sua razão de aspecto é geralmente alta, devido ao diâmetro reduzido e ao maior comprimento das fibras, na ordem micrométrica (LAVORATTI, 2015).

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver pellets de fertilizantes nitrogenados a base de argila e ureia reforçado com diferentes concentrações de nanofibrilas de celulose (NFC) e avaliar o potencial das NFCs em controlar a liberação de N da ureia. Tendo como objetivos específicos:

- a- Avaliar a influência da inclusão de diferentes porcentagens de NFCs no desempenho: mecânico (durabilidade, % de finos, compressão diametral e simples dos pellets) e térmico dos pellets produzidos;
- b- Analisar por imagens a porosidade dos pellets com diferentes quantidades de NFCs;

2. REFERENCIAL TÉORICO

2.1 Celulose

A utilização de biopolímeros, especialmente a celulose, como matéria-prima biodegradável na preparação de diversos tipos de materiais, tem sido o foco de muitos pesquisadores. O uso desses biopolímeros constitui uma solução eficaz para o setor industrial enfrentar, com êxito, os

problemas ambientais causados pelos tradicionais polímeros sintéticos derivados do petróleo (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000).

A celulose é o composto orgânico mais abundante encontrado na natureza, ela é formada por repetidas unidades β -D-anidroglicopiranosose. Essas unidades são agrupadas por uma função acetal entre o carbono quatro de uma unidade de glicose com o carbono um de outra molécula de glicose, sendo que a segunda unidade gira 180° em relação à primeira unidade, formando um dímero constituído de duas unidades β -D-anidroglicopiranosose, denominado de celobiose (Figura 1) (KLEMM, D. et al., 2005).

Na parede celular das células vegetais, a celulose é o principal constituinte e representa cerca de 50% de sua composição química. As principais fontes deste recurso renovável são os diferentes tipos de madeira e fibras vegetais tais como sisal, algodão, juta e linho (PÉREZ; SAMAIN, 2010). A celulose também pode ser encontrada em algas, tunicados e em algumas bactérias (HENRIKSSON et al., 2007).

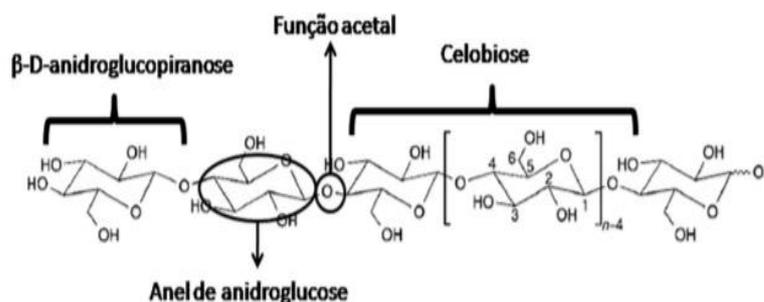


Figura 1– Estrutura molecular da celulose. Fonte: Adaptado de KLEMM, D. et al. (2005).

A massa molar da celulose pode sofrer variações numa faixa entre 300.000 e 500.000 g/mol (MENEZES, 2009). O grau de polimerização (comprimento da cadeia), depende da quantidade de unidades

anidroglicopirranose presente na cadeia, esse valor pode variar com a origem do material e o tratamento que o mesmo recebeu (KLEMM et al., 2005).

A celulose apresenta grupos hidroxilas (OH) livres, localizados nos átomos de carbono 2, 3 e 6. Esses grupos hidroxílicos são os responsáveis pelas ligações inter e intramoleculares que ocorrem na molécula de celulose. As ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez das cadeias, enquanto que as lições intramoleculares atuam na geração da parede celular (CAMARGO, 2017)

A presença de grupos hidroxilas na celulose permite que a mesma apresente regiões de cadeias ordenadas (região cristalina) e pequenas regiões de baixa ordem molecular (região amorfa).

As nanofibrilas de celulose são originadas das fibras lignocelulósicas e apresentam regiões com elevada cristalinidade. O grande interesse de utilizar as NFCs foca-se principalmente nas zonas cristalinas deste material, uma vez que promovem elevada dureza e resistência. Portanto procura se desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibrilas com elevada cristalinidade (ALILA et. al., 2013 apud NUNES, 2014, p. 6).

2.2 Nanofibrilas de celulose

O desenvolvimento das nanofibrilas de celulose (NFCs) é o mais recente avanço na indústria de materiais derivados de biomassa, com grande potencial de utilização em diversas áreas industriais de produção de bens de consumo duráveis e não duráveis (DAMÁSIO, 2017).

As NFCs são definidas como fragmentos de fibras que apresentam diâmetros inferiores a 100 nanômetros (ASSIS et al., 2012). Essas podem ser obtidas por métodos biológicos, químicos ou mecânicos.

No método biológico, as NFCs são produzidas através de tunicados e pelas bactérias. Nesse método as fibrilas de celulose na escala nanométrica são formadas por pequenas unidades que vão se aglomerando, esse processo é classificado como *bottom-up* (FU et al., 2013; LIN et al., 2014 apud

LAVORATTI, 2015, p. 25). As NFCs produzidas por bactérias apresentam índices de cristalinidade e força de tração mais elevadas, além de maior capacidade de absorção e retenção de água quando comparadas às nanofibrilas de celulose vegetal (JOZALA et al., 2011). Diversas espécies de bactérias são produtoras de celulose bacteriana, porém a espécie que mais produz e se destaca é *G. xylinus* do gênero *Gluconacetobacter*. As bactérias produzem nanofibrilas com comprimento que varia de 20 a 100 nanoômetros, porém essas só produzem quando são submetidas a condições aeróbicas, temperatura entre os 15°C e os 34°C e pH ácido (KLEMM et. al., 2011 apud NUNES, 2014, p.7). Já as NFCs produzidas pelos tunicados apresentam um grau de cristalinidade elevado e comprimento de 100 nm a vários micrômetros (NUNES, 2014).

No método químico os dois processos mais utilizados são: hidrólise ácida e oxidação mediada por 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). No método de hidrólise ácida ocorre a introdução de grupos sulfato com cargas negativas na superfície da celulose microfibrilada, pela adição de H₂SO₄. Essas cargas ocasionam fortes repulsões eletrostáticas entre as microfibrilas, o que ocasiona a quebra da estrutura da celulose (FUKUZUMI, 2009). Nesse método ocorre, principalmente, a hidrólise das zonas amorfas da celulose, já as regiões cristalinas não são atingidas pelo fato de serem insolúveis e de difícil acesso ao ácido nas condições em que são aplicados (EICHHORN et. al, 2010 apud NUNES, 2014, p. 8).

No processo químico utilizando o reagente TEMPO, as fibras de celulose são oxidadas por meio de um sistema reacional constituído por radicais 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). Esse mecanismo ocorre com a oxidação, exclusiva, do carbono 6 (C6) dos grupos hidroxílicos primários da celulose em meio aquoso, introduzindo grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. A separação das fibrilas ocorre devido a criação de repulsões eletrostáticas fortes entre as fibrilas (SAITO; ISOGAI, 2004 apud NUNES, 2014, p. 9).

Os dois métodos mecânicos mais utilizados para obtenção das nanofibrilas de celulose são: desfibrilação mecânica (*Grinder*), e *Electrospinnig*. Na técnica de *Electrospinning*, a celulose é dissolvida num líquido iônico, o 2,2,2-tri-fluoretanol, à temperatura ambiente. Utiliza-se uma agulha de seringa para criar um fluxo deste líquido. São aplicadas altas voltagens nas gotas, que ficam eletricamente carregadas ocasionando repulsão electrostática. A repulsões das gotas ao sair da agulha, são neutralizadas pela tensão superficial, formando um cone que é conhecido por cone de Taylor. O jato é direcionado num coletor e, e esse compisito que chega ao coletor já são as nanofibrilas de celulose de tamanho uniforme (LIM et al., 2010 apud NUNES, 2014, p.10).

Já no método de desfibrilação mecânica as polpas hidratadas são inseridas em moinho. Este é composto por dois discos de pedras de alumina, sendo o disco superior estacionário e o inferior rotatório. As fibras são atritadas entre os dois discos ocasionando o desfibramento e formando as nanofibrilas de celulose. Esse processo de passagem entre os discos geralmente é repetido várias vezes, até se obter um gel de NFCs.

Por apresentarem inúmeras propriedades e características interessantes na preparação de novos materiais, as NFCs podem ser aplicadas em diversas áreas. Na engenharia de materiais é utilizada, principalmente, como reforço na preparação de compósitos (SIRÓ; PLACKET, 2010). As NFCs conferem aos compósitos alta resistência mecânica, devido a sua capacidade em formar redes entrelaçadas, e a possibilidade de obter materiais transparentes, por apresentarem diâmetros nanométricos, inferiores aos comprimentos de onda na região do visíveis (BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

As NFCs também vêm sendo muito utilizadas na produção de filmes de celulose (SYVERUD; STENIUS, 2009). Esses filmes podem ser utilizados para revestir papéis, melhorando sua qualidade. Os papéis que recebem o revestimento de NFCs, são bem mais resistentes e mais permeáveis às tintas de impressão (HENRIKSSON et al., 2008). Além de apresentarem essas

características citadas a cima, as NFCs também veem sendo estudas para aplicação na indústria de embalagens, pois essas apresentam uma estrutura densa, coesa e baixa permeabilidade a gases e gorduras, além de proporcionar ao material uma alta resistência mecânica (SYVERUD; STENIUS, 2009).

Na área biomédica, as NFCs, por serem biocompatíveis, são muito requeridas na preparação de curativos pois promovem a regeneração dos tecidos (CZAJA et al., 2007).

As NFCs também são utilizadas na agricultura, como constituintes de hidrogéis, que são utilizados na produção de mudas e em fertilizantes. Muitos dos fertilizantes de liberação controlada geram resíduos no solo, pois são encapsulados com materiais de difícil biodegradação (MOTA, 2013). Devido a esses fatores, a NFCs é uma alternativa para a encapsulação, pois são biodegradáveis e não geram resíduos no solo.

2.3 Fertilizantes de liberação controlada

Os fertilizantes de liberação controlada são fertilizantes preparados para liberar seu conteúdo de nutrientes de forma gradual, suprimindo a necessidade nutricional das plantas (HANAFI et al., 2000). Segundo Pereira (2014a) os fertilizantes de liberação controlada quando comparados aos fertilizantes convencionais podem ser uma boa escolha, desde que seja manejado de forma correta. A utilização desse material reduz ou elimina o parcelamento das adubações por cobertura, o que minimiza a compactação do solo, diminui a contaminação do meio ambiente, reduz a mão de obra e o consumo de combustível, o que ocasiona uma redução de gastos (SHAVIV, 2001).

A finalidade da aplicação de revestimentos no fertilizante é formar uma camada protetora contra os agentes causadores da perda de nutrientes. Essa camada deve, inicialmente, formar uma camada protetora para o conteúdo e, posteriormente, permitir a disponibilidade do nutriente à planta

por um período de tempo maior e de forma gradual (VITTI; REIRINCHS, 2007).

