

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LAURA SANDRI SCAIN

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO
REVESTIMENTO PARA UREIA NA OBTENÇÃO DE UM FERTILIZANTE DE
EFICIÊNCIA APRIMORADA**

CAXIAS DO SUL

2023

LAURA SANDRI SCAIN

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO
REVESTIMENTO PARA UREIA NA OBTENÇÃO DE UM FERTILIZANTE DE
EFICIÊNCIA APRIMORADA**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado como parte dos requisitos
para obtenção da aprovação na disciplina
de Trabalho de Conclusão de Curso II do
curso de Engenharia Química na
Universidade de Caxias do Sul.

Orientador: Prof. Me. Luis Rafael Bonetto

CAXIAS DO SUL

2023

LAURA SANDRI SCAIN

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL COMO
REVESTIMENTO PARA UREIA NA OBTENÇÃO DE UM FERTILIZANTE DE
EFICIÊNCIA APRIMORADA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul.

Aprovado em 12/07/2023.

Banca Examinadora

Prof. Me. Luis Rafael Bonetto
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Gabriel Pauletti
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À Deus, por toda minha vida, por me permitir viver esse momento com saúde, determinação e fé, fatores que foram base para a conclusão deste projeto.

À minha família, especialmente à minha mãe Valéria, aos meus irmãos Guilherme e Mateus, aos meus avós Orlandina e Joãozinho e ao meu padrinho Diego, pelo constante apoio e incentivo ao longo da graduação. Vocês são meus exemplos de dedicação e coragem, e nos momentos mais difíceis, meu porto seguro.

Ao meu professor orientador Luis Rafael Bonetto, por toda confiança, dedicação, disponibilidade, incentivo, profissionalismo e por todo conhecimento passado para que esse trabalho fosse concluído com extrema excelência, sendo imprescindível em todo percorrer da graduação.

Aos membros da banca examinadora deste trabalho, professores Gabriel Pauletti e Matheus Poletto, por todas as contribuições para o aperfeiçoamento da pesquisa e pela dedicação em sua avaliação.

À equipe do Laboratório de Bioprocessos (LEBio) e do Laboratório de Engenharia Química (LENQ), principalmente à técnica de laboratório Julcimára Rossi (Ju), por todos os ensinamentos, pelo grande apoio e por concederem o espaço e equipamentos para realização dos ensaios.

À empresa Don Celesto, principalmente ao meu padrasto Valmor, pelas amostras de bagaço de uva, tornando possível a execução deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul, em especial aos professores, pela estrutura e pelos ensinamentos fornecidos durante toda graduação, abdicando muitas vezes do próprio tempo livre em prol do futuro de seus alunos.

E a todos os amigos e colegas que estiveram comigo nessa jornada, compartilhando e torcendo em todos os momentos, fazendo com que este trabalho fosse realizado com maior tranquilidade.

“Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

Stephen Hawking

RESUMO

Devido ao aumento populacional, e conseqüentemente, o aumento da demanda por alimentos, alternativas agrícolas são necessárias para que a alta produtividade e sustentabilidade sejam alcançadas. A utilização de fertilizantes de eficiência aprimorada permite que os nutrientes sejam liberados em sincronia com as necessidades dos cultivos, sem a necessidade de adubação intensiva e prevenindo a saturação de nutrientes no solo. Tendo em vista o grande interesse econômico e ambiental na utilização integral de materiais lignocelulósicos, este trabalho objetivou a avaliação de um revestimento de liberação controlada, tendo como matriz o bagaço de uva, para a ureia. O bagaço de uva foi tratado por meio de diferentes processamentos, como a auto-hidrólise por explosão de vapor e lavagens com água deionizada para remoção de compostos solúveis. As etapas de tratamento possibilitaram a limpeza e desestruturação do bagaço de uva *in natura* para que as fibras da biomassa ficassem favoráveis à impregnação da ureia. A explosão de vapor ocorreu em 175 °C e 7,6 bar, com um tempo de retenção de 5 min. As lavagens ocorreram em dois ciclos de 2 h cada, na temperatura de 80 °C, utilizando como solvente água deionizada, na proporção de 1:40 m/v. Após o tratamento, a biomassa foi seca e pulverizada. Em seguida, o fertilizante de eficiência aprimorada foi produzido através da impregnação da ureia no bagaço de uva tratado, em diferentes concentrações (30, 40 e 50 % m/m). A caracterização de cada etapa foi realizada através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG), e por fim, os testes de liberação controlada em meio aquoso. Com as análises, foi possível comprovar a presença das macromoléculas lignocelulósicas desestruturadas no bagaço de uva tratado, e também, que os tratamentos foram eficientes, tornando o bagaço com alta redução de compostos solúveis. Através dos testes de liberação controlada, obteve-se a confirmação que o fertilizante de eficiência aprimorada alcançou o objetivo de retardar a solubilização da ureia, visto que o teste realizado com 10 g da ureia pura, perdurou por 2 min e 33 s, tendo 100 % da ureia solubilizada, enquanto os fertilizantes de eficiência aprimorada passaram por 12 h de exposição tendo o máximo de 54,737 % de solubilização da ureia, onde o restante permaneceu incorporado na biomassa. Mesmo sem ter apresentado perfil de solubilização padrão, os resultados obtidos são significativos para o processo de produção de fertilizantes de liberação controlada, por prestarem atendimento aos requisitos necessários.

Palavras-chave: bagaço de uva, ureia, fertilizantes de eficiência aprimorada.

ABSTRACT

Due to the increasing population, and consequently, the increasing demand for food, agricultural alternatives are needed to achieve high productivity and sustainability. The use of fertilizers with improved efficiency allows nutrients to be released in synchrony with crop needs, without the need for intensive fertilization and preventing nutrient saturation in the soil. In view of the great economic and environmental interest in the integral utilization of lignocellulosic materials, this work aimed the evaluation of a controlled, release coating having grape bagasse as matrix, for urea. The grape bagasse was treated by different processes, such as steam explosion autohydrolysis and washing with deionized water to remove soluble compounds. The treatment steps made it possible to clean and de-structure the grape bagasse in natura so that the fibers of the biomass were favorable for the impregnation of urea. The steam explosion occurred at 175 °C and 7.6 bar, with a retention time of 5 min. The washes occurred in two cycles of 2 h each, at a temperature of 80 °C, using deionized water as solvent at a ratio of 1:40 m/v. After treatment, the biomass was dried and pulverized. Then, the improved efficiency fertilizer was produced by impregnating urea into the treated grape bagasse at different concentrations (30, 40 and 50 % m/m). The characterization of each step was performed through Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTG), and finally, the controlled release tests in aqueous medium. With the analyses, it was possible to prove the presence of the unstructured lignocellulosic macromolecules in the treated grape bagasse, and also that the treatments were efficient, making the bagasse with a high reduction of soluble compounds. Through the controlled release tests, it was confirmed that the fertilizer of improved efficiency reached the objective of delaying the solubilization of urea, since the test performed with 10 g of pure urea, lasted for 2 min and 33 s, having 100% of solubilized urea, while the fertilizers of improved efficiency spent 12 h of exposure having the maximum of 54.737% of urea solubilization, where the remainder was incorporated into the biomass. Even without having presented a standard solubilization profile, the results obtained are significant for the production process of controlled release fertilizers, as they meet the necessary requirements.

Keywords: grape bagasse, urea, improved efficiency fertilizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema das categorias de fertilizantes convencionais	17
Figura 2 – Reação entre ureia e formaldeído para formação de ureia-formaldeído ..	24
Figura 3 – Fórmula estrutural da isobutilidenodiureia.....	25
Figura 4 – Fórmula estrutural da ureia-triazona	25
Figura 5 – Processo de liberação controlada de nutrientes	27
Figura 6 – Representação esquemática da parede celular vegetal.....	31
Figura 7 – Biomassa lignocelulósica após tratamento	34
Figura 8 – Fórmula estrutural da celulose	34
Figura 9 – Fórmula estrutural da hemicelulose	35
Figura 10 – Unidades monoméricas de fenilpropano	36
Figura 11 – Representação estrutural da lignina.....	37
Figura 12 – Bagaço de uva <i>Vitis vinífera</i> (Isabel)	39
Figura 13 – Formas da ureia como fertilizante	40
Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental	45
Figura 15 – Bagaço de uva: a) no local de coleta e b) após a etapa de secagem	46
Figura 16 – Esquematização do reator de explosão a vapor e seus componentes ..	47
Figura 17 – Filtrado límpido após lavagens.....	48
Figura 18 – Misturador interno acoplado a um reômetro de torque do tipo Haake....	50
Figura 19 – Fertilizante de eficiência aprimorada.....	50
Figura 20 – Testes de solubilização em água: a) ureia pura e b) fertilizante de eficiência aprimorada	52
Figura 21 – Etapas realizadas após o teste de solubilização: a) filtração e b) secagem	53
Figura 22 – Espectro de FT-IR do bagaço de uva <i>in natura</i>	55
Figura 23 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) do bagaço de uva <i>in natura</i>	57
Figura 24 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) da: a) celulose b) hemicelulose e c) lignina	58
Figura 25 – Espectro de FT-IR do bagaço de uva <i>in natura</i> , pós-tratamento por explosão de vapor e pós-lavagens.....	60
Figura 26 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) do bagaço de uva: a) tratado por explosão de vapor e b) após lavagens e secagem.....	61
Figura 27 – Espectro de FT-IR da ureia pura.....	63

Figura 28 – Espectro de FT-IR da ureia pura e do fertilizante 50 – 50 % (Amostra 3)..