Segundo Borsari (2013) um dos principais métodos para recobrir (encapsular) um fertilizante solúvel em água é utilizar como revestimento um material insolúvel em água, semipermeável ou impermeável com microporos. O revestimento atua no controle de entrada e saída da água no fertilizante, portanto, controla a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula, ajustando a liberação desses de acordo com as necessidades das plantas (BORSARI, 2013). Segundo o mesmo autor, os mecanismos de liberação controlada de nutrientes mais utilizados são:

- Decomposição microbiana: nesse mecanismo de liberação os nutrientes são disponibilizados as plantas somente quando ocorre à decomposição microbiana de compostos de baixa solubilidade e estrutura química complexa.
- Barreira física: ocorre a liberação dos fertilizantes através de uma barreira física (cápsula). Essas são constituídas de materiais inorgânicos tais como enxofre, minerais ou polímeros orgânicos como a celulose. A liberação do nutriente ocorre devido a difusão do fertilizante pelo revestimento.
- Matriz: os nutrientes são dispersos em uma matriz a base de gel ou a base de matéria orgânica, sendo essas revestidas ou não.

O mecanismo de liberação vai depender do método de preparo do material, da temperatura e da permeabilidade da membrana à água.

A escolha do método mais adequado para a aplicação do revestimento depende de vários fatores como: tamanho da partícula que deseja encapsular, propriedades físicas e químicas do núcleo e do revestimento, mecanismos desejados de liberação, aplicação do produto e custo (RÉ, 1998). Algumas técnicas como atomização, extrusão, leito fluizado, coacervação, separação de fases e extrusão são bastante utilizadas.

A extrusão manual foi o método utilizado nesse trabalho. Esse método é simples e acessível na produção das micropartículas, não necessita de solvente e nem de altas temperaturas (KRASAEKOOPT et al., 2003)

O mecanismo de encapsulação por extrusão, envolve a dispersão do material do núcleo em uma massa fundida, como por exemplo os carboidratos. Essa massa formada é forçada, através de moldes, em direção a um líquido desidratante (ex: isopropanol) que endurece a cobertura. O revestimento aplicado é endurecido quando entra em contato com o líquido desidratante, removendo óleos da superfície (AZEREDO, 2005).

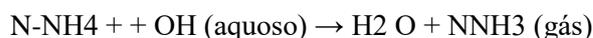
Ainda segundo Azeredo (2005), os filamentos do material extrudado são quebrados em fragmentos menores, separados e secos. Quando se deseja fragmentos visíveis, esse método é indicado pois produz partículas relativamente grandes. O produto apresenta excelente estabilidade devido à ausência de material do núcleo na superfície e a completa encapsulação.

Vários materiais estão sendo testados como componentes da formulação dos fertilizantes de liberação controlada. No presente trabalho foram utilizados além das NFCs a ureia, argila montmorilonita (Bentonita), lignina kraft e resíduo de macaúba.

2.3.1 Ureia

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil e no mundo. Mais de 90% da produção mundial é destinada para uso como fertilizante (FACRE, 2007).

A ureia é produzida a partir de amônia e gás carbônico, sob pressão. A ureia é uma substância orgânica branca, que é comercializada na forma granular e possui em torno de 46% de N na sua formulação (FACRE, 2007). Esse alto teor de N presente na formulação da ureia, a torna mais viável que os demais fertilizantes nitrogenados, pois reduz o custo de transporte e na aplicação (KIEHL, 1989). Porém a ureia apresenta algumas desvantagens, como a perda de N por volatilização de amônia. Esse processo ocorre devido a passagem da amônia à atmosfera, conforme a equação a seguir (HARGROVE, 1988; BYRNES, 2000 apud DUARTE, 2007):



Essa volatilização é ocasionada devido a ação da uréase, que é uma enzima extracelular produzida por bactérias, essas são responsáveis pela hidrólise da ureia no solo (transformação de N-amida em N-amônio) (FACRE, 2007).

2.3.2 Argila

Segundo Callister (2002) as argilas são componentes da formação dos solos, e são encontradas em seu estado puro em depósitos minerais (ambiente de formação ou ambientes naturais). São formas principalmente por argilominerais, com mistura de matéria orgânica, quartzo, silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), carbonatos, feldspato, óxidos metálicos e outros materiais. Ou seja, argilas refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm (micrometros) (LUNA SCHUCHARDT, 1999).

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $\text{M}_x(\text{Al}_4-x\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Suas partículas têm formato de lâminas ou placas, com tamanho médio de 0,5 μm . A estrutura laminada apresentada, se dá devido as folhas apresentarem continuidade nas direções dos eixos a e b paralelos nos planos (001) dos cristais (PAIVA, 2008 Apud FERREIRA, 2008).

Os argilominerais são utilizados na produção de cerâmicas, aglomerantes, argamassas, amaciante em sabão, catalizadores, adsorvente de água, agente suspensor de fertilizantes, dentre outras aplicações.

2.3.3 Lignina Kraft

A lignina Kraft é obtida pela precipitação do licor negro gerado no processo kraft. Esse é o processo químico mais utilizado no mundo para

processar qualquer matéria-prima lignocelulósica, esse proporciona a obtenção de polpas celulósicas com excelentes propriedades de resistência mecânica (GOUVÊA et al.,2017).

Segundo Foelkel (1977 citado por SANTOS, 2016) a lignina Kraft é rica em grupos fenólicos livres, devido a ocorrência de hidrólise nas ligações éter que se encontram na lignina da madeira.

A lignina por apresentar diversas vantagens dentre elas sua alta hidrofobicidade vem sendo utilizada e estudada em vários produtos: produção de resina fenólica, estabilizante para borracha, alimentação animal, uso como dispersantes, asfalto, uso em biocompósito, sequestrante de metais, aditivos e formação de blendas poliméricas, surfactante, espessante, produtos cerâmicos, aplicação em química fina, pesticidas, aditivos em concreto e cimento, dentre outros (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011).

2.3.4 Resíduo de macaúba

A macaúba é uma palmeira da família das *Arecaceae*, também conhecida como coco-baboso, bocaiuva e coco-de-espinho. Os frutos da macaúba variam de coloração verde oliva a amarela, e servem de alimentos para cotias, araras, capivaras, antas dentre outros animais (CARVALHO, 2008).

A macaúba é uma das principais biomassas produtora de óleo. Devido essa característica vários estudos genéticos estão sendo realizados para melhorar o cultivo comercial destinado a alimentação, produção de cosméticos e para a indústria de biodiesel (SANTOS, 2011).

Segundo Hiane (2005) o teor de óleo na polpa do fruto fresco é entorno de 16,5%. Já a produção do fruto da macaúba é entorno de 25 mil quilos/hectare. Após a extração do óleo, o resíduo resultante (entorno de 14,5 t/ha.ano) pode ser utilizado como biomassa para combustível para caldeira, como ração para animais, podem ser incorporados ao solo como matéria orgânica entre outras aplicações (MOTA et al, 2011).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados na formulação dos pellets nos diferentes tratamentos foram: nanofibrilas de celulose, ureia, argila, lignina e resíduo de macaúba.

2.1.1 Nanofibrilas de celulose (NFCs)

Para a produção das NFCs utilizou-se polpa comercial Kraft não branqueada de *Eucalyptus sp.* O processo de desfibrilação mecânica da polpa foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia Florestal do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Aproximadamente 120g de polpa foram dispersas manualmente em 6 L de água destilada, permanecendo assim durante 96 horas. Após esse período de saturação, as polpas foram agitadas em um dispersor mecânico Fisatom, modelo 722, a 850 rpm durante 30 min, promovendo a individualização das fibras em suspensão com concentração de 2% (massa/volume) de fibras.

A suspensão foi submetida a desfibrilação mecânica no equipamento *Grinder* (Supermasscolloider Masuki Sangyo MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd.) (Figura 2). Foram realizadas 15 passagens a uma rotação de 1500 rpm sendo a distância entre os discos de pedra de -100 µm, sempre observando a amperagem do aparelho que não deve ultrapassar os limites de 4 a 6 A. A formação das NFCs ocorre devido à pressão e força de cisalhamento no interior do moinho.

O excesso de água da suspensão gelatinosa de NFCs foi removida por filtração até obter a concentração 6,8% (m/v).

Para confirmar a concentração da suspensão, foi realizado o teste de teor de sólidos, que consiste em pesar uma amostra da suspensão, secá-la em

estufa a 100°C por 24 h e pesar novamente a amostra. Foi comparada a massa inicial e a massa final, determinando o teor de sólidos da amostra, conforme a Equação (I):

$$T\% = \left(\frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida}} \right) * 100$$

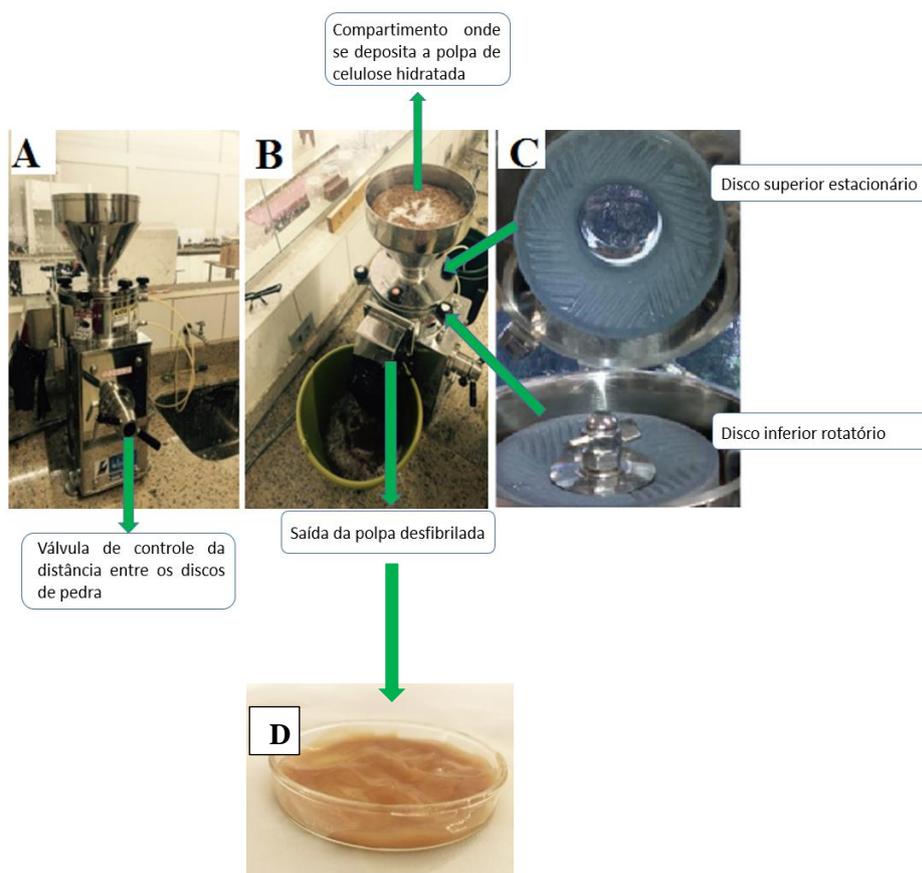


Figura 2 – A) Equipamento de desfibração mecânica (Girnder); B) Local de entrada da polpa de celulose e saída das NFCs; C) Discos rotativos; D) NFCs

2.1.2 Ureia

Foi utilizada ureia granulada comercial previamente moída em moinho de facas tipo willey (STAR FT 50) e peneirada em peneira granulométrica de 40 mesh (0,4 mm de abertura). Após a moagem, a ureia foi armazenada em recipiente fechado para evitar perdas por volatilização e absorção de água do ambiente.



Figura 3 – Ureia moída

2.1.3 Argila

Utilizou-se argila montmorilonita (Bentonita) comercial (Figura 4). Essa não foi submetida a nenhum tratamento químico ou mecânico.



Figura 4 – Argila montmorilonita

2.1.4 Lignina

Utilizou-se lignina Kraft (Figura 5), em pó, precipitada do licor negro Kraft proveniente da empresa Suzano S/A produtora de polpa celulósica. Essa foi utilizada como recebida.

A lignina foi utilizada em duas etapas da preparação dos pellets: 1) como constituinte dos pellets e 2) como revestimento externo após a secagem.

A função do revestimento é melhorar as propriedades de resistência mecânica e de barreira a água devido ao caráter hidrofóbico da lignina.



Figura 5 – Lignina Kraft em pó

2.1.5 Resíduo de macaúba

Foi utilizado resíduo de macaúba (Figura 6), fornecido pelo Núcleo de estudos em plantas oleaginosas, óleos vegetais, gorduras e biocombustíveis (G-Óleo) da UFLA. Esse resíduo é gerado após a extração do biodiesel do fruto da macaúba. O resíduo foi seco em estufa de circulação de ar a uma temperatura de 70°C por 96 h. Após a secagem foi moída em moinho de facas tipo willye (STAR FT 50).

O resíduo de macaúba foi introduzido na formulação dos pellets com o intuito de acrescentar matéria orgânica ao material, além de ser mais uma fonte de N.



Figura 6 – Resíduo de macaúba moído e seco

2.2 Procedimentos

2.2.1 Preparação dos fertilizantes

Foram realizados pré-testes com diferentes proporções de matérias constituintes dos pellets para identificar a formulação mais eficiente na liberação controlada do N.

Após a determinação da melhor formulação foram feitos quatro tratamentos, todos constituídos de ureia, resíduo de macaúba, argila, lignina e

diferentes quantidades de NFCs (Tabela 1). Foram adicionados 15 mL de álcool etílico 98% à mistura dos materiais, para melhorar a coesividade da massa para o processo de extrusão manual.

A quantidade de NFCs utilizada em cada tratamento, foi determinada de acordo com a massa total dos tratamentos (ureia+argila+resíduo de macaúba +lignina). Tais proporções foram determinadas para que não excedesse a quantidade de nanofibrilas em relação à ureia. Os tratamentos foram preparados levando em consideração a razão mássica da ureia com os demais materiais (Tabela 1):

Tabela 1 – Composição dos pellets de fertilizantes nitrogenados.

Tratamentos	NFC	NFCs		Argila		Lignina		Macaúba		Ureia	
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0	0,33	19,53	0,18	10,65	0,18	10,65	1	59,17
10	0,19	10	0,33	17,55	0,18	9,5	0,18	9,5	1	53,2	
15	0,25	13	0,33	17	0,18	9,2	0,18	9,2	1	51,54	
20	0,34	16,6	0,33	16,3	0,18	8,87	0,18	8,87	1	49,25	

2.2.2 Produção dos pellets

A preparação dos pellets foi constituída por quatro etapas: mistura dos materiais, extrusão, secagem e aplicação do revestimento de lignina.

Etapa 1- A mistura dos materiais foi realizada manualmente, béquer e bastão de vidro, com o objetivo de homogeneizar a massa formada.

Etapa 2- Após a mistura dos materiais a massa foi extrudada em extrusora manual (dimensões da seringa: (LxAxC) 4cm x 4cm x 15cm, sendo a área do bico 0,28 cm²) (Figura 7) em temperatura ambiente. A vantagem de utilizar a extrusão é que essa proporciona a esfoliação da argila, separação das camadas, ocasionada pela pressão aplicada, aumentando a incorporação da ureia (PEREIRA, 2014a). Os pellets confeccionados apresentam formato cilíndrico com diâmetro nominal de 0,6 cm e comprimento médio de 1 cm.

Etapa 3- Após a confecção os pellets foram secos em estufa de circulação de ar a 50°C, por 24 h.



Figura 7 – Seringa utilizada como extrusora manual para a confecção dos pellets de fertilizante nitrogenado.

Etapa 4- Após a secagem, os pellets foram submersos em uma suspensão de lignina composta por 15 g de lignina, 20 mL de álcool etílico 98% e 1,0 mL de glicerol. Essa suspensão foi colocada em agitação e aquecimento a 60°C por 2 h para total homogeneização dos materiais (Figura 8). Os pellets revestidos com a emulsão de lignina foram secos em estufa a 50°C por 12 h.



Figura 8 – Processo de recobrimento dos pellets 10% NFCs, 15% NFCs e 20% NFCs, com emulsão de lignina. O tratamento 0% de NFCs também foi coberto, porém não consta na foto.

2.3 Caracterização

2.3.1 Análise elementar dos materiais e dos pellets

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, em relação à massa seca dos materiais e dos pellets, foi realizada em um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube no Laboratório Multiusuário de Biomateriais (LBM) da Universidade Federal de Lavras. Os gases de arraste e ignição utilizados pelo equipamento são: hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras foram peneiradas e utilizou-se a fração que ficou retida entre as peneiras de 200 e 270 mesh. Foram usadas cápsulas de estanho para embalar aproximadamente 2 mg de amostra previamente seca em estufa a 100 °C. As capsulas foram completamente incineradas a 1200 °C.

2.3.2 Microscopia Óptica das Fibras e NFCs

As fibras e as NFCs foram analisadas e fotografadas no microscópio de luz Olympus BX41. Para a realização das imagens utilizou-se suspensão de fibras e NFCs de polpa de Eucalipto não branqueadas coradas com safranina.

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das NFCs

Para realizar as imagens no MET, foram utilizados 0,0030 g de suspensão de NFCs diluídas em 5 mL de água destilada. Para a intensificação do contraste, adicionou-se 200 µL de acetato de uranila (2%) nas NFCs. Posteriormente a amostra foi sonificada em sonicador ultrassônico com amplitude de 20% durante 30 segundos. Uma gota da diluição foi depositada sobre uma grade de cobre, com filme de Formvar (400 mesh Ted Pella) e

foram armazenados até a secagem. Após a secagem as amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 operado a uma voltagem acelerada de 80 kV no centro de microscopia da UFMG.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos pellets

A morfologia da superfície e da seção transversal dos pellets, foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP a uma voltagem de operação de 20kV. Os testes foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, localizado no Departamento de Fitopatologia.

Os pellets foram cortados em discos (seção transversal) de aproximadamente 0,3 cm de altura para a análise interna e em filetes ($\pm 0,4$ cm) paralelo a superfície para a verificar a eficiência do revestimento de lignina aplicado.

2.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais e dos pellets

Os espectros de FTIR dos materiais e dos pellets de cada tratamento, foram obtidos em espectrofotômetro IRAffinity-1 da Shimadzu, utilizando varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 32 sobreposições e resolução de 4 cm^{-1} na CAPQ (Central de Análise e Prospecção Química) no Departamento de Química da UFLA. As amostras dos pellets dos diferentes tratamentos foram homogeneizadas com KBr, transformadas em pastilhas e posteriormente analisadas.

2.3.6 Análise termogravimétrica dos pellets

As análises termogravimétricas dos pellets foram realizadas no equipamento DTG-60H, da marca SHIMADZU no Laboratório Multiusuário

de Biomateriais (LBM) da Universidade Federal de Lavras. Para a obtenção das curvas termogravimétricas (perda de massa em função da temperatura), utilizou-se aproximadamente 4 mg de amostra previamente seca em estufa a 100°C. O gradiente de temperatura utilizado foi da temperatura ambiente até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹.

2.4 Testes mecânicos dos pellets

2.4.1 Ensaio mecânico de compressão

Os ensaios mecânicos foram realizados em um analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra) (Figura 9 e 10) no Departamento de Ciência dos Alimentos da UFLA.

Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente e a uma taxa de carregamento constante de 0,6 mm/min, até uma deformação máxima de cerca de 60% ou até o limite máximo de célula de carga. Foram realizados três ensaios para cada tratamento e com os valores obtidos foram calculadas as médias aritméticas e as estimativas de desvio padrão.

2.4.1.1 Ensaio de Compressão Simples

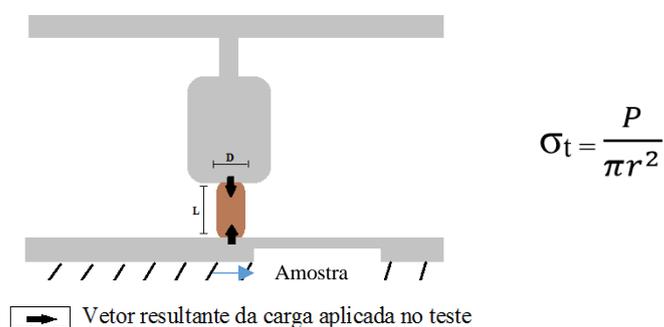


Figura 9 – Esquema do ensaio de compressão simples dos pellets de fertilizante.

Em que σ_t (MPa) é a compressão simples, P (N) é a força aplicada, r (mm) é o raio da circunferência do pellet.

2.4.1.2 Ensaio de compressão Diametral

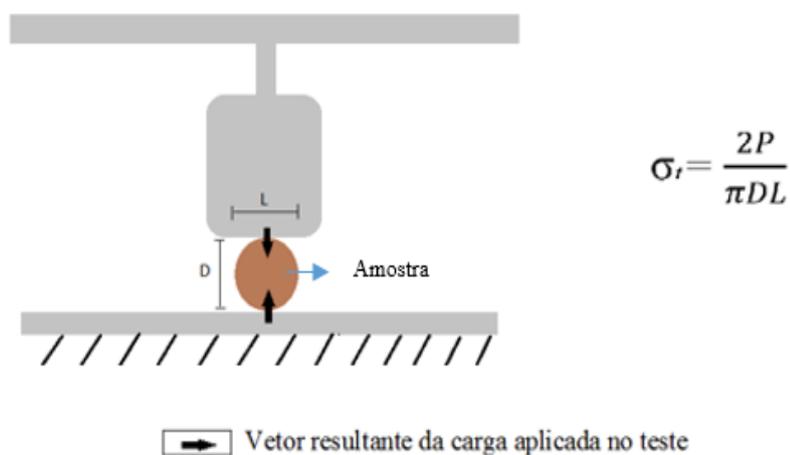


Figura 10 – Esquema do ensaio de compressão diametral dos pellets de fertilizante.

Em que σ_t (MPa) é a compressão diametral, P (N) é a força aplicada, D e L ambos em (mm) são o diâmetro e o comprimento do pellet, respectivamente (ASTM, 1986).

2.4.2 Durabilidade mecânica e teor de finos

A porcentagem de finos (partículas menores que 3,15 mm) e a durabilidade mecânica foram determinadas no equipamento Ligno-Tester, Holmen® (Figura 11), de acordo com a norma DIN EN 15210-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2011).

As amostras dos pellets de cada tratamento foram ventiladas dentro de uma câmara com formato de pirâmide quadrangular invertida por meio de um jato de ar que tem como função simular a destruição natural dos pellets

quando submetidos ao atrito (Figura 11). A porcentagem de finos foi determinada utilizando-se fluxo de ar com pressão de 30 mbar e duração de 30 segundos. Foram utilizadas 3 repetições por tratamento sendo que cada repetição continha 300 g de pellets, as amostras foram pesadas antes e depois do teste. Posteriormente, para determinar a durabilidade mecânica, as amostras sem finos foram submetidas a fluxo de ar com pressão controlada de 70 mbar durante 60 segundos. Novamente utilizaram-se três repetições com 100 g de pellets sem finos por tratamento. Após os testes, as amostras foram pesadas e os valores foram aplicados nas Equações II e III.