.....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de alguns materiais lignocelulósicos	32
Tabela 2 – Análise elementar do bagaço de uva	38
Tabela 3 – Composição das amostras para processamento	49
Tabela 4 – Principais bandas no espectro de FT-IR do bagaço de uva <i>in natura</i>	56
Tabela 5 – Principais bandas no espectro de FT-IR da ureia pura	63
Tabela 6 – Dados dos teores de ureia solubilizada após os testes	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Aditivos autorizados para utilização em fertilizantes comerciais	28
Quadro 2 – Reação de hidrólise da ureia no solo até a formação de amônia	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMO	Enzima monoxigenase de amônia
ASA	Anidrido alquenil succínico
BU*	Bagaço de uva tratado
CEN	Comitê Europeu de Normalização
DAP	Diamônico
DCD	Dicianodiamida
DMPP	3,4 – dimetilpirazol fosfato
DMPSA	3,4 – dimetilpirazol succínico
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IBDU	Isobutilidenodiureia
LEBio	Laboratório de Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul
LPOL	Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul
MAP	Fosfato monoamônico
NBPT	N-(n-butil) triamida
ONU	Organização das Nações Unidas
PLA	Poliácido láctico
PPD	Fenil fosforodiamidato
PS	Poliestireno
PVA	Poli(vinil álcool)
SPI	Proteína isolada de soja
TGA	Curva termogravimétrica
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UF	Ureia-formaldeído
UT	Ureia-triazona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	FERTILIZANTES CONVENCIONAIS	16
2.1.1	Definições e classificação	16
2.1.2	Aspectos nutricionais do solo	17
2.1.3	Características dos fertilizantes convencionais.....	20
2.1.4	Perspectivas de desenvolvimento	21
2.2	FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA	22
2.2.1	Fertilizantes de liberação lenta	23
2.2.2	Fertilizantes de liberação controlada	26
2.2.3	Inibidores de nitrificação	28
2.2.4	Inibidores de urease.....	29
2.3	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E SUA COMPOSIÇÃO	30
2.3.1	Celulose	34
2.3.2	Hemicelulose	35
2.3.3	Lignina.....	36
2.3.4	Constituintes minoritários.....	37
2.4	BAGAÇO DE UVA.....	38
2.5	UREIA	39
2.6	UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES REVESTIMENTOS PARA FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	MATERIAIS	45
3.2	EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS SOLÚVEIS DO BAGAÇO DE UVA	46
3.2.1	Explosão de vapor da biomassa	46
3.2.2	Lavagens com água deionizada para remoção de compostos solúveis	48
3.3	PREPARAÇÃO DO FERTILIZANTE DE EFICIÊNCIA APRIMORADA	49
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE UVA	51

3.4.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) ...	51
3.4.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
3.5	TESTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA	51
3.5.1	Avaliação da taxa de solubilização da ureia pura em relação aos fertilizantes de eficiência aprimorada	51
3.5.2	Avaliação da taxa de solubilização dos fertilizantes de eficiência aprimorada com diferentes concentrações de ureia	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE DE EFICIÊNCIA APRIMORADA A PARTIR DO BAGAÇO DE UVA	55
4.1.1	Caracterização do bagaço de uva <i>in natura</i>	55
4.1.2	Avaliação do tratamento por explosão de vapor e lavagens com água	59
4.1.3	Avaliação da formação do fertilizante de eficiência aprimorada com ureia	62
4.2	AVALIAÇÃO DOS TESTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA	64
4.2.1	Avaliação da taxa de solubilização dos compostos solúveis presentes no bagaço de uva tratado (amostra controle).....	65
4.2.2	Avaliação da taxa de solubilização da ureia pura em relação aos fertilizantes de eficiência aprimorada	65
4.2.3	Avaliação da taxa de solubilização dos fertilizantes de eficiência aprimorada com diferentes concentrações de ureia	66
5	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Existe grande interesse econômico em dispor de um solo bem manejado e que esteja em equilíbrio com suas propriedades, devido ao desempenho das culturas agrícolas. Um solo fértil possui boa retenção de água, com disponibilidade de nutrientes essenciais e em proporções adequadas para os cultivos.

Com o desenvolvimento da agricultura moderna, sistemas de cultivos contínuos foram implementados para suprir a demanda do alto crescimento populacional. Entretanto, com a grande expansão das áreas de cultivo, os nutrientes se esgotaram, reduzindo o potencial produtivo e a fertilidade dos solos. Neste contexto, os fertilizantes são empregados na agricultura para contornar esta deficiência e suprir a demanda de nutrientes para os plantios. Contudo, a utilização excessiva ou manejo inadequado destes insumos convencionais acarreta riscos econômicos, energéticos e ambientais, uma vez que, ao serem liberados rapidamente no solo, liberam também altos níveis de nutrientes que não são absorvidos pelas plantas, causando possíveis perdas.

Os compostos que não são absorvidos por estarem em excesso no solo, podem seguir diferentes rotas de perda, sendo elas: por lixiviação, onde os nutrientes são perdidos por uma lavagem no sentido vertical do solo, principalmente nutrientes de fertilizantes solúveis; por volatilização, onde ocorre a perda de nutrientes na forma de compostos gasosos, como a amônia (NH_3); por erosão, onde ocorre o arraste do solo causado principalmente pela água; e por fixação, onde ocorre a transformação de nutrientes solúveis em insolúveis, impedindo a disponibilidade do mesmo às plantas (BATISTA *et al.*, 2018).

A utilização de fertilizantes de eficiência aprimorada, sendo eles de liberação lenta ou controlada, permite a redução e a prevenção da perda dos compostos, minimizando o risco de contaminação do meio ambiente, toxicidade do solo e permitindo a utilização da quantidade necessária para ação em um determinado período. Esta estratégia pode ser realizada com a adição de substâncias químicas em fertilizantes comerciais, como na ureia, ocasionando uma reação com aldeídos, onde a solubilidade do material é alterada para o possível controle de liberação. Outro método eficiente é o revestimento e/ou encapsulamento de fertilizantes por polímeros biodegradáveis, onde a liberação do material é controlada pela ação de microrganismos ou da água, dependendo se o mesmo for hidrofóbico ou hidrofílico,

sendo esta a solução mais ecológica, uma vez que, evita o manejo de reagentes químicos no solo (MULDER *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis ou biopolímeros, utilizados como matéria-prima para produção de revestimentos, podem ser obtidos através de fontes renováveis, como resíduos agroindustriais. Um material lignocelulósico rico em biopolímeros e com características favoráveis para recobrimento é o bagaço de uva, sendo um resíduo farto na região da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul, devido ao volumoso número de indústrias vinícolas. É estimado que somente 3 % do resíduo passe por alguma prática de reaproveitamento, seja para alimentação animal, combustível para caldeiras ou adubação da própria vinícola. Todavia, a falta de tratamento e a disposição do mesmo diretamente no solo pode ser prejudicial ao meio ambiente devido aos altos níveis de carga orgânica (TONON *et al.*, 2018).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar a avaliação da taxa de liberação de ureia através da utilização de bagaço de uva tratado como revestimento, visando a tecnologia de fertilizantes com eficiência aprimorada.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o emprego do bagaço de uva tratado como revestimento para ureia na obtenção de um fertilizante de eficiência aprimorada.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) avaliar a composição química e a estabilidade térmica do bagaço de uva *in natura*;
- b) avaliar o efeito dos tratamentos realizados para a remoção dos compostos solúveis do bagaço de uva em água;
- c) avaliar a taxa de solubilização de ureia pura em comparativo com a taxa de solubilização do fertilizante de eficiência aprimorada com diferentes concentrações;
- d) comparar a taxa de solubilização em função das concentrações de ureia igual a 30, 40 e 50 % m/m.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FERTILIZANTES CONVENCIONAIS

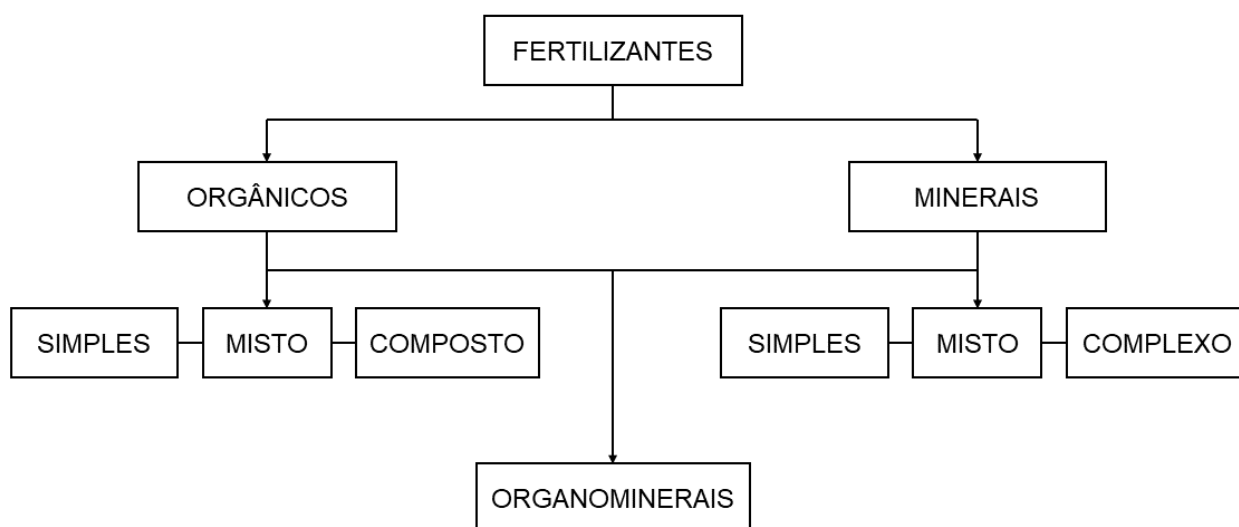
2.1.1 Definições e classificação

Com base no Decreto nº 4.954, emitido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2004), que regulamentou a Lei nº 6.894 (BRASIL, 1980), os fertilizantes são substâncias, minerais ou orgânicas, que visam fornecer um ou mais nutrientes para cultivos. São produtos que possuem o objetivo de garantir a fertilidade do solo e suprir as necessidades essenciais das plantas, sendo os insumos mais importantes para o aumento da produtividade de culturas, uma vez que, qualquer nutriente limitante pode acarretar perdas na produção, além de serem utilizados como corretivos em solos improdutivos (REETZ, 2016).

Os fertilizantes são classificados em três macrocategorias: orgânicos, minerais e organominerais. Os fertilizantes orgânicos são compostos por matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode estar contida em produtos de descarte, como resíduos agrícolas e resíduos de indústrias de processamento, ou pela prática de adubação verde (REETZ, 2016). São ricos em carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), entretanto, os mesmos também podem ser enriquecidos com nutrientes de origem mineral, formando os fertilizantes organominerais. Já os fertilizantes minerais são constituídos por compostos inorgânicos (desprovidos de carbono) e podem ser produzidos sinteticamente ou encontrados na natureza. Em suas composições podem conter macronutrientes primários, representados pelos elementos nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K); macronutrientes secundários, que são constituídos pelos elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S); e por fim, os micronutrientes, que são os elementos boro (B), cloro (Cl), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), silício (Si) e zinco (Zn) (BRASIL, 2018).

A partir da classificação considerada pela legislação, onde os fertilizantes são divididos conforme explicitado anteriormente, existem também subgrupos, que fazem distinções de acordo com a composição química, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema das categorias de fertilizantes convencionais



Fonte: Adaptado de Brasil (2004).

Os fertilizantes orgânicos simples são definidos por sua composição ser de origem animal ou vegetal, podendo conter um ou mais nutrientes para as plantas. Já os fertilizantes mistos são de natureza orgânica, sendo formados pela mistura de dois ou mais fertilizantes simples. E por fim, os fertilizantes orgânicos compostos são produzidos através de processos físicos, químicos, físico-químicos ou bioquímicos, a partir de matéria-prima obtida em indústrias, ou sendo de origem animal ou vegetal, podendo ser enriquecida com agregados minerais ou agentes capazes de modificar as propriedades físicas, químicas ou biológicas do material, visando um melhor desempenho na funcionalidade do produto (BRASIL, 2004).

Na categoria mineral, os fertilizantes simples são determinados por serem formados por um composto químico, que pode conter um ou mais nutrientes. Os fertilizantes minerais mistos são formados a partir da mistura de dois ou mais fertilizantes minerais simples. E os fertilizantes minerais complexos são formados a partir da reação entre seus compostos químicos, podendo conter dois ou mais nutrientes resultantes desta reação para os cultivos (BRASIL, 2004).