Equação II

$$\text{Finos (F)} = \frac{(\text{massa inicial} - \text{massa final})}{\text{massa inicial}} \times 100$$

Equação III

$$\text{Durabilidade mecânica (DU)} = \frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100$$



Figura 11 - Equipamento Ligno-Tester, Holmen®

2.5 Teste de liberação de nitrogênio

O conteúdo de nitrogênio total presente em cada tratamento foi determinado pela análise elementar. A partir desses resultados, iniciaram-se os testes de liberação de N em meio aquoso visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo (horas), à temperatura de 30°C. O experimento de liberação de N em água foi conduzido no laboratório de fertilidade do solo da Universidade Federal de Lavras.

Os pellets de cada tratamento foram separados em pequenos sacos de tecidos contendo 10g cada. Foram utilizadas três repetições por tratamento. Os sacos com os fertilizantes foram submersos em potes contendo aproximadamente 200 mL de água destilada. A água foi aclimatizada na câmara de liberação a 30°C um dia antes da implantação do experimento. Os potes contendo a água e o fertilizante foram colocados em câmara climática com temperatura de 30°C. As alíquotas contendo N foram coletadas nos tempos 24, 48, 72, 96 h e depois a cada 168 h durante 2 meses. A cada retirada das amostras, a água dos potes era trocada por água destilada aclimatizada.

As amostras foram armazenadas em potes de 50 mL onde foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico diluído em água destilada 1:1. A quantificação do N foi realizada no laboratório de análise foliar da UFLA pelo método Kjeldahl após a digestão sulfúrica. Cada amostra foi utilizada para analisar a % de N liberada com base na massa da solução.

2.6 Análise Estatística

O experimento para determinar % de N liberado por hora foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos (0, 10, 15 e 20% de NFCs) e três repetições por tratamento. Foram ajustados modelos de regressão exponencial para determinar a % de N liberada em função do tempo. Em seguida foi realizado o teste de identidade de modelos para identificar diferença estatística entre os tratamentos.

Os dados dos testes mecânicos (teor de finos, durabilidade, compressão diametral e compressão simples) foram submetidos ao teste de Tukey a 5% de probabilidade para a comparação das médias obtidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia das NFCs e dos Pellets

3.1.1 Caracterização das NFCs

Por meio das análises das imagens de microscopia de luz e transmissão (MET) é possível verificar a formação das nanofibrilas após a passagem da polpa no desfibrilador mecânico *Grinder*. Na figura 12, imagem A observa-se a fibra em tamanho natural antes do processo de desfibrilação, já nas imagens B e C a presença das nanofibrilas de celulose após a desfibrilação mecânica (Figura 12).

A desfibrilação mecânica ocasiona na redução do comprimento das fibras, provocando um aumentando na sua capacidade de inchamento, que é ocasionada devido à fratura e desprendimento das nanofibrilas, além de aumentar a área de superfície e reduzir a densidade da parede celular da fibra (FONSECA et al., 2016). Após a desfibrilação, a superfície das fibras apresenta uma estrutura fibrilar formada pelas nanofibrilas, diferente das fibras antes da desfibrilação que possuem uma superfície relativamente lisa e plana (FONSECA et al., 2016).

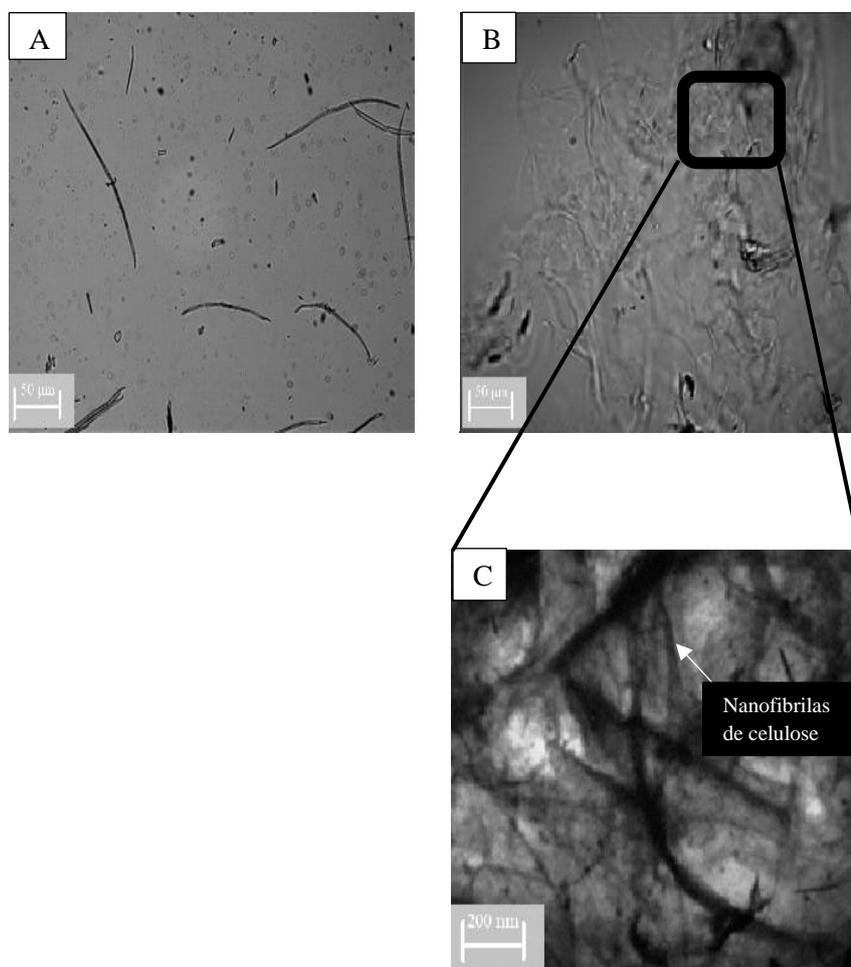


Figura 12 – Imagens microscópicas das Fibras e Nanofibrilas de celulose: (A) fibra antes da desfibrilação; (B) depois da desfibrilação; (C) imagem das NFCs feitas no MET.

3.1.2 Análise de Microscopia eletrônica de varredura dos pellets

Para analisar a microestrutura e a morfologia dos pellets de cada tratamento foram utilizadas imagens obtidas no MEV (Figura 13). As imagens A1, B1, C1 e D1 são referentes a parte interna dos pellets dos tratamentos 0, 10,15 e 20% de NFCs respectivamente. Já as imagens A2, B2, C2 e D2 referem-se a superfície dos pellets (0, 10, 15 e 20% respectivamente) cobertas com a emulsão de lignina. Essa emulsão foi aplicada na superfície

dos pellets para preencher qualquer fissura que possa ter ocorrido durante a extrusão manual dos pellets. Esse revestimento gerou um filme encapsulador, que proporcionou uma proteção física e inibidora de liberação de N presente nas amostras.

Em todos os tratamentos, figura 8 A1, B1, C1 e D1 observa-se a presença de poros. Porém, a quantidade de poros e sua distribuição estão diretamente relacionadas à quantidade de NFCs presentes no tratamento. Os tratamentos 15 e 20% apresentam menor quantidade de poros, como observados nas imagens a baixo, quando comparados aos demais tratamentos. Acredita-se que o uso das NFCs em maior quantidade atuou no preenchimento dos espaços vazios entre os materiais utilizados na composição dos pellets, além de facilitar o processo de extrusão e tornar o material mais homogêneo.

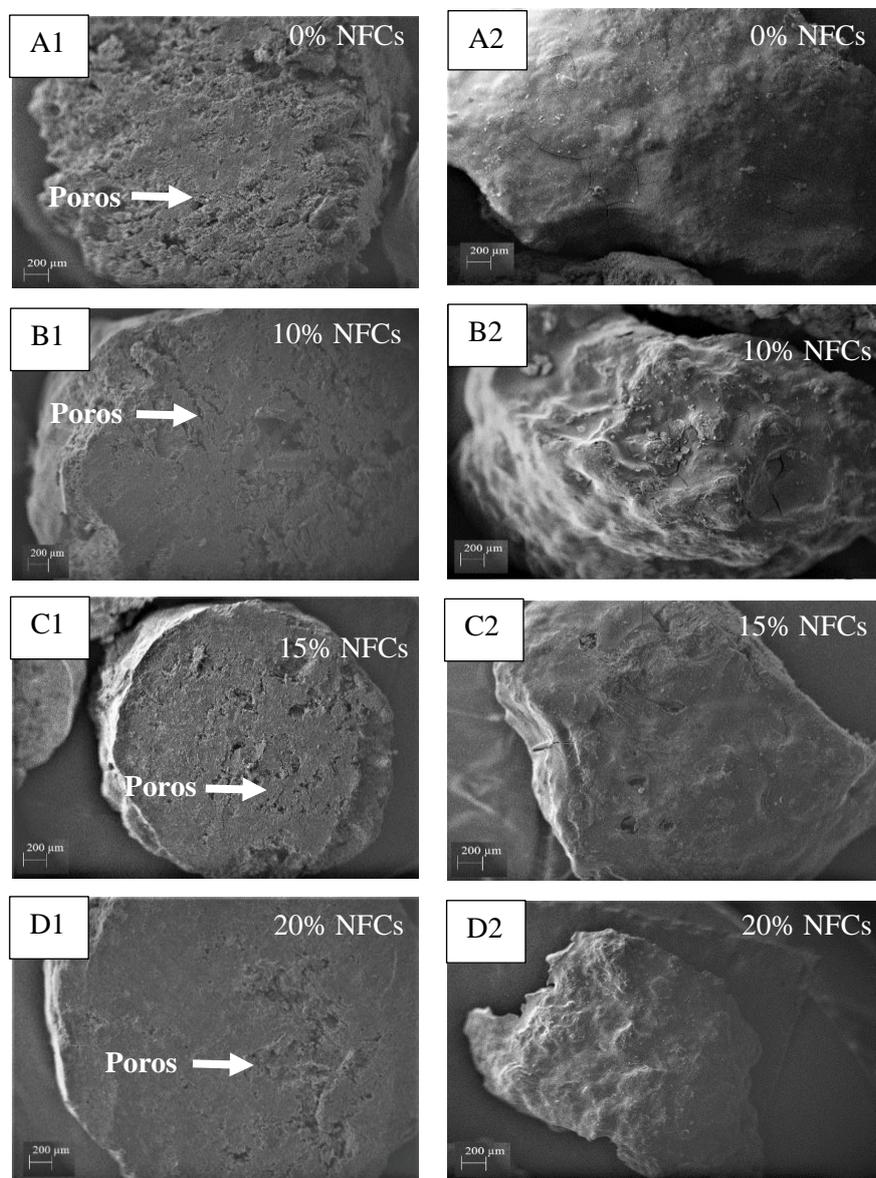


Figura 13 – Imagens da seção transversal e da superfície dos pellets: A1) Corte transversal 0% NFCs; A2) Corte paralelo à superfície 0% NFCs; B1) Corte transversal 10% NFCs; B2) Corte paralelo à superfície 10% NFCs; C1) Corte transversal 15% NFCs; C2) Corte paralelo à superfície 15% NFCs; D1) Corte transversal 20% NFCs; D2) Corte paralelo à superfície 20% NFCs

3.2 FTIR

Os materiais utilizados na constituição dos pellets foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (FTIR). Os espectros da NFCs, ureia, argila, lignina e resíduo de macaúba estão apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, respectivamente.

3.2.1 Nanofibrilas de Celulose

A Figura 14 mostra o espectro de infravermelho das NFCs de polpa não branqueada de *Eucalyptus*, onde: A: vibração axial da ligação OH da celulose e de água absorvida, inclusive em ligação de hidrogênio em 3550-3200 cm^{-1} . B: estiramento da ligação CH da celulose em 2950-2870 cm^{-1} . C: deformação angular da ligação OH da água absorvida em 1640 cm^{-1} . D: deformação da ligação simétrica dos grupos CH e CH_2 da celulose em 1428 cm^{-1} . E: vibração de flexão dos grupos CH e CO dos anéis dos polissacarídeos constituintes da celulose em 1370 - 1315 cm^{-1} . F: vibração de estiramento das ligações CO e OH pertencente aos polissacarídeos em 1030 cm^{-1} (CHEN et al.,2011; JONOBI et al., 2011; ROMANZINI et al.,2012; JIANG et al., 2013).

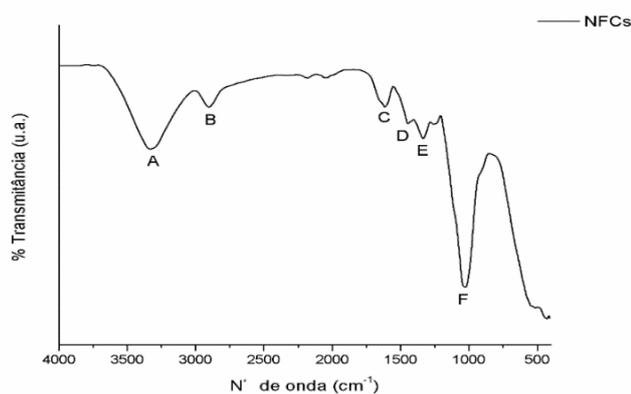


Figura 14 – Espectro de FTIR da NFCs de Eucalyptus.

3.2.2 Ureia

O espectro de infravermelho da ureia é apresentado na Figura 15, onde: A: bandas em 3450-3337 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos NH; B: deformação axial de C=O em 1672 cm^{-1} . C: deformação angular simétrica no plano de NH ou NH_2 em 1613 cm^{-1} . D: banda em 1462 cm^{-1} corresponde ao encurtamento da ligação CN. E: banda em 1150 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico de NH. F: deformação angular de NH em 558 cm^{-1} . Esses resultados são característicos da estrutura da ureia e em conformidade com os já descritos em outros trabalhos na literatura (VALÁSKOVÁ, et al., 2007; SILVERSTEIN, 2006; FISCHER, MCDOWELL, 1960).

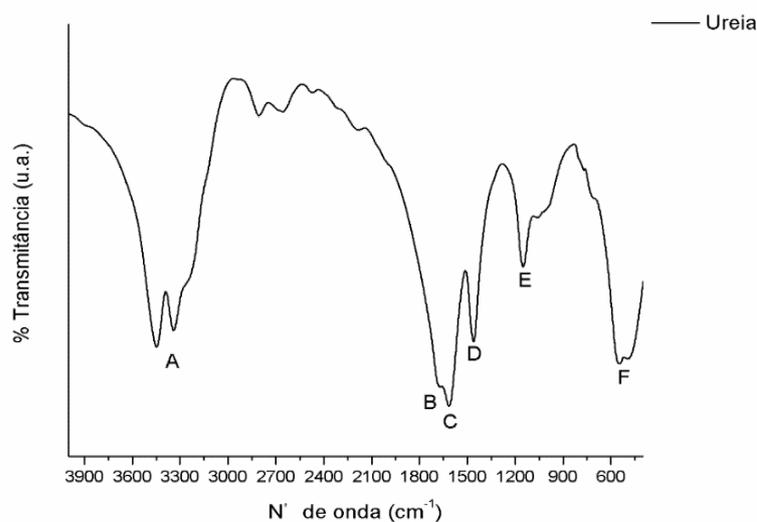


Figura 15 – Espectro de FTIR da ureia comercial.

3.2.3 Argila Montmorilonita

O espectro de infravermelho médio da argila bentonita comercial (montmorilonita) é apresentado na Figura 16, onde: A: a banda localizada em

3621- 3457 cm^{-1} é referente aos estiramentos de hidroxilas da folha octaédrica das argilas (Al-OH). As moléculas de água que não estão diretamente ligadas aos cátions, ou seja, que se encontram fora da esfera de coordenação e as moléculas que estão coordenadas com Ca^{2+} e K^+ são identificadas em 3435 cm^{-1} , sendo esta a principal banda de absorção da água. B: corresponde a deformação angular da água (H-O-H) interlamelar em 1624 cm^{-1} . C: a banda 1050 cm^{-1} referente a Si-O-Si. D: Hidroxila ligada a alumínio (Al-OH-Al) e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico em 920 cm^{-1} . E: as bandas em 450 cm^{-1} e 464 cm^{-1} podem ser associadas à deformação Si-OH (YAMAMOTO, 2014; MATTOS, 2012; LIRA, DORNELAS e CABRAL, 2008; PALUSZKIEWICZ, HOLTZER e BOBROWSKI, 2008).

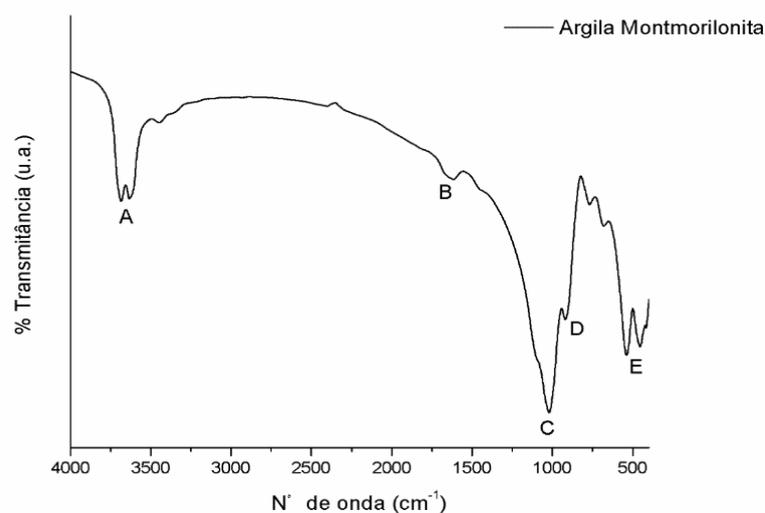


Figura 16 – Espectro de FTIR da argila Montmorilonita.

3.2.4 Lignina Kraft

O espectro de infravermelho para a lignina Kraft é apresentado na Figura 17, onde: A: banda em 3446 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos hidroxílicos. B: estiramento de CH dos grupos metílicos e metilênicos em 2964 cm^{-1} . C: banda em 1655 cm^{-1} corresponde ao estiramento de C=O em

acetonas conjugada *p*-substituídas. D: vibração do esqueleto aromático em 1506 cm^{-1} . E: banda em 1462 cm^{-1} referente à deformação assimétrica em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$. F: banda em 1221 cm^{-1} corresponde a estiramento de C-O, C-C com estiramento de C=O sensível a substituição do anel aromático, G: deformação C-O em álcool secundário e éteres alifáticos em 1086 cm^{-1} . H: banda 817 cm^{-1} corresponde à deformação de C-H fora do plano de C-H nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacílicas (ABREU, 1997; SALIBA et al, 2001; SOUZA, 1994).

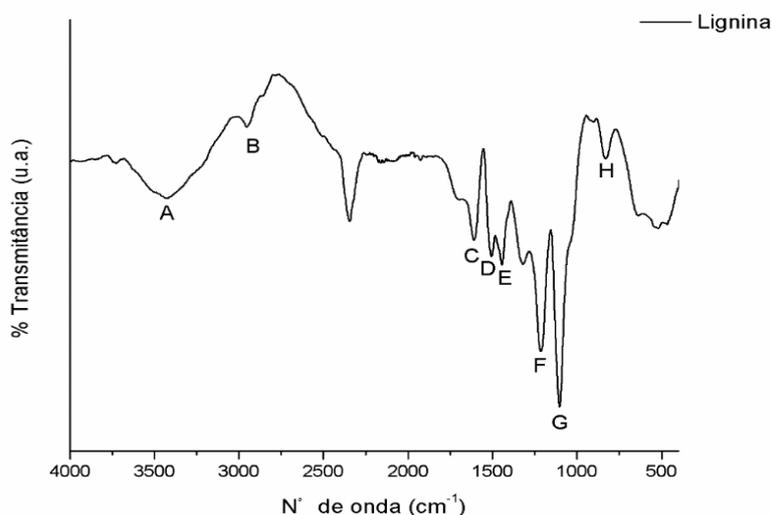


Figura 17 – Espectro de FTIR da Lignina Kraft.

3.2.5 Resíduo de macaúba

O espectro de infravermelho da Torta de Macúba é apresentado na Figura 18, onde: A: banda em 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento de grupos hidroxílicos. B: banda em 2928 cm^{-1} correspondente à vibrações de estiramento simétrica e assimétricas dos grupos CH_2 . C: banda em 1646 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C=C. D: banda 1050 cm^{-1} pode indicar a presença das ligações C-O (VIEIRA et al, 2012)

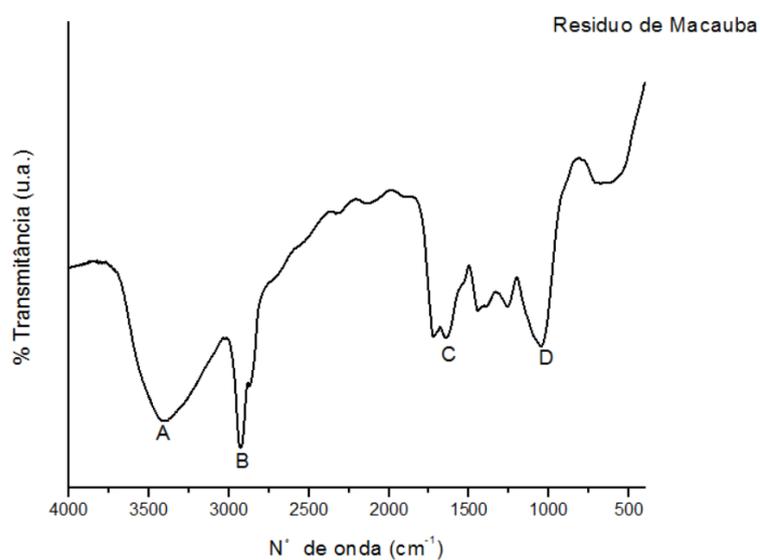


Figura 18 – Espectro de FTIR do resíduo de macaúba.

Os pellets preparados foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (FTIR). Os espectros dos tratamentos: 0,10, 15 e 20% NFCs e dos materiais são apresentados na Figura 19.