2.1.2 Aspectos nutricionais do solo

A diferença entre os elementos necessários para um solo saudável está na sua classificação de acordo com a quantidade exigida pelos cultivos, uma vez que, todos

os nutrientes são indispensáveis para o crescimento e desenvolvimento das plantações, porém cada um deles deve estar disposto em diferentes quantidades. Os macronutrientes representam quantidades absorvidas na grandeza de g.kg^{-1} de matéria seca da planta, enquanto os micronutrientes são absorvidos em menores quantidades, na grandeza de mg.kg^{-1} de matéria seca da planta (NOVAIS *et al.*, 2007).

A Lei do Mínimo ou Lei de Liebig foi expressa por Justus von Liebig em 1890, e afirmava que o rendimento de uma colheita é limitado pela ausência de qualquer um dos nutrientes essenciais, mesmo que todos os demais estejam presentes no solo em quantidades adequadas (BROCK, 1997). Dificilmente o solo terá todos os nutrientes necessários em quantidades satisfatórias para atender culturas de alta produtividade. Geralmente, em altas produtividades os micronutrientes possuem déficit por conta do efeito de diluição pelo aumento de macronutrientes absorvidos pelo material vegetal, e conseqüentemente, o aumento da concentração no tecido vegetal (REETZ, 2016).

Existem também outras origens para a deficiência de nutrientes no solo, que são causadas por fatores naturais do ambiente, e conseqüentemente, levam a prejuízos econômicos e ambientais. As rotas de perda podem acontecer pelos seguintes processos:

- a) lixiviação: caracterizada por ser um processo de “lavagem” do solo, provocado pelas chuvas torrenciais e pela infiltração de água, ocasionando o arraste de nutrientes hidrossolúveis e outros elementos químicos para maiores profundezas, longe do alcance dos sistemas radiculares dos cultivos (REETZ, 2016).
- b) volatilização: é a forma de perda que consiste na evaporação de amônia (NH_3), quando os fertilizantes nitrogenados são aplicados na superfície do solo. Fatores como baixo nível de matéria orgânica, baixa capacidade de troca de cátions, baixa umidade, alta temperatura, valores de pH elevados e altas doses de nitrogênio aplicadas no solo, contribuem com a volatilização. O fenômeno pode ser pequeno com a retirada de 1 a 15 % do nutriente, podendo chegar em valores maiores que 50 % (MA *et al.*, 2010).
- c) erosão: o fenômeno causa o deslocamento do solo através da influência da água, do sol e do vento, alterando profundamente o relevo com o passar do tempo. Essa movimentação pode levar nutrientes e defensivos agrícolas até corpos hídricos, e como consequência, causar prejuízos para a fauna e

flora. Essa forma de perda ocorre principalmente em fertilizantes fosfatados (BERTOL *et al.*, 2004).

- d) fixação: os nutrientes prontamente solúveis são transformados em menos solúveis através de reações com compostos orgânicos ou inorgânicos do solo. Essa modificação restringe a mobilidade dos nutrientes, e também, dificulta o reconhecimento da planta com o recurso necessário. Comumente, em regiões quentes e úmidas ocorre baixos níveis de fósforo assimilável e alta capacidade de fixação (ANASTACIO, 1968).

A utilização de fertilizantes no meio agrícola é justificada pela falta do equilíbrio nos teores dos elementos químicos no solo. Dessa forma, atualmente se tem grande oferta comercial com ampla linha de contribuintes agrícolas, que são classificados de acordo com a composição química, estado físico, método de aplicação, número de nutrientes contidos na mistura e caracterização pelo principal nutriente (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Entre todos os nutrientes essenciais para o bom desenvolvimento de culturas agrícolas, o nitrogênio (N) é destacado por ser indispensável na adubação, pela forte atuação na manutenção e aumento da produtividade, sendo o nutriente mais utilizado na forma de fertilizante. É o nutriente mais requerido pelas plantas devido a participação em compostos de carbono (C), sendo constituinte de aminoácidos, amidas, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos, coenzimas, hexoaminas, entre outros (TAIZ; ZEIGER, 2009).

Segundo Goulart (2012, p. 3), o nitrogênio pode estar presente no solo na forma orgânica e/ou inorgânica. Em sua maioria, o composto está na forma orgânica, sendo passível de estar na forma mineral ao longo do tempo através do processo de mineralização, ocorrido pela hidrólise enzimática de microrganismos. O processo de mineralização possibilita a liberação de íons inorgânicos de nitrogênio, que são passíveis de adsorção pelo solo, absorção pelas plantas ou perdidos nas camadas mais superficiais pelos processos de lixiviação e volatilização.

As principais formas de N originadas pelo processo de mineralização do N orgânico são nitrato (N-NO_3^-) e amônio (N-NH_4^+). Podendo também estes, ser oriundos de fertilizantes nitrogenados adicionados em forma de adubação. O nitrogênio depois de aplicado ao solo e mineralizado, poderá ser absorvido pelas plantas na forma iônica de nitrato (NO_3^-) ou amônio (NH_4^+), ou pode ainda perder-se pelo processo de lixiviação e/ou volatilização de N-NH_3 ou pelas formas gasosas (N_2 e N_2O) (GOULART, 2012, p. 4).

Malavolta (2006 apud GOULART, 2012, p. 2) diz que o nitrogênio é caracterizado por ser o nutriente limitante, quando se trata do crescimento vegetal, devido à sua função estrutural. É requerido pelas plantas em quantidades elevadas, uma vez que compõe inúmeros constituintes vegetais como aminoácidos e proteínas, sendo participante da formação de moléculas de um ou mais compostos orgânicos.

Por participar de todas as fases do ciclo de vida de cultivos, ocorre a alta exportação de nitrogênio em cada etapa, fazendo-se necessário a reposição pela prática de adubação. Segundo Muurinen *et al.* (2006), o aproveitamento do nutriente pelas plantas pode ser afetado por diversos fatores relacionados às condições do solo e clima, assim como as propriedades das plantações como a taxa de absorção, eficiência da utilização do fertilizante escolhido e as práticas de manejo, sendo de grande relevância o método de aplicação.

Em razão da relevância do nitrogênio na constituição de proteínas, ácidos nucleicos e outros constituintes celulares, como membranas e hormônios vegetais, a falta dele pode resultar em clorose gradual das folhas mais velhas, acarretando em um baixo crescimento, o que resulta em um alongamento radicular da planta em busca do nutriente deficiente (SOUZA, 2007).

2.1.3 Características dos fertilizantes convencionais

Quanto a natureza física dos fertilizantes convencionais orgânicos, os mesmos podem ser comercializados nas formas de grânulos, mistura de grânulos, pó, farelo e pellets, segundo a Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020. Os métodos de aplicação variam conforme a formulação dos fertilizantes, podendo ser aplicado via solo, onde o mesmo é distribuído sobre a terra; via foliar, onde a fertilização é realizada por pulverização nas folhas; via fertirrigação, uma vez que esse processo é realizado por sistemas de irrigação, que podem ser administrados para liberação da quantidade adequada; via hidroponia, onde o cultivo recebe todos os nutrientes através de um sistema com água; e por fim, via semente, onde o composto é aplicado no solo nas fases iniciais do desenvolvimento dos cultivos (BRASIL, 2020).

Para os fertilizantes convencionais minerais, a natureza física varia entre as formas sólida e líquida. Na forma sólida, o composto pode ser adquirido em grânulos ou mistura do mesmo, microgranulado, pó, farelo e pastilha, onde a distinção de cada categoria é determinada pela sua granulometria. Para as substâncias fluidas, as

formulações são feitas em forma de solução, onde não há materiais sólidos, ou suspensão, existindo uma fase sólida flutuante em um meio líquido (BRASIL, 2018). Existem também fertilizantes gasosos, porém o único apresentado atualmente é a amônia anidra (NOVAIS *et al.*, 2007).

Outra característica determinante em fertilizantes convencionais é o número de nutrientes contido em cada produto. Um único produto pode proporcionar um, dois ou mais macronutrientes primários, além de macronutrientes secundários e micronutrientes, o que influencia na qualidade de cada fertilizante. Quanto a caracterização do principal nutriente do produto, considerando apenas os macronutrientes primários, os fertilizantes podem ser nitrogenados, como a ureia e sulfato de amônio; fosfatados, representados por superfosfatos simples e triplos, fosfato monoamônico (MAP) e diamônico (DAP); e potássicos, onde tem-se cloreto de potássio e sulfato de potássio. Os macronutrientes secundários, cálcio, enxofre e magnésio, são essenciais para o desenvolvimento da cultura, entretanto, a absorção sazonal destes nutrientes é menor do que os macronutrientes primários (REETZ, 2016).

É importante destacar sobre a diferença entre a capacitação dos fertilizantes minerais e orgânicos, uma vez que os conceitos de fertilizante e condicionador ou melhorador de solo são avaliados. Segundo Alcarde, Guidolin e Lopes (1998, p. 9), verifica-se que os fertilizantes orgânicos são melhor enquadrados no termo de condicionadores por conta de “a ação ser mais eficaz no aumento da porosidade, aeração, retenção de água, atividade microbiana e capacidade de retenção de cátions, do que como fornecedor de nutrientes”. Os fertilizantes, por sua vez, possuem a capacidade de nutrir o solo, provendo maior qualidade aos frutos e aumento da produtividade, tendo em sua composição constituintes minerais. Contudo, a classe de fertilizantes minerais muitas vezes é confundida com defensivos agrícolas, que são substâncias químicas tóxicas quando utilizadas em excesso, onde as mesmas possuem a finalidade de combater situações emergentes nos cultivos, cuja causa pode ser por fungos, bactérias ou alguma peste em geral (GOV, 2022).

2.1.4 Perspectivas de desenvolvimento

Segundo projeções da Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial deverá atingir 9,7 bilhões até 2050 e, conseqüentemente, a produção de

alimentos necessitará de um aumento de 70 % até este ano (FAO, 2020). Diante deste cenário, os países estão aderindo às novas tecnologias, de forma estratégica, para a otimização de terras, redução da contaminação ambiental, garantia do aumento da produtividade e qualidade das plantações, onde os fertilizantes são inseridos como elemento-chave para este desenvolvimento. Segundo a Embrapa (2022), “estima-se que apenas os fertilizantes nitrogenados sejam responsáveis pelo incremento de aproximadamente 40 % na oferta de alimentos do mundo”.

Em virtude da importância dos fertilizantes para o aumento de produções de alimentos, fibras e energia, diversos estudos estão sendo realizados para aprimorar técnicas e funções dos produtos agrícolas. Os fertilizantes de eficiência aprimorada estão pretendendo asserção em sua tecnologia que visa o aumento da eficiência na utilização de nutrientes, reduzindo as possíveis perdas e aumentando a absorção de nutrientes pelos cultivos através do fornecimento gradual de acordo com a demanda.

2.2 FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA

O crescimento das plantas é totalmente dependente dos nutrientes disponíveis e da água. No entanto, cerca de 40 a 70 % de nitrogênio, 80 a 90 % de fósforo e 50 a 70 % de potássio, recebidos pelos fertilizantes convencionais, não são absorvidos pelos cultivos, ocasionando perda econômica, de recursos e aumento da toxicidade devido ao suprimento excessivo de nutrientes (AKELAH, 1996; JAROSIEWICZ & TOMASZEWSKA, 2003).

Os fertilizantes podem ter um melhor desempenho quando possuem a liberação de seus nutrientes de forma controlada e em sincronia com as necessidades do cultivo. A liberação é caracterizada pela transformação de uma substância química em uma forma disponível para as plantas, seja por hidrólise, dissolução, degradação, entre outros processos. Quando a velocidade de desprendimento dos nutrientes é reduzida, ocorre a inibição de reações bioquímicas menos estáveis no solo, permitindo a disponibilidade dos compostos por um tempo maior do que com a utilização de fontes convencionais (TRENKEL, 2010).

Existem técnicas de melhoramento no mercado, juntamente com os fertilizantes convencionais, que permitem o retardo da liberação de substâncias nutricionais no processo de absorção, onde os cultivos serão capazes de adquirir a quantidade necessária, sem que existam perdas, sendo fonte de fornecimento por toda safra, e

assim, reduzindo a demanda de mão de obra manual. Entretanto, segundo Rossa *et al.* (2011), as vantagens são evidentes sobre a utilização destes recursos, mas algumas desvantagens podem limitar o uso em maior escala, como o custo superior em relação aos produtos convencionais, além da necessidade de readequação de doses para a manipulação em diferentes culturas, visando a produção econômica.

Essa metodologia é conhecida por fertilizantes de eficiência aprimorada, que são divididos em três categorias: fertilizantes de liberação lenta, controlada e fertilizantes estabilizados, que são representados pelos inibidores de nitrificação e inibidores de urease. Com a utilização de fertilizantes de eficiência aprimorada, é possível obter uma redução de 20 a 30 % (ou mais) da taxa de aplicação recomendada para fertilizantes convencionais, mantendo o mesmo rendimento (TRENKEL, 2010).

2.2.1 Fertilizantes de liberação lenta

É comum que haja dificuldade no entendimento entre a diferença de fertilizantes de liberação lenta e controlada, pois em muitos momentos na literatura ambos são tratados como sinônimos. Os fertilizantes de liberação lenta são caracterizados por liberarem os nutrientes com uma taxa mais lenta do que uma fonte solúvel de referência. Por exemplo, um fertilizante nitrogenado de liberação lenta deve ter o tempo de liberação/resposta da planta menor do que o tempo de aplicação da ureia, amônia ou soluções de nitrato. Contudo, a taxa, o padrão e o tempo deste processo não são bem controlados, devido a disponibilidade ser afetada por outras variáveis, como as condições de manipulação, armazenamento, transporte, e/ou pelas condições do solo, como o teor de umidade, ação microbiana, temperatura, pH, aeração e condições climáticas (SEMPEHO *et al.*, 2014).

Segundo Kloth (1996 apud TRENKEL, 2010), o Comitê Europeu de Normalização (CEN) definiu critérios para os nutrientes presentes em fertilizantes serem assumidos como liberação lenta, a temperatura de 25 °C, sendo eles:

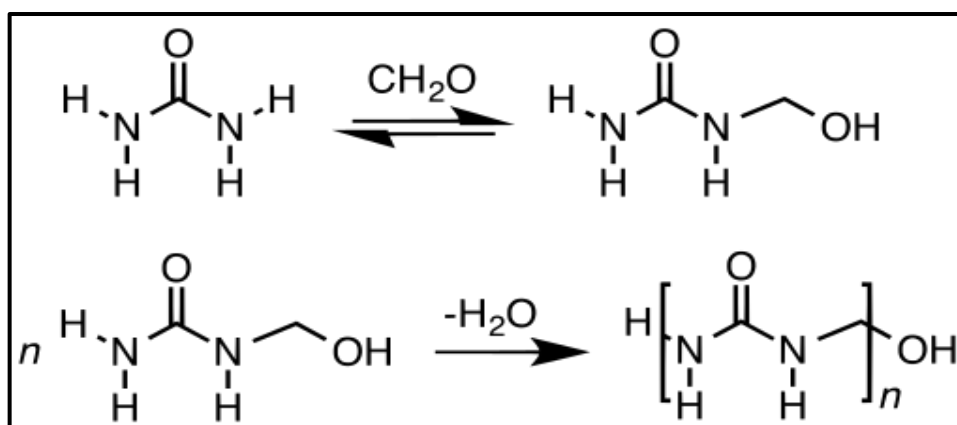
- a) não liberado mais de 15 % em 24 horas;
- b) não liberado mais de 75 % em 28 dias;
- c) ao menos cerca de 75 % liberado no tempo de liberação declarado.

É possível obter fertilizantes de liberação lenta de forma natural ou sintética. Os fertilizantes orgânicos naturais, com nitrogênio contido como parte de resíduos, sejam eles provenientes de animais como esterco, ou resíduos orgânicos como cinzas

ou biossólidos, são considerados de liberação lenta por serem dependentes da atividade microbiana. Por outro lado, existem também os provenientes de processos industriais, como os compostos orgânicos-N de baixa solubilidade, cuja a metodologia mais aplicada para obtenção deste efeito constitui na alteração da solubilidade de fertilizantes nitrogenados. O método de modificação inclui reações químicas com a ureia, tornando-a com liberação mais lenta, onde os produtos das reações são divididos em três grupos: ureia-formaldeído (UF), isobutilidenodiureia (IBDU) e ureia-triazona (UT) (GUERTAL, 2009).

A UF é o produto da reação entre ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ e formaldeído (H_2CO), com temperaturas e tempo de reação alterados, para a produção de cadeias de ureia e grupos carbono-hidrogênio. A finalidade desta reação (Figura 2) se dá pelo comprimento da cadeia reagida, uma vez que, cadeias mais longas e com maior massa molecular exigem um tempo mais elevado para a liberação de N e são menos solúveis em água. Dessa forma, o mecanismo de liberação de N pode ocorrer por dois métodos: através da ação de microrganismos que transformam a cadeia principal em cadeias menores, permitindo a liberação da ureia, e também, por hidrólise lenta (GUERTAL, 2009; VALDERRAMA e BUZETTI apud BORELLI, 2020).

Figura 2 – Reações entre ureia e formaldeído para formação de ureia-formaldeído

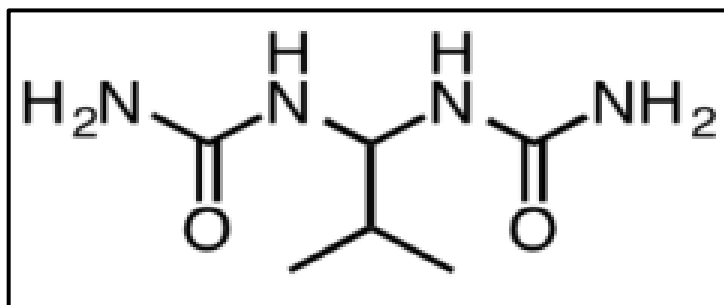


Fonte: Reuss (2000).

A IBDU ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$) é produzida através da reação entre ureia e isobutiraldeído, onde a liberação de N ocorre através da quebra do produto reagido pela hidrólise. Essa liberação ocorre de forma mais rápida à medida que a molécula vai tendo seu tamanho reduzido, e também, com o aumento da temperatura do solo (GUERTAL, 2009).

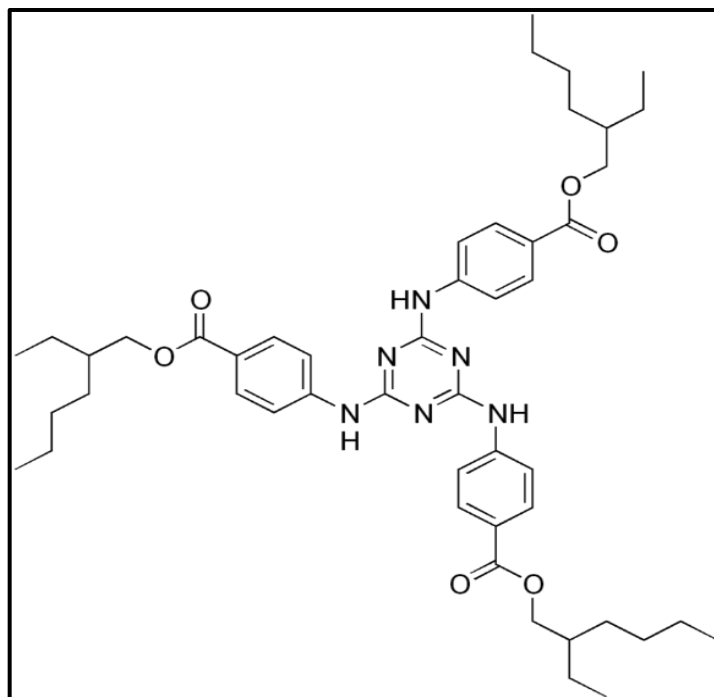
E por fim, a UT ($C_{48}H_{66}N_6O_6$), que são compostos cíclicos formados a partir da reação controlada entre ureia, formaldeído e amônia, e normalmente, são comercializadas na forma líquida para aplicação via foliar (GUERTAL, 2009). As fórmulas estruturais da IBDU e da UT são representadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Figura 3 – Fórmula estrutural da isobutilidenodiureia



Fonte: National Library of Medicine (2022).

Figura 4 – Fórmula estrutural da ureia-triazona



Fonte: Liu e Williamson (2019).

Outro exemplo de fertilizante nitrogenado de liberação lenta são os compostos inorgânicos de baixa solubilidade, como fosfatos de amônio, onde tem-se como exemplo o mineral fosfato hidratado de magnésio e amônia ($MgNH_4PO_4$) e a rocha fosfática parcialmente acidulada (TRENKEL, 2010).

2.2.2 Fertilizantes de liberação controlada

Com a mesma finalidade da liberação lenta, os fertilizantes de liberação controlada visam uma maior permanência de nutrientes no solo, em quantidade harmônica com o que é necessário para as plantas. Contudo, esta categoria é aplicada em fertilizantes onde os parâmetros de taxa, padrão e duração de liberação são totalmente controlados dentro de certos limites e conhecidos durante a preparação (SEMPEHO, 2014).

A técnica mais comum que caracteriza a categoria de fertilizantes de liberação controlada é a aplicação de revestimento/barreira de material pouco solúvel ou insolúvel com poros, que restrinja a liberação acelerada de nutrientes. O fertilizante pode estar na forma pulverizada, pastilhada ou granulada, contendo um revestimento constituído por um polímero orgânico, como termoplásticos, ou por materiais inorgânicos, como revestimentos à base de enxofre ou minerais (TRENKEL, 2010).