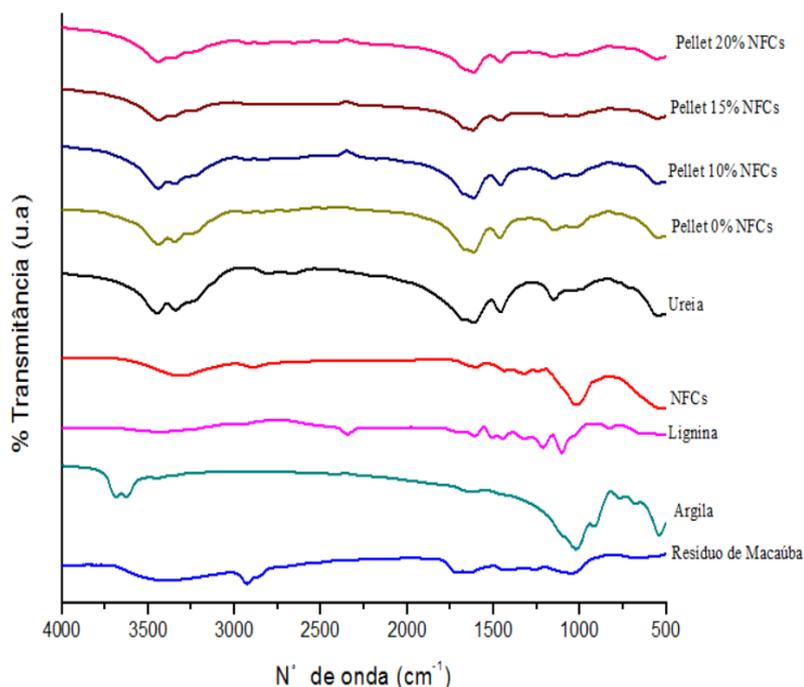


Figura 19 – Espectro de FTIR dos Pellets 0, 10, 15 e 20% de NFCs.

O espectro da Figura 19 mostra que não há modificações significativas nas bandas de absorção da ureia quando essa é intercalada nas lamelas de montmorilonita, resíduo de macaúba e lignina no pellet de 0%. Esse resultado indica que mesmo com a adição de álcool na formulação do pellet, o nitrogênio não foi perdido por lixiviação e volatilização e se mantém adsorvida no material na forma de ureia. O mesmo resultado foi observado para os pellets 10% de NFCs, mesmo com a adição dessa porcentagem de NFCs no material, não houve modificações.

Já nos espectros dos pellets 15% e 20% de NFCs, observa-se deformações nas bandas respectivas aos grupamentos presentes na ureia. Essas deformações podem ser explicadas devido à sobreposição do grupo N-H da ureia, pelo grupo O-H das NFCs. A ureia apresentar bandas em 3450-3337 cm^{-1} e 1000-1150 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento simétrico e

assimétrico de grupos N-H (VALÁSKOVÁ, et al., 2007; SILVERSTEIN, 2006; FISCHER, MCDOWELL, 1960). Já as NFCs, por serem carboidratos ricos em hidroxilas, apresentam vibração axial da ligação O-H da celulose e da água absorvida nas bandas 3550-3200 cm^{-1} e vibrações das ligações O-H em 1000-1030 cm^{-1} (CHEN et al., 2011; JONOBI et al., 2011; ROMANZINI et al., 2012; JIANG et al., 2013), sobrepondo a banda N-H da ureia.

3.3 Análise elementar

Na Tabela 2 são apresentados os dados da análise elementar dos materiais constituintes dos pellets. Pode-se observar que com o aumento da quantidade de NFCs incorporadas nos pellets, a porcentagem de N em relação a massa total diminui. Em todos os tratamentos foi utilizada a mesma quantidade de ureia e dos demais materiais que contem N em sua formulação. Apenas a quantidade de NFCs que variou de tratamento para tratamento.

Os resultados da porcentagem de N obtidos nesse teste foram utilizados na planilha de cálculo da % de N liberada por hora em cada tratamento.

Tabela 2 – Análise elementar dos pellets.

Materiais	N %	C %	H %	S %
NFCs	0,60	46,57	6,48	0,27
Lignina	0,70	62,36	5,93	1,99
Argila	0,56	0,28	0,66	0,09
Resíduo de macaúba	1,48	50,95	6,68	0,12
Pellet 0% de NFCs	27,46	27,52	5,65	0,30
Pellet 10% de NFCs	26,74	24,67	5,57	0,25
Pellet 15% de NFCs	26,49	24,85	5,62	0,24
Pellet 20% de NFCs	25,01	25,58	5,58	0,25

3.4 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos pellets foi avaliada por meio da análise termogravimétrica (Figura 20).

Observando a Figura 20 nota-se que o pellet que não possui NFCs tem maior perda de massa em aproximadamente 200 °C, seguido de uma menor perda próxima a 300°C. Segundo Schimicosck et al (2017) a decomposição térmica da ureia se dá em três etapas. A primeira (maior) em aproximadamente 225 °C posteriormente ocorre uma pequena decomposição (pode estar relacionada a uma decomposição secundária dessa primeira etapa) e uma terceira etapa próxima a 335 °C. Na pirólise da ureia, Schaber et al (2004) obtiveram maior perda de massa em temperaturas próximas a 190°C. O material 0% NFCs possui, além da ureia, porções menores de lignina e resíduo de macaúba e, mesmo assim, observa-se um perfil de degradação semelhante ao encontrado pelos autores citados.

Os materiais que possuem NFCs apresentam perfil de degradação um pouco diferente do material sem NFCs. A primeira perda de massa ocorre em uma temperatura um pouco mais baixa, aproximadamente 180°C. Além disso, aparece uma etapa de perda de massa próxima a 340°C. Nota-se uma modificação no perfil de degradação dos pellets com o aumento da quantidade de NFCs contida nesses materiais. Segundo Prins, Ptasiński, e Janssen (2010), esse pico pode ser explicado pela taxa máxima de perda de massa das hemiceluloses (normalmente na faixa de 225-325 ° C), lignina residual (250-500 ° C) e celulose (305-375 ° C).

Observa-se também que a quantidade de resíduo formado para os vários materiais é diferente. Para os tratamentos 0, 10, 15 e 20% de NFCs (que possuem respectivamente 20, 18, 17 e 16 % de argila) temos 28, 25, 19 e 16 % de resíduo respectivamente. Quanto maior a porcentagem de argila no pellet, maior o resíduo já que esse material não se decompõe totalmente no intervalo de temperatura das análises (PEREIRA et al., 2014 a).

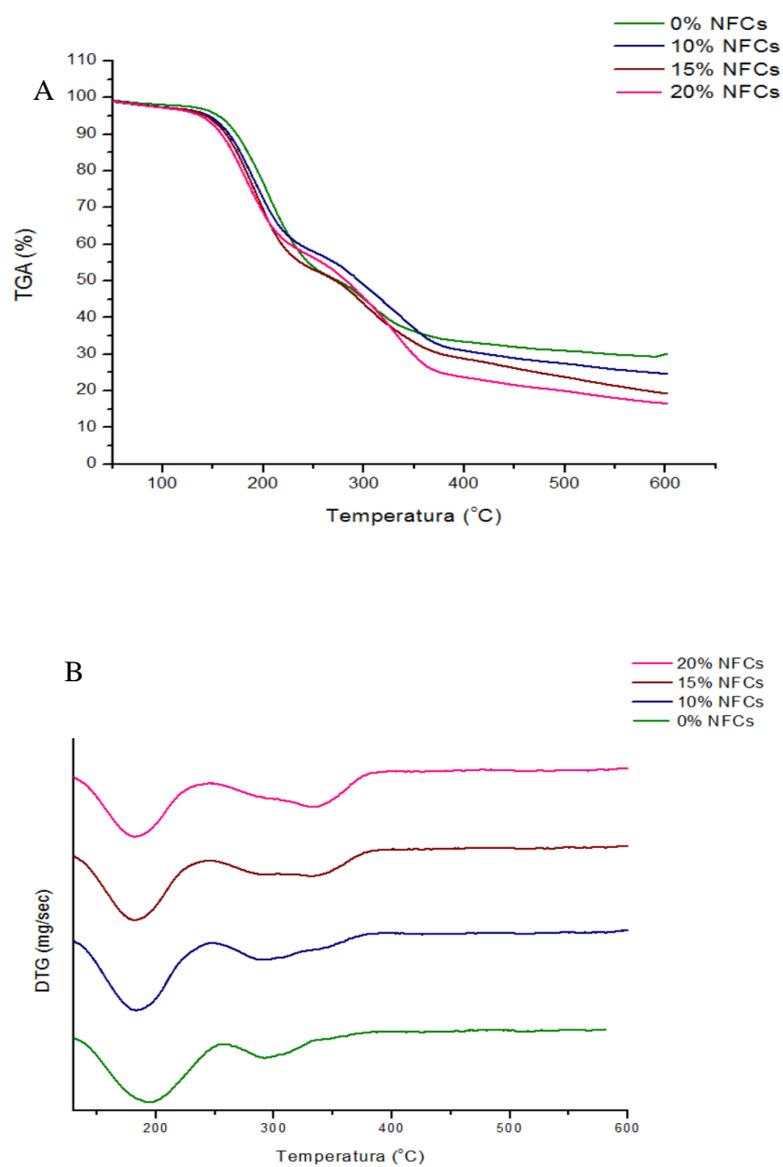


Figura 20 – Curvas termogravimétrica (A); derivadas das curvas termogravimétricas (B), dos tratamentos com 0, 10, 15 e 20% de NFCs.

3.5 Teste mecânico

3.5.1 Durabilidade e Teor de finos

A porcentagem de finos obtidos para os materiais 0, 10, 15 e 20% de NFCs não se diferenciaram estatisticamente (Tabela 3). De acordo com a norma DIN EM 14588 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) os finos são definidos como partículas com dimensões inferiores a 3,15 mm que são gerados na desintegração física dos pellets.

A durabilidade dos materiais contendo NFCs foram superiores a 98,5%. Os pellets com 0% de NFCs apresentou menor durabilidade mecânica (75,50%) que os demais (Tabela 3). Segundo Tumuluru (2014), a durabilidade indica a capacidade dos pellets em resistir ao atrito, que levam à formação de pó, ocasionada por impactos mecânicos durante o transporte, armazenamento e aplicação. A incorporação de NFCs aos materiais constitui um bom reforço, devido à formação de redes conectadas por ligações de hidrogênio. A formação dessas redes ocorre devido a interação entre os elementos em nano escala (ANGLÈS, DUFRESNE, 2001; NAKAGAITO et al., 2005).

Tabela 3 – Valores médios de teor de finos e durabilidade dos pellets.

Pellets	Teor de finos (%)	Durabilidade (%)
0% NFCs	0,678 a	75,5008 b
10% NFCs	0,463 a	98,5437 a
15% NFCs	0,227 a	99,0585 a
20% NFCs	0,190 a	99,3658 a

*letras iguais, na coluna, não apresentam diferença estatística à 95% de probabilidade pelo teste de Tukey.

3.5.2 Texturômetro

Análises comparativas da resistência mecânica dos pellets foram realizadas através de testes de compressão diametral e compressão simples.

Na tabela 4 estão apresentados os valores médios e de desvio-padrão obtidos para as propriedades físicas de cada tratamento.

Tabela 4 – Valores dos resultados mecânicos obtidos a partir de testes de compressão diametral e simples.

NFCs (%)	Diametral		Simples	
	σ (MPa)	E (GPa)	σ (MPa)	E (GPa)
0%	1,44 ± 0,42 c	0,0053 ± 2,40	1,02 ± 0,02 c	0,0184 ± 0,83
10%	4,90 ± 0,71 b	0,0091 ± 1,66	8,30 ± 0,10 b	0,0333 ± 10,58
15%	7,09 ± 1,16 a	0,0109 ± 2,22	9,69 ± 0,40 a	0,0406 ± 2,05
20%	8,41 ± 0,75 a	0,0144 ± 1,20	9,62 ± 0,05 a	0,0405 ± 0,83

*letras iguais, na coluna, não apresentam diferença estatística à 95% de probabilidade pelo teste de Tukey, σ = Tensão de ruptura a compressão, E = Módulo de elasticidade.

Nas Figuras 21 e 22 estão representadas as curvas tensão-deformação obtidas através dos ensaios mecânicos de compressão diametral e simples para os pellets com 0, 10, 15 e 20% de NFCs respectivamente.