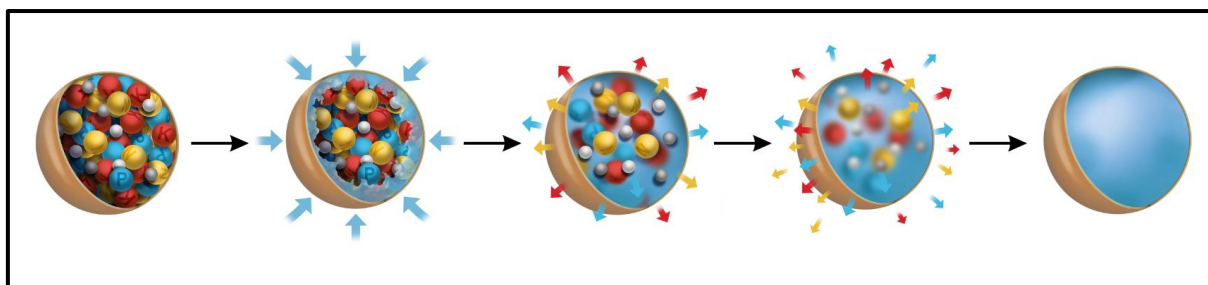
Os revestimentos hidrofóbicos proporcionam um melhor controle sobre a liberação devido à falta de poros sobre o material, logo, a liberação ocorre apenas após a degradação parcial do revestimento por microrganismos, por exemplo, fazendo com que o revestimento seja menos sensível as condições do solo. Já os revestimentos hidrofílicos, que são solúveis em água, apenas retardam o processo, uma vez que o material se torna poroso após a absorção de água, provocando rompimento da barreira e liberando os nutrientes (MULDER *et al.*, 2010).

Assim, o ideal é proporcionar ao cultivo um fertilizante suficientemente hidrofóbico e hidrofílico, para que seja possível a absorção de água para o transporte do fertilizante no solo e para a dissolução de nutrientes, bem como, para evitar a ruptura imediata da parede do revestimento. Uma vez que o revestimento é rompido, o fertilizante perde suas propriedades de liberação controlada (MULDER *et al.*, 2010).

Os fertilizantes de liberação controlada também podem ser chamados de fertilizantes convencionais solúveis. Para isso, devem possuir um revestimento polimérico em sua superfície, onde ao final do processo, recebam uma cobertura/proteção superior feita de material insolúvel em água, contendo uma ou mais camadas, com a finalidade de formar uma barreira física para controle da entrada de água no grânulo. Essa barreira é responsável pela taxa de dissolução, pela disponibilidade de nutrientes no solo e pela duração da liberação (TRENKEL, 2010).

A Figura 5 demonstra o processo de liberação controlada de nutrientes através de um revestimento polimérico de um fertilizante genérico, pelo mecanismo de difusão. Quando o fertilizante de liberação controlada entra em contato com o solo, a umidade penetra através do revestimento, causando a dissolução dos nutrientes dentro da cápsula. Os nutrientes dissolvidos são difundidos pelas paredes do revestimento, até estarem disponíveis em proporções adequadas para as plantas. Em um determinado estágio, todo conteúdo do grânulo é dissolvido, e após a liberação completa, a casca vazia se degrada sem deixar resíduos no solo (HAIFA, 2022).

Figura 5 – Processo de liberação controlada de nutrientes



Fonte: Adaptado de Haifa (2022).

Segundo Shaviv (2001), o padrão de liberação *versus* tempo para essa categoria de fertilizantes pode ser sigmoidal, parabólico ou linear. O modelo sigmoidal é o preferido devido à semelhança com a relação de oferta e demanda de nutrientes exigidos pelas plantas. A taxa de duração também pode ser manipulada através da modificação de algumas variáveis do processo de fabricação, como a espessura do polímero de revestimento, além do tamanho e número de poros (TRENKEL, 2010).

Valderrama e Buzetti (2017, apud BORELLI, 2020) também apontam sobre a intervenção de outras variáveis na taxa de liberação: a temperatura e a umidade do solo. A temperatura é a responsável pelo aumento da permeabilidade da membrana do revestimento, sendo assim possível a dissolução interna dos nutrientes através do fluxo de água para o interior do grânulo. Quando os nutrientes são dissolvidos, ocorre uma expansão na estrutura, aumentando a pressão osmótica, que contribui para o aumento da taxa de liberação de nutrientes por difusão. E a umidade é fundamental para o *start* da liberação, entretanto, não influencia diretamente na velocidade de solubilização dos nutrientes.

2.2.3 Inibidores de nitrificação

A utilização de fertilizantes nitrogenados no solo pode ter sua eficiência conservada e aprimorada, uma vez que métodos de inibição de nitrificação são adicionados ao processo. A perda de nitrogênio no solo acontece pela lixiviação, que ocorre através da ação de arraste sobre o composto pelo fluxo de água no perfil do solo, em uma profundidade que não é alcançada pelo sistema radicular do cultivo, podendo causar contaminação do lençol freático (BARTH, 2009).

Segundo Trenkel (1997), os inibidores de nitrificação são compostos que desaceleram a velocidade da ação microbiana em íons amônio (NH_4^+), devido a diminuição da atividade das bactérias do gênero *Nitrosomonas* no solo. Elas são as responsáveis pela transformação do amônio em nitrito (NO_2^-), por um período de tempo, que posteriormente é transformado em nitrato (NO_3^-) pelas bactérias dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrosolobus*. Quando o processo oxidativo ocasionado pela ação microbiana é diminuído, a segunda fase da nitrificação não ocorre, devido à falta de nitrito para transformação em nitrato. Logo, o nitrogênio presente no solo permanece na forma amoniacal (N-NH_4^+), que diferente do nitrato, reage com as superfícies carregadas negativamente dos compostos argilominerais no solo, se tornando menos propenso a perdas por lixiviação, aumentando o tempo de permanência do nutriente para os cultivos.

O Quadro 1 apresenta os grupos de aditivos e produtos que podem ser utilizados em conjunto com os fertilizantes comerciais, segundo a Instrução Normativa nº 61, de 8 de julho de 2020 (BRASIL, 2020).

Quadro 1 – Aditivos autorizados para utilização em fertilizantes comerciais

Agentes aditivos	Substâncias	Função	Uso aprovado com
Inibidores de nitrificação	DCD (Dicianodiamida)	Redução do processo de nitrificação do N no solo	Ureia e nitrato de amônio
	DMPSA (3,4 – dimetilpirazol succínico)		Fertilizantes nitrogenados
	DMPP (3,4 – dimetilpirazol fosfato)		Fertilizantes em geral

Fonte: Adaptado de Brasil (2020).

O mecanismo destes compostos acontece entre a ligação de cada inibidor com a enzima monoxigenase de amônia (AMO), que é a enzima chave responsável pela primeira etapa da nitrificação. Através de cada produto resultante desta ligação, o mecanismo de cada inibidor é estabelecido, onde os principais são os compostos de enxofre, compostos de acetileno e compostos heterocíclicos. A estabilidade das ligações é o que determina a capacidade de cada composto em retardar o processo de nitrificação. Os compostos DCD e DMPP são os mais utilizados em solos agrícolas (PRASAD; POWER, 1995).

O DMPP possui um custo elevado, mas em contrapartida, possui um excelente desempenho com baixas taxas de aplicação por ser pouco solúvel em água, proporcionando um baixo risco de perda por lixiviação. Já o DCD, possui um valor acessível, não é um composto volátil e demonstra uma boa eficiência na redução das taxas de nitrificação e lixiviação. Por outro lado, possui a desvantagem de sair facilmente da zona de enraizamento dos cultivos, aumentando a taxa de aplicação (CUI *et al.*, 2022).

2.2.4 Inibidores de urease

A urease é uma enzima extracelular que é produzida pela ação de fungos do solo, bactérias, antinomicetos, e também, pode ser oriunda de restos vegetais. Tem grande incidência em cultivos, solo e microrganismos, e já foi detectada na região gástrica de homens e animais. Ela é responsável pelo efeito catalítico no processo de hidrólise do N-amídico, presente na ureia, em amônio (NH_4^+). Durante esta transformação, o N pode ser perdido por volatilização na forma de amônia gasosa (NH_3), o que afeta a utilização do fertilizante nitrogenado (BARTH, 2009).

Quando a ureia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] é aplicada no solo, a enzima urease provoca a hidrólise que resulta na formação de carbonato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$], onde o mesmo, se decompõe rapidamente transformando-o em amônio (NH_4^+), bicarbonato (HCO_3^-) e hidroxila (OH^-). A hidrólise consome íons H^+ , dessa forma, a ocorrência destes dois processos permite que o pH ao redor dos grânulos do fertilizante seja elevado, aumentando a formação de amônia (NH_3), que facilmente é perdida para a atmosfera por volatilização quando o grânulo é aplicado superficialmente. Quando ocorre a difusão da ureia no solo, a volatilização da amônia é reduzida consideravelmente, visto que ela reagirá com os íons H^+ formando NH_4^+ que será

adsorvido ou nitrificado (CANTARELLA, 2007). O Quadro 2 apresenta as reações desde a hidrólise da ureia no solo até a formação de amônia.

Quadro 2 – Reação de hidrólise da ureia no solo até a formação de amônia

Etapas	Reações
Hidrólise da ureia	$[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$
Ação da enzima urease e volatilização	$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Associação da amônia com íons do solo	$2\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{NH}_4^+$

Fonte: Adaptado de Santana (2018).

Os inibidores de urease são utilizados para prevenir ou suprimir esta perda de amônia por volatilização, atuando na taxa hidrolítica da ureia. Diversos produtos foram avaliados para serem utilizados com essa finalidade, porém, somente alguns atenderam os requisitos necessários, que são a inexistência de toxicidade, eficiência em baixa concentração, estabilidade e degradabilidade no solo, compatibilidade com a ureia, e preferencialmente, de baixo custo. Dentro dos requisitos propostos, os inibidores podem ser classificados de acordo com a sua estrutura e a interação com a enzima urease (TRENKEL, 2010). Sendo assim, quatro classes de inibidores foram determinadas, sendo elas:

- a) reagentes que reagem com o grupo sulfidríla (-SH);
- b) hidroxamatos;
- c) defensivos agrícolas;
- d) análogos estruturais da ureia e compostos relacionados.

Os produtos que têm se destacado nos resultados são os análogos a ureia, como o N-(n-butil) triamida (NBPT). Os compostos fenil fosforodiamidato (PPD/PPDA) e hidroquinona também estão sendo pauta de grandes estudos (TRENKEL, 2010).