Na compressão diametral (Figura 21) todos os tratamentos apresentaram-se deformáveis, e apenas nos tratamentos 0 e 10% de NFCs observou-se ruptura do pellet. Já os demais tratamentos não apresentaram ruptura até alcançar a deformação máxima suportada pelo equipamento.

Em relação a resistência à deformação o tratamento com 10% de NFCs apresentou comportamento inferior aos demais tratamentos com NFCs. Esse fato pode ser explicado devido o tratamento 10% NFCs apresentar maior porosidade, consequentemente menor estabilidade superficial de fratura, quando comparados aos tratamentos 15 e 20 % de NFCs. Já para os tratamentos com maior porcentagem de NFCs (15 e 20%) observa-se uma menor porosidade, ocasionando melhor resistência mecânica ao material. Provavelmente o uso das NFCs em maior quantidade atuar no preenchimento de espaços vazios de forma a cobrir as falhas superficiais e reduzir a porosidade. Em relação ao módulo de elasticidade os tratamentos com maiores

quantidades de NFCs formaram pellets mais rígidos e, portanto, com maior resistência mecânica.

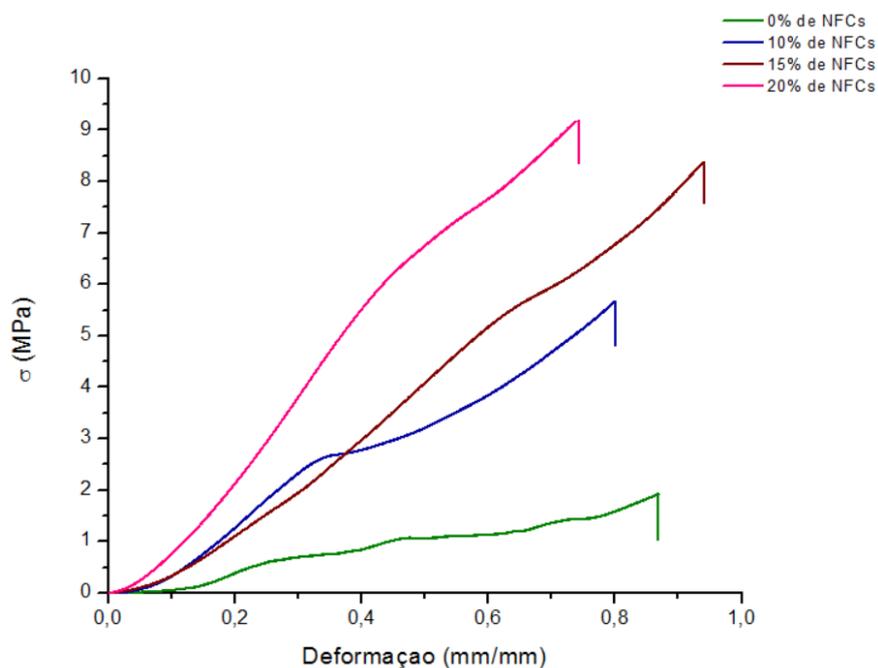


Figura 21 – Curvas tensão-deformação para os pellets com 0%, 10%, 15% e 20% de NFCs a partir de ensaios de compressão diametral.

Na compressão simples (Figura 22) todos os tratamentos apresentaram deformações e ruptura. Porém os tratamentos com 15 e 20% de NFCs, foram os que apresentaram maior resistência à compressão simples quando comparados aos demais tratamentos.

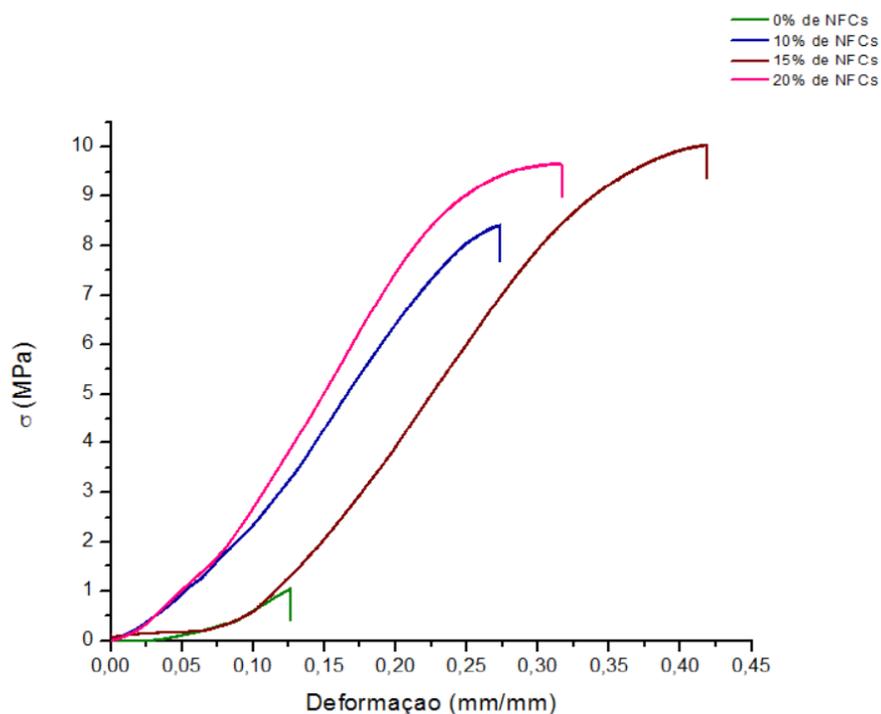


Figura 22 – Curvas tensão-deformação para os pellets com 0%, 10%, 15% e 20% de NFCs a partir de ensaios de compressão simples.

Os resultados dos testes mecânicos para o tratamento com 0% de NFCs, foram inferiores aos demais tratamentos, os pellets deste tratamento apresentaram alta porosidade, distribuídos na parte interna dos pellets, ocasionando baixa resistência mecânica.

Os resultados do módulo elástico do teste de compressão simples, seguiu a mesma tendência dos resultados do teste de compressão diametral.

Observa-se que nas duas compressões, os tratamentos 15 e 20% de NFCs apresentaram valores iguais estatisticamente. Já os demais tratamentos se diferenciaram. Em ambos os testes, nota-se uma tendência de aumento nos valores da tensão de ruptura a compressão (MPa) e no módulo elástico (GPa) e uma diminuição da deformação com o aumento do teor de NFCs na formulação.

A melhora das características mecânicas (durabilidade, compressão diametral e simples) entre os tratamentos, pode ser atribuída à grande área de superfície de contato das NFCs com os materiais utilizados na formulação dos pellets, promovendo a formação de ligações de hidrogênio entre esses. Essas ligações podem ter levado a uma maior eficiência na transferência de carga da matriz para as NFCs, aumentando assim a resistência mecânica dos tratamentos com maior % de NFCs (BILBAO-SAINZ et al., 2011).

3.6 Teste de liberação de nitrogênio

Os pellets foram submetidos ao ensaio de liberação de nitrogênio em meio aquoso, para verificar a taxa de liberação de ureia para o meio em diferentes tempos (horas) (Figura 23). Após a obtenção das curvas foram ajustados modelos de regressão exponencial para a determinação da % de N liberado em função do tempo (horas) (Tabela 5)

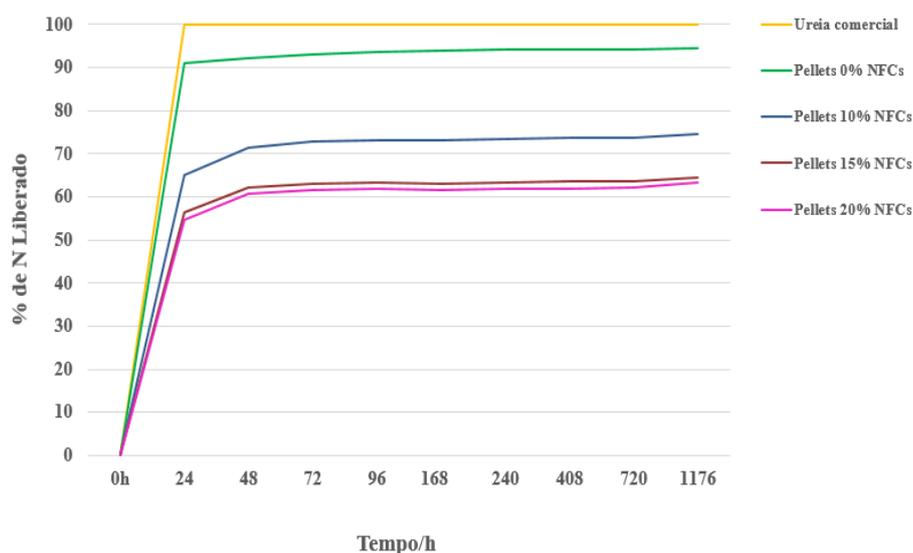


Figura 23 – Porcentagem de N liberado em função do tempo (horas).

Tabela 5 – Equações e R² para a liberação de N acumulado.

NFCs (%)	Equação	R ²	Syx
0	Lib = exp(4.2471 - 2.997(1/Tempo))	94,88	0,647
10	Lib = exp(4.5112 - 0.9309(1/Tempo))	96,79	0,213
15	Lib = exp(4.3753 - 2.9109(1/Tempo))	95,12	0,698
20	Lib = exp(4.2555 - 2.8687(1/Tempo))	94,93	0,623

Tabela 6 – Teste de identidade de modelos.

Tratamento	Tratamento Comparado	Teste F	Nivele Significância	Interpretação
0%	10%	5,04E-17	0,05	Estatisticamente diferentes
0%	15%	1,12E-20	0,05	Estatisticamente diferentes
0%	20%	1,19E-20	0,05	Estatisticamente diferentes
10%	15%	5,78E-13	0,05	Estatisticamente diferentes
10%	20%	2,65E-13	0,05	Estatisticamente diferentes
15%	20%	0,254398456	0,05	Estatisticamente iguais

Nas primeiras 48 h do teste de liberação, ocorre a maior taxa de liberação de N para todos os tratamentos. Esse período também corresponde

a fase de absorção de água pelos pellets, o que pode ser observado pela inclinação das curvas.

A ureia convencional (sem revestimento) apresenta dissolução total em menos de 24 h. Já nos demais tratamentos, com NFCs ou sem, apresentaram liberação de N mais lenta.

Comparando os tratamentos, observa-se que o pellet 0% de NFCs foi o que apresentou maior taxa de liberação de N nas primeiras 24 h, após esse período a liberação de N estabilizou em aproximadamente 91%. Esse tratamento, quando comparado com a ureia convencional, apresentou um retardo na liberação de N em mais ou menos 10%. O retardo da liberação pode ter ocorrido devido a adsorção da ureia nos demais materiais utilizados na constituição dos pellets desse tratamento.

O tratamento com 10% de NFCs liberou, em 24 h, cerca de 65% do N presente no material. Após 48 h esse pellet estabilizou a liberação em aproximadamente 72% do conteúdo de N.

Já os tratamentos compostos por 15 e 20% de NFCs, apresentaram uma cinética de liberação mais lenta e semelhante (Tabela 6). Em 24 h esses tratamentos haviam liberado em torno de 55% de N presente nos pellets, e o período de estabilização desses tratamentos ocorreu acima de 60% de N liberado, após 48h.

Mesmo a NFC sendo um polímero hidrofílico, os resultados mostraram que a variação no teor das mesmas tem correlação direta com o perfil de liberação, e que provavelmente os demais materiais utilizados para a constituição dos pellets também ajudaram a reter e dificultar a dissolução da ureia para o meio. Segundo Pereira (2014b), polímeros hidrofílicos podem atuar competindo pela água que entra no material, impedindo que ela solubilize a ureia rapidamente.