2.3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E SUA COMPOSIÇÃO

Considerados a maior fonte natural de carboidratos do mundo, os materiais lignocelulósicos, também denominados de biomassa, são classificados como matéria-prima alternativa para produção de biocombustíveis. Esses materiais são proveitosos

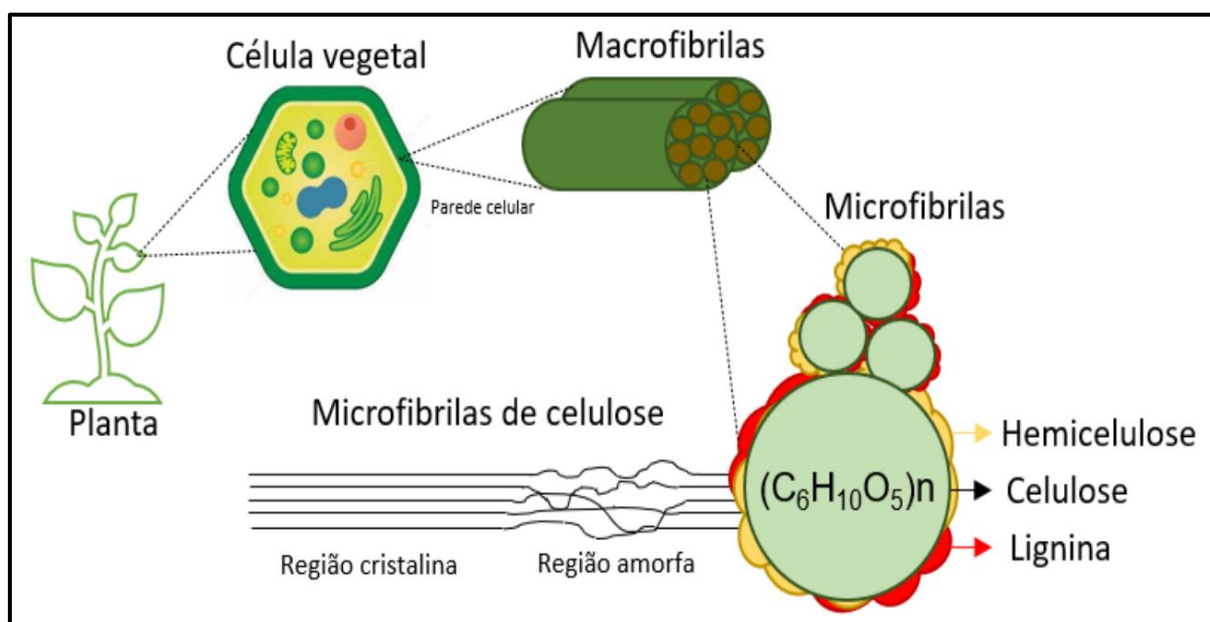
por serem uma fonte de energia renovável, benéfica ao meio ambiente e a economia, por estarem em abundância e possuírem baixo custo, além de não competirem com a agricultura voltada a alimentação humana e animal (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017).

A biomassa é composta por polímeros biodegradáveis que têm sido alvo de estudos para alternativas no desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada. Esses materiais permitem que a eficiência dos fertilizantes seja elevada, uma vez que, são utilizados como revestimento dos nutrientes para retardar a liberação no solo, minimizando as perdas por volatilização e lixiviação (CHEN, 2018).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. A composição química geralmente contém 35 a 50 % de celulose, 20 a 35 % de hemicelulose, 10 a 25 % de lignina em massa e outros constituintes minoritários que também compreendem a estrutura, como cinzas, extrativos e não extrativos. Estes teores são variáveis entre as espécies, podendo variar também entre exemplares da mesma espécie devido a região de cultivo (SANTOS *et al.*, 2012).

A matriz amorfa age como uma barreira natural resistente ao ataque de microrganismos e/ou enzimas para proteção da parede celular, o que torna estes materiais estruturalmente rígidos e pouco reativos (SANTOS *et al.*, 2012). A Figura 6 apresenta a estrutura da parede celular vegetal.

Figura 6 – Representação esquemática da parede celular vegetal



Fonte: Gueri *et al.* (2021).

A complexa estrutura vegetal formada pelos macro e micro constituintes fornece uma gama de produtos com potencial para agregação de valor à cadeia produtiva (SILVA, 2016). Dessa forma, se faz necessário um maior entendimento da estrutura vegetal e dos principais constituintes, visto que a composição química varia em função da biomassa avaliada, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química de alguns materiais lignocelulósicos

Material	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Bagaço de uva	12 – 15	26 – 29	32 – 35	5 – 7
Palha de milho	38 – 40	28	7 – 21	3,6 – 7
Fibra de coco	36 – 43	0,15 – 0,25	41 – 45	2,7 – 10,2
Palha de trigo	33 – 38	26 – 32	17 – 19	6 – 8
Palha de arroz	28 – 36	23 – 28	12 – 14	14 – 20

Fonte: Adaptado de Reddy; Yang, 2005; Egüés *et al.*; 2013.

Segundo Prozil *et al.* (2013), existem diversos processos para tratamento da biomassa onde há a desconstrução do material lignocelulósico de acordo com a utilização requerida para cada um dos componentes macromoleculares (celulose, hemicelulose e lignina). Alguns dos processos conhecidos que permitem essa conversão são:

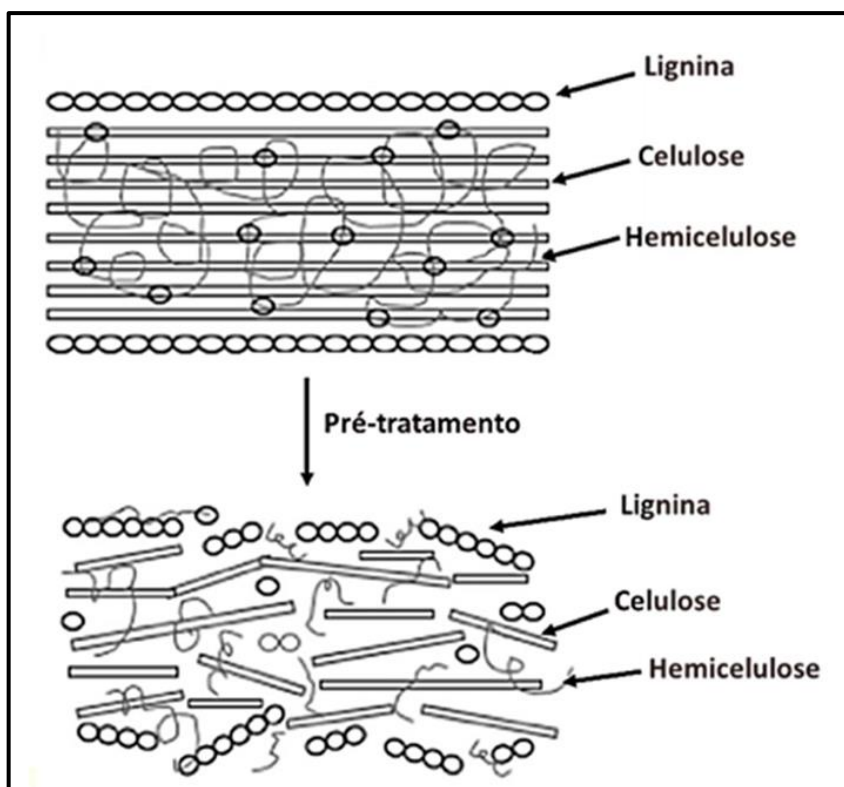
- a) organosolv: esta técnica permite a remoção de hemicelulose e lignina da biomassa vegetal através da utilização de solventes orgânicos e água, em altas temperaturas. A principal vantagem é a possibilidade de isolar os componentes do material lignocelulósico com um grau de pureza relativamente alto, podendo também recuperar e reutilizar os solventes aplicados (SERRANO-RUIZ, 2015).
- b) termoquímicos: este pré-tratamento é caracterizado por processos de conversão da biomassa baseados na utilização de calor, como a pirólise e gaseificação (PIGHINELLI *et al.*, 2018).
- c) auto-hidrólise: este procedimento é considerado promissor, uma vez que utiliza somente água e pressão para ocasionar a quebra da estrutura do material lignocelulósico, como na explosão de vapor. A estrutura da parede

celular da planta é totalmente alterada, onde a hemicelulose é parcialmente hidrolisada e facilmente removível da solução, e a celulose e lignina permanecem insolúveis em água, sendo que a maior parte da lignina modificada pode ser extraída com álcali, etanol ou dioxano. No processo de auto-hidrólise não ocorre a utilização de reagentes químicos (SILVA *et al.*, 2014).

- d) tratamentos ácidos: comumente é utilizado ácido diluído (na faixa de 0,2 a 2,5 % m/m) ao invés de concentrado neste processo, visando quantidades menores de ligações secundárias que formam produtos de degradação. O pré-tratamento ocorre na faixa de temperatura de 140 a 200 °C, com tempo de reação variável entre minutos ou horas, para que ocorra a solubilização da hemicelulose, deixando a celulose disponível para as próximas etapas (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).
- e) tratamentos alcalinos: esta metodologia de pré-tratamento é de grande interesse pelo baixo custo do processo. Soluções alcalinas diluídas são utilizadas em condições moderadas quando comparado ao tratamento ácido. Utiliza-se condições ambientes para o procedimento, entretanto, um período maior para o processamento é necessário, podendo chegar na duração de semanas, dependendo o material. A remoção da lignina é o principal efeito deste pré-tratamento, onde o material é embebido em uma solução alcalina, ocasionando a redução da cristalinidade e grau de polimerização da celulose, permitindo que a lignina seja desestruturada com a quebra das ligações (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000).
- f) tratamentos enzimáticos: este método consiste na utilização de enzimas para a deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose. O processo é limpo e de baixo gasto energético, entretanto, sua maior desvantagem é ser lento para aplicação industrial, além de os fungos e bactérias não serem seletivos, podendo degradar os três constituintes da parede celular (SANTOS *et al.*, 2012).

Após os tratamentos mencionados, a biomassa lignocelulósica pode ser fracionada nos três biopolímeros apresentados na Figura 7, permitindo a obtenção de potenciais produtos de valor agregado.

Figura 7 – Biomassa lignocelulósica após tratamento

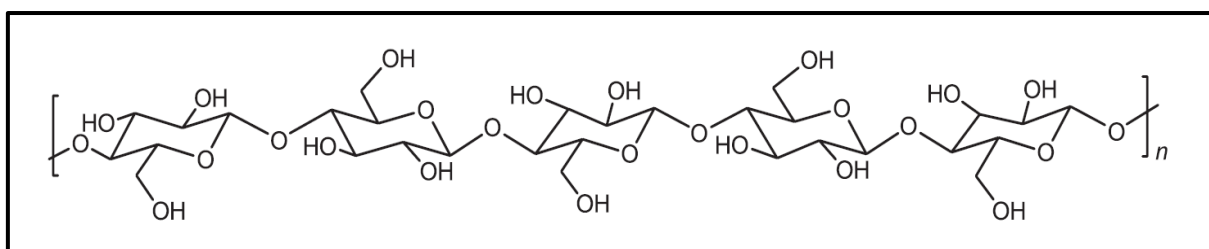


Fonte: Simões *et al.* (2020).