Pela Figura 18, observa-se que as porcentagens de NFCs que foram utilizadas nos tratamentos (10, 15 e 20%), contribuíram de forma positiva para a retenção da ureia e para o controle da liberação de N quando comparados ao tratamento sem NFCs.

4. CONCLUSÕES

A utilização de NFCs na constituição dos pellets de fertilizantes nitrogenados é eficiente no controle da liberação de nitrogênio, além de proporcionar ao material melhorias em sua resistência mecânica. Por ser um material muito hidrofílico, as NFCs competem pela água que penetra no material, dificultando o contato com a ureia. Como os tratamentos com 15 e 20% de NFCs apresentaram resultados similares, a introdução de 15% já é o suficiente para controlar a liberação de nitrogênio, além de ser economicamente mais viável.

Outra consideração importante é que as NFCs são polímeros naturais, biodegradáveis e podem ser obtidas através de resíduos do setor florestal ou agrícola, o que reduz o custo de produção dos pellets de NFCs. Contudo, ainda são necessários novos estudos a respeito da incorporação das NFCs em fertilizantes, com o intuito de melhorar o processo de extrusão e incorporação de novos materiais e assim reduzir a porosidade dos pellets e aumentar a eficiência da liberação controlada. Paralelamente, existe a necessidade de estudos econômicos para identificar a viabilidade do material desenvolvido.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H.D.S. Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural β -o-4 em ligninas de angiospermas tropicais. **Rev. Química Nova**, vol. 20, n.6, pp. 592–598, 1997.

ALILA S. et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 250-259, 2013.

ANGLÈS, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2..mechanical behavior. **Macromolecules**, Minneapolis, v. 34, n. 9, p. 2921-2931, Mar. 2001.

ASSIS, L. M. Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 99- 109, abr. 2012.

ASTM., (1986). Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens, ASTM C496-86, Annual book of standards. American Society for Testing Materials 256-259.

AZEREDO, H.M.C. Encápsulation: applications to food technology. **Alim. Nutr.** Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89-97, jan./mar. 2005.

BESBES, I.; VILAR, M. R.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potencial. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, n. 3, p. 1198-1206, 2011.

BILBAO-SAINZ, C. et al. HPMC reinforced with different cellulose nanoparticles. **Carbohydr. Polym.**, v. 86, p. 1549–1557, 2011.

BORSARE, F. Fertilizante inteligente.

http://www.bbagro.com.br/artigos/Tecnologia%20Edi_o%20jun13.pdf,>.
[Accessed: 31- Out- 2017].

BORTOLIN, A. et al. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. **Journal of applied polymer Science**, Barking, v. 123, p. 2291-2298, 2012.

BYRNES, B.H. Liquid fertilizers and nitrogen solutions. In: INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER. **Fertilizer manual**, Alabama, Kluwer Academic, p. 20-44, 2000.

CABEZAS, L. W. A. R.; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, Campinas, v. 21, p. 489-496, 1997.

CALLISTER, J. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Rio de Janeiro: 5 ed.. Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p

CAMARGO, J.S.G. **Modificações da molhabilidade da celulose por processos subsequentes de ablação e deposição a plasma**. 2017. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2017.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, v. 3, p. 593, 2008.

CHEN, W. et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1804-1811, 2011.

CZAJA, W. K. et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. **Biomacromolecules**, v.8, n.1, p.1-12. 2007.

DAMÁSIO, R. A. P. et al. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus sp.* **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, p.1-8, 2017.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. *EN ISO 14588: Terminology, definitions and descriptions*. Berlin: CEN, P. 43, 2011.

EICHHORN S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-10, 2010.

FACRE, W.R. Três formas de fertilizantes nitrogenados e o futuro. **Inf. Agron.** v. 120, p. 5-6, 2007.

FERREIRA, H. S. et al. Análise de influência do tratamento de purificação no comportamento do inchamento de argilas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-78, 2008.

FISCHER, P. H. H.; MCDOWELL, C. A. The infrared absorption spectra of ureahydrocarbon adducts. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 38, n.2, p. 187-193, 1960.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose**. Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

FONSECA, C. S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 1, p. 59-68, mar. 2016.

FU, L.; ZHANG, J.; YANG, G. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1432-1442, 2013.

FUKUZUMI, H. et al. A.Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 162-165, 2009.

GOUVÊA, A.F.G et al. Estudo da adição da lignin kraft nas propriedades mecânicas dos briquetes de resíduos da indústria moveleira. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 3, p. 1029-1036, jul.-set., 2017.

HANAFI, M. M.; ELTAIB, S. M.; AHMAD, M. B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. **European Polymer Journal**, v.36, p.2081-2088, 2000.

HARGROVE, W.L. Soil environmental and management factors influencing ammonia volatilization under field conditions. In: BOCK, B.R.; KISSEL, D.E. (Ed). **Ammonia volatilization from urea fertilizer**. Muscle Shoals: Tennessee Valley Authority, p. 17-36, 1988.

HENRIKSSON, M. et al. "Cellulose nanopaper structures of high toughness," **Biomacromolecules**, p.1579-1585, 2008.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HIANE, P.A. Óleo da polpa e amêndoa de bocaiúva, *Acrocomia aculeate*. Caracterização e composição em ácido graxo. **Braz. J. Food Technol.**, v.8, n.3, p. 256-259, 2005.

JIANG, F.; HSIEH, Y. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 32-40, 2013.

JONOOBI, M. et al. Physicochemical characterization of pulp and nanofibers from kenaf stem. **Materials Letters**, v. 65, p. 1098-1100, 2011.

JOZALA, A. F. et al. Produção de celulose bacteriana: Uma Nova Tendência. **Micro. In foco**, v.14, p. 14-17, 2011.

KIEHL, J.C. Distribuição e retenção da amônia no solo após aplicação de uréia. **R. Bras. Ci. Solo**. v. 13, p. 75-80, 1989.

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

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KRASAETKOOPT, W., BHANDARI, B., DEETH, H. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. **International Dairy Journal**, v 13, p. 3-13, 2003.

LAVORATTI, A. et al. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 955-936, 2015.

LIM Y. et al. Preparation of Cellulose-based Nanofibers Using Electrospinning In A. **Kumar, Nanofibers** p. 179 – 188, 2010.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, 2014.

LIRA, L. M., Dornelas, C. B.; Cabral, L. M. “Avaliação de bentonita sódica purificada e bentonita sódica intercalada como promotores de dissolução de clorpropamida em comprimidos preparados por granulação úmida e compressão direta,” **Rev. Ciênc. Farm. Básica E Apl.**,v. 29,n. 2, p. 151–160, 2008.

LOPES, A.S.; BASTOS, A.R.S. Fertilizantes nitrogenados no Brasil: um problema de escassez. **Informações Agronômicas INPI**, v.120, p.4-5, 2007.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104- 109, 1999.

MATTOS,F.C.G. **Desenvolvimento de argilas montmorilonitas modificadas para aplicação em catálise**. 2012. 160p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, 2012.

MENEZES, A. J. et al. Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with diferente types of fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p.

437-442, 2009.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, p. 1–24, 2000.

MOTA, C.S. Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos. https://www.researchgate.net/profile/Clenilso_Sehnen3/publication/264520394_Exploracao_sustentavel_da_macauba_para_producao_de_biodiesel_Colheita_poscolheita_e_qualidade_dos_frutos/links/595eec7f458515a3578149d0/Exploracao-sustentavel-da-macauba-para-producao-de-biodiesel-Colheita-pos-colheita-e-qualidade-dos-frutos.pdf. [Accessed: 17- Jan- 2018].

MOTA, E. P.; Viabilidade de implantação de ureia revestidas no cultivo de milho para Estado de São Paulo. *Ipecege*, v. 1, p. 1-17, 2015.

NAKAGAITO, A.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. **Applied Physics A**, Berlin, v. 80, n. 1, p. 93-97, Jan. 2005.

NUNES, T.F.G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose**. 2014. 81p. Dissertação de Mestrado – Universidade de Coimbra, 2014.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., Argilas organofílicas; características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PALUSZKIEWICZ, C., HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A. “FTIR analysis of bentonite in moulding sands,” **J. Mol. Struct.**, vol. 880, no. 1–3, pp. 109–114, May 2008.

PEREIRA, B.L.C. et al. Influência da adição de lignina Kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta**, v.46, n.2, p. 235-242, 2016.

PEREIRA, E. I. et al. Novel slow- release nanocomposite nitrogen fertilizer: the impact of polymers on nanocomposite properties and function. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 3717-3725, 2015.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and engineering of celluloses. **Adv Carbohydr Chem Biochem**, v. 64, p. 25-116, 2010.

PRINS, M. J., PTASINSKI, K. J., JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss Kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 2325-2330, 2010.

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technol**, v. 16, p. 1195-1236, 1998.

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR, H.L.; AMICO, S.C.; ZATTERA, A.J. Preparation and Characterization of Ramie-Glass Fiber Reinforced Polymer Matrix Hybrid Composites. **Materials Research**, v. 15, p. 415-420, 2012.

SAITO T., ISOGAI A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**, p. 1983 – 1989, 2004.

SALIBA, E.O.S. et al. Ligninas- Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n.5, p. 917–928, 2001.

SANTOS, H.T.L. **Avaliação da torta de macaúba como insumo para produção de bioetanol**. 2011. 86p. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade Federal do Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2011.

SCHABER, P.M. et al. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. **Thermochimica Acta**, v.424, p. 131-142, Dec. 2014.

SCHIMICOSCKI, R. S. et al. Estabilidade térmica de poliuretanas a partir da ureia, utilizando diferentes catalisadores. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

SHAVIV, A. “Advances in controlled-release fertilizers”. **Adv. Agron.**, v. 71, p. 1-49, 2001.

SILVA, A. A. et al. Aplicação de diferentes fontes de ureia de liberação gradual na cultura do milho. **Biosci. J**, Uberlândia, v. 28, p. 104-111, Mar. 2012.

SILVERSTEIN, R. M., Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIQUEIRA, G., BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, v.2, n.4, p. 728-765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SOUZA, J.A. **Utilização de lignina para obtenção de formulação e liberação controlada do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético**. 1994. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1994.

SYVERUD, K., STENIUS, P. “Strenght and barrier properties of MFC films” **Cellulose**, v 16, p. 75-85, 2009.

TUMULURU, J. S. Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover. **Biosystems Engineering**, v. 119, p. 44-57, 2014.

VALÁSKOVÁ, M.; RIEDER, M.; MATEJKA, V.; CAPKOVÁ, P.; SLÍVA, A. Exfoliation/Delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite-Urea Intercalates. **Appl. Clay Sci**, v. 35, p. 108-118, 2007.

VIEIRA, S.S. et al. “Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processinho: Na eficiente and low cost substrate for the adsorption of dyes.” *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 152–161, 2012.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresource**, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

VITTI, G. C; REIRINCHS, R. Formas tradicionais e alternativas de obtenção e utilização do nitrogênio e do enxofre: uma visão Holística. In: YAMADA, T.; STIPP, S. R; VITTI, C.G. Nitrogênio e Enxofre: na agricultura brasileira. IPNI: Piracicaba, 2007. p. 109 – 157.

YAMAMOTO, C.F. Preparação de nanocompósitos baseados na intercalação de argilominerais em matrizes ureiaformaldeído para aplicação como fertilizantes de liberação controlada. 2014. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2014.