2.3.1 Celulose

A celulose é o polímero natural e polissacarídeo de maior ocorrência do planeta e o principal composto das paredes celulares das plantas. Segundo Santos *et al.* (2012), sua estrutura é composta por três níveis organizacionais, cujo o primeiro deles é composto por resíduos β -D-glicopiranosídicos que são unidos por ligações covalentes, formando o polímero homogêneo de anidroglicose com ligações do tipo β -1,4 glicosídicas. Possui fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização que varia em cada espécie, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Fórmula estrutural da celulose



Fonte: Santos *et al.* (2012).

O segundo nível é caracterizado pela organização espacial das unidades repetitivas, pelas distâncias, ângulos das ligações e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos OH das unidades de glicose adjacentes da mesma molécula de glicose, responsável pela rigidez da estrutura (SANTOS *et al.*, 2012; CARVALHO, 2014).

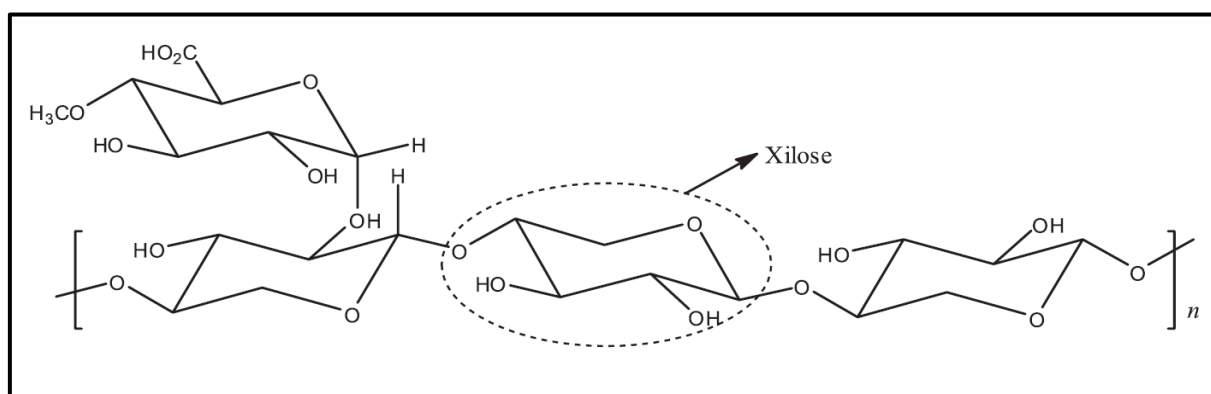
É o terceiro nível, cujo qual é baseado na associação das moléculas para formação de agregados com determinada estrutura cristalina. Os agregados possuem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e diversos outros solventes (SANTOS *et al.*, 2012).

A celulose pode ser utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, como para fabricação de papel, glicose e derivados, embalagens, tecidos, materiais de construção e diversos outros materiais que são utilizados no cotidiano (PROZIL *et al.*, 2013).

2.3.2 Hemicelulose

Estruturalmente mais semelhante com a celulose do que com a lignina, a hemicelulose representa um grupo de heteropolissacarídeos complexos, que estão presentes na parede celular de vegetais. É considerada um polímero amorfo, podendo ser composta por dois a seis tipos de açúcares diferentes que são unidos por ligações β -1,4. É classificada de acordo com os açúcares presentes na estrutura que são: *D*-glucose, *D*-galactose, *D*-manose, *D*-xilose, *L*-arabinose, ácido *D*-glucorônico e ácido 4-O-metil-glucurônico (SANTOS *et al.*, 2012). A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural da hemicelulose.

Figura 9 – Fórmula estrutural da hemicelulose



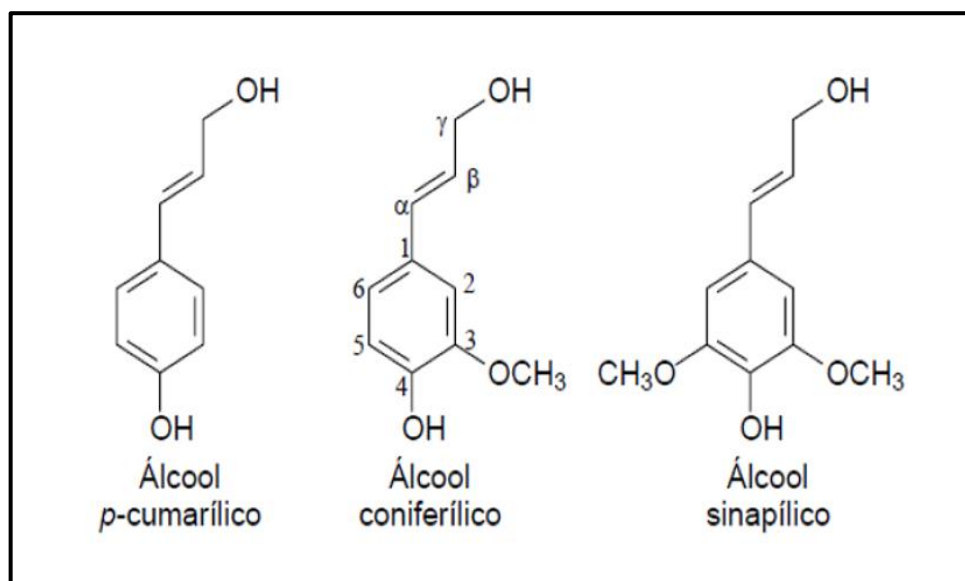
Fonte: Santos *et al.* (2012).

A composição da hemicelulose varia conforme a espécie, podendo ter diferentes níveis de açúcares e componentes na estrutura. Isso faz com que exista diferentes tipos de hemicelulose em partes macroscópicas de uma mesma planta, como raízes, ramos, núcleos, fibras e nós (ALBERTSSON; EDLUND, 2011). Os potenciais produtos da hemicelulose são: etanol, butanol, xilitol e ácidos carboxílicos (PROZIL *et al.*, 2013).

2.3.3 Lignina

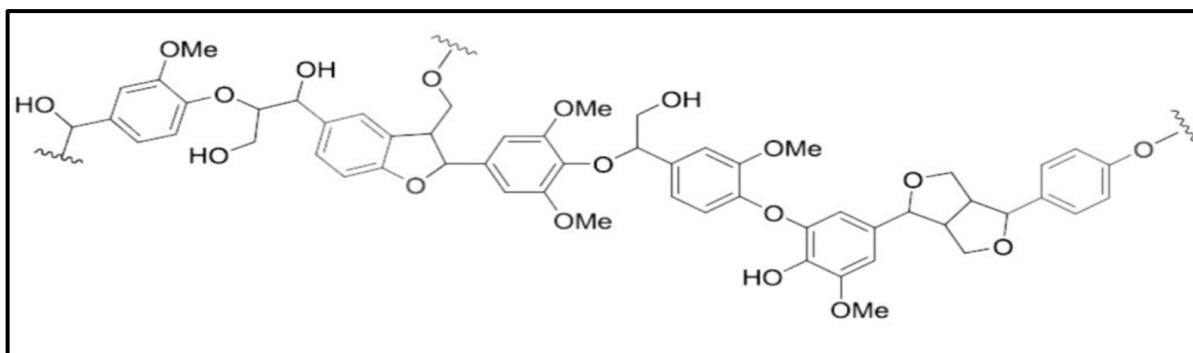
Entre os principais compostos dos materiais lignocelulósicos, encontra-se a lignina, sendo ela, o segundo polímero natural mais abundante do planeta, ficando atrás somente da celulose. É caracterizada por ser um heteropolímero com estruturas amorfas aromáticas tridimensionais em rede, constituída por três diferentes unidades de fenilpropanos: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, conforme apresentado na Figura 10, tendo como principais núcleos aromáticos a *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila. A fórmula estrutural da lignina é demonstrada na Figura 11. A composição e organização dos elementos que compõem o biopolímero variam de uma espécie para outra (RODRIGUES, 2012).

Figura 10 – Unidades monoméricas de fenilpropano



Fonte: Macedo (2017).

Figura 11 – Representação estrutural da lignina



Fonte: Santos (2019).

As principais funcionalidades da lignina são permitir rigidez, impermeabilidade e resistência aos ataques microbiológicos e mecânicos nos tecidos vegetais. Diversos estudos são feitos para a caracterização estrutural detalhada dessa macromolécula natural, entretanto, o isolamento da lignina é dificultado devido às reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo (OLIVEIRA, 2015).

A massa molar de lignina isolada foi determinada no intervalo de 800 a 20.000 g/mol, contudo, o grau de polimerização ainda está sendo estudado devido à dificuldade na medição, uma vez que a lignina é altamente fragmentada ao longo da extração e possui várias subestruturas que se repetem (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

As interessantes propriedades funcionais, como a formação de filmes, juntamente com o caráter hidrofóbico, fazem da lignina um material com potencial para várias aplicações, destacando-se a participação no desenvolvimento de revestimentos para liberação controlada de fertilizantes no setor agrônomo.

2.3.4 Constituintes minoritários

Os constituintes em menor quantidade na composição de biomassas lignocelulósicas incluem uma variedade de compostos orgânicos cuja presença é relativa, variando com fatores como tempo e natureza genética. Estes compostos podem ser determinados como cinzas, extrativos e não extrativos. Os extrativos são estruturas facilmente extraíveis com solventes como água, solventes orgânicos neutros ou volatilizados por arraste a vapor. Já os não extraíveis, como o próprio nome já indica, não são extraídos com os métodos mencionados, tendo como exemplo

dessa classe os compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pécticas (D'ALMEIDA, 1988).

2.4 BAGAÇO DE UVA

A vitivinicultura é uma atividade tradicionalmente praticada em regiões de colonização italiana. Apesar do crescimento de cultivos em outras regiões do Brasil, o Rio Grande do Sul é ícone da atividade no país. A região da Serra Gaúcha é onde se concentra boa parte da produção brasileira, sendo responsável pela produção de 1.748.197 toneladas de uva em 2021, correspondendo cerca de 49,3 % da produção nacional (IBGE, 2021).

O bagaço de uva é um resíduo agroindustrial obtido a partir do processo de fabricação de vinhos e sucos e é composto por sementes, engaços e a casca da uva. A semente da uva possui em sua composição, aproximadamente 40 % de fibra, 16 % de óleo, 11 % de proteínas e 7 % de compostos fenólicos complexos (taninos), açúcares, sais minerais, entre outros. A casca da uva possui propriedades antioxidantes, sendo fonte de antocianidinas e antocianinas, que são corantes naturais. Além disso, são inibidores de lipoperoxidação e protegem a membrana celular mantendo a sua estrutura. E o engaço, além de ter majoritariamente compostos lignocelulósicos em sua composição, é rico em compostos tânicos, sendo de grande relevância para indústria farmacêutica (MURGA *et al.*, 2000). Sendo assim, o bagaço de uva possui material lignocelulósico em sua estrutura, sendo considerado um resíduo renovável e não competitivo com os produtos alimentares (PROZIL *et al.*, 2013). A Tabela 2 apresenta a análise elementar realizada por Antunes (2011).

Tabela 2 – Análise elementar do bagaço de uva

Elemento	Percentual em massa (%)
C	47,70
O	42,70
H	6,80
N	2,80

Fonte: Adaptado de Antunes (2011).

Essa biomassa residual da indústria vinícola (Figura 12) é gerada em larga escala em épocas de produção, onde posteriormente, uma parte dela é descartada diretamente no solo de cultivos, como em videiras e cultivos de plantas olerícolas, beneficiando o sistema agrícola e às vinícolas. Segundo dados apresentados por Mello e Silva (2014), na produção de vinhos, o resíduo gerado equivale a 20 % da massa da uva utilizada no processo, e para a fabricação de sucos, o resíduo chega a ser equivalente a 25 % da massa da matéria-prima utilizada.

Figura 12 – Bagaço de uva *Vitis vinífera* (Isabel)



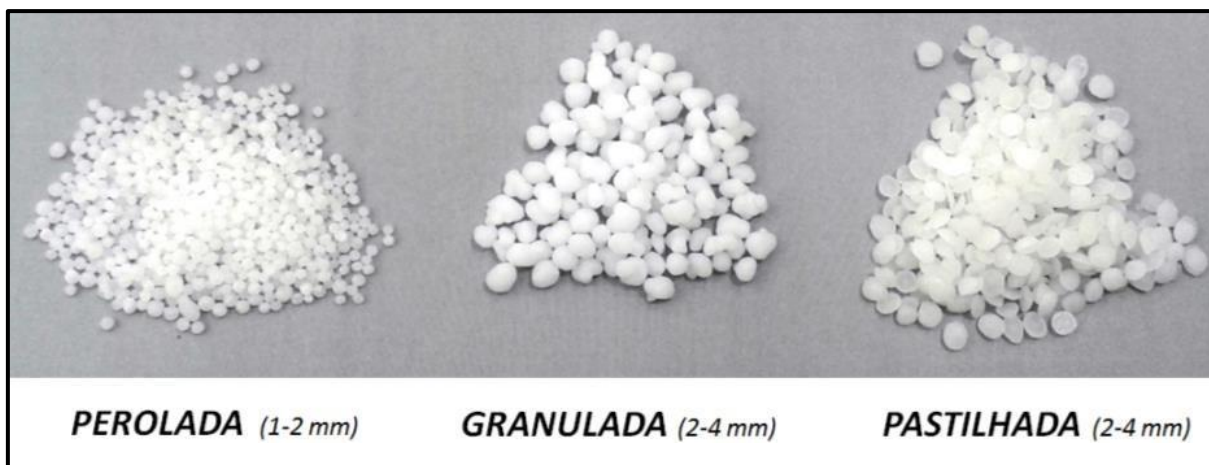
Fonte: A Autora (2023).

Entretanto, embora o resíduo seja biodegradável, o descarte sem um pré-tratamento pode resultar em danos ambientais devido aos altos níveis de carga orgânica no solo ou perda de produtividade, bem como, a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido em corpos da água que recebem dejetos da decomposição do material (ANTUNES *et al.*, 2012).

2.5 UREIA

Dentre os principais fertilizantes nitrogenados utilizados, a ureia ou diaminometanal [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] é destaque, sendo o fertilizante fundamental mais consumido na agricultura do Brasil e do mundo (SANTOS, 2019). É solúvel em água, álcool e ligeiramente solúvel em éteres, sendo utilizada como fertilizante sólido nas formas perolada (1 a 2 mm), granulada e pastilhada (2 a 4 mm), conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Formas da ureia como fertilizante



Fonte: Polidoro (2016).

É composta por nitrogênio na forma amídica (NH_2), e possui como principal característica ser o fertilizante com a maior concentração de nitrogênio, sendo composto por 46 % (MELGAR *et al.*, 1999 apud GOULART, 2012). É hidrolisada rapidamente no solo, demorando aproximadamente de dois a três dias, através da ação da enzima urease produzida por microrganismos do solo, por restos vegetais e animais (ANJOS; SOBRAL, 2019).

A alta concentração permite que a ureia seja a fonte nitrogenada de melhor custo-benefício, visto que os gastos com armazenamento, transporte e aplicação são reduzidos. Além disso, o composto apresenta alta solubilidade, baixa corrosividade e é facilmente permutado com outras fontes (MELGAR *et al.*, 1999 apud GOULART, 2012).

Segundo Davey *et al.* (2006 apud DOMINGOS, 2018), a ureia é obtida através da síntese industrial, onde inicialmente utiliza-se o gás metano (CH_4), em altas temperaturas, para que ocorra a decomposição em hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Após, ocorre a combinação do hidrogênio com o nitrogênio atmosférico, formando a amônia (NH_3), que posteriormente em contato com o gás carbônico atmosférico, forma o carbamato de amônio ($\text{H}_2\text{NCOONH}_4$), produto intermediário da síntese. Por fim, o carbamato de amônio se decompõe nos dois compostos finais, ureia e água.

Devido as características higroscópicas, ou seja, capacidade de absorver água do ambiente, tratamentos com aditivos podem ser incorporados a ureia, visando a resistência da forma do fertilizante, e também, evitando o empedramento do produto.

Para evitar perdas por volatilização, existem técnicas de manejo eficientes como aplicações por meio mecânico ou aplicações em superfície, também denominada de adubação de cobertura, que necessita de umidade, precipitação ou irrigação para solubilizar a ureia e incorporá-la no solo. A ureia também pode ser disposta no solo com uma profundidade mínima de 3 a 5 cm (ERNST; MASSEY, 1960).

Contudo, em algumas situações em que o manejo do fertilizante é dificultado devido a urgência em relação ao tempo de aplicação, a falta de equipamentos, o custo do método e/ou condições climáticas, outras opções para aumento da eficiência podem ser consideradas.

Dessa forma, se destaca a utilização da ureia de liberação controlada com grânulos revestidos que possibilita a diminuição das perdas de nitrogênio por lixiviação e volatilização, e tem a proposta de aumentar a eficiência do uso devido a liberação gradual dos nutrientes aos cultivos, o que evita a necessidade de parcelamentos na aplicação.

Os materiais mais comuns que atuam como revestimento da ureia para obtenção da eficiência aprimorada são as fontes orgânicas que possuem baixa solubilidade como UF, IBDU e UT, esterco e resíduos vegetais, fontes inorgânicas de enxofre e outros compostos e polímeros sintéticos ou fibras naturais (TRENKEL, 2010).

2.6 UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES REVESTIMENTOS PARA FERTILIZANTES DE EFICIÊNCIA APRIMORADA

Com base nos conceitos abordados pela literatura, foi possível evidenciar estudos sobre os fertilizantes de eficiência aprimorada que realizaram métodos semelhantes aos objetivos descritos no presente trabalho.

Mulder *et al.* (2011) realizaram procedimentos para obtenção de revestimentos para a ureia utilizando a lignina comercial da marca suíça *Bioplast* (livre de enxofre) como matriz. No estudo realizado foram utilizados materiais fornecidos por diferentes empresas químicas, sendo eles, lignosulfonato, lignosulfonato modificado, lignina de Kraft de madeira macia e lignina de soda isenta de enxofre. Materiais plastificantes foram incorporados e para melhorar a resistência dos revestimentos à água foram utilizados formaldeídos, anidrido alquenil succínico (ASA) e ácido 2-2-fosfinobutanodióico.

Inicialmente definiu-se parâmetros característicos para os materiais utilizados como teor de matéria seca, composição química, distribuição da massa molecular, avaliação de grupos funcionais, solubilidade em água e solução alcalina, viscosidade, análise térmica e a resistência dos filmes produzidos com cada material na água. A partir disso, a lignina soda foi pulverizada nos grânulos de ureia através de um tambor rotativo para produção do revestimento. Demais testes foram realizados para avaliação da liberação gradual e caracterização de cada lignina utilizada.

Foi evidenciado que as formulações a base de lignina possuem propriedades para formação de filmes. Os filmes que possuíam plastificantes permaneceram intactos na água por duas semanas. Os grânulos de ureia que possuíam revestimento e os grânulos não revestidos foram comparados, onde foi constatado que com a utilização do ASA a liberação da ureia diminuiu drasticamente, entretanto, para aplicações industriais a liberação ainda é elevada. As deficiências do revestimento foram responsáveis pela liberação mais rápida de ureia dos grânulos revestidos do que era esperado com base nas propriedades dos filmes livres.

Lira (2014) obteve formulações de biofertilizantes de liberação controlada através da utilização de lignina extraída do bagaço e palha de cana-de-açúcar como matriz. O isolamento da lignina foi realizado pelo processo de tratamento por explosão de vapor (200 °C por 7 min), seguido por deslignificação alcalina, e também, a lignina residual foi obtida na hidrólise enzimática dos materiais pré-tratados hidrotermicamente.

Foi concluído que, com a metodologia utilizada pelo autor, a lignina proveniente do resíduo da hidrólise enzimática não possui propriedades aderentes à ureia, não sendo possível fundir os materiais para os testes de liberação controlada. Os ensaios de fusão da lignina através do método de deslignificação alcalina comprovaram a melhor condição de fusão entre lignina/ureia, sendo ela, a pulverização do material seguida do aquecimento até a temperatura de fusão.

Calabria (2010) utilizou blendas de proteína isolada de soja (SPI) e poliácido láctico (PLA) para incorporar fertilizantes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). As blendas foram preparadas com diferentes razões e após, foram misturadas com o fertilizante e agente plastificante, onde foram processadas através de um misturador mecânico. Através dos testes de condutividade e testes dinâmicos, foi possível evidenciar o controle da liberação dos nutrientes do fertilizante convencional em até oito vezes mais quando comparado ao componente puro.

Por sua vez, Rêgo (2018) teve enfoque em seus estudos para a utilização de lignina como revestimento em fertilizantes fosfatados. Para formulação do revestimento do fertilizante MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), foram utilizados três materiais, sendo eles: lignina Kraft, quitosana e argila montmorilonita.

Pré-testes com diferentes proporções de cada material foram realizados para identificar qual a formulação mais eficiente para controle da liberação de fósforo. A formulação dos revestimentos foi dividida em etapas, onde inicialmente ocorreu o preparo das suspensões de lignina e da solução de quitosana, seguido da mistura dos materiais para aplicação do revestimento, e por fim, a secagem.

Após a caracterização da lignina e os testes nos grânulos de fertilizantes revestidos, concluiu-se que a utilização de lignina com aditivos (quitosana e argila) para formulação de revestimentos em fertilizantes fosfatados é eficiente para controle da liberação do nutriente. A metodologia foi testada em água, portanto, requer que demais estudos sejam realizados no solo.

Mattioli (2020) realizou a torrefação do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de fertilizantes NPK incorporados em biocarvão. Inicialmente, foi realizado o tratamento do bagaço através do processo de pirólise para obtenção do biocarvão como matriz de liberação controlada. A formação dos pellets com impregnação de NPK ocorreu através do adensamento em prensa hidráulica. Por fim, foram realizados modelos matemáticos para avaliação da liberação dos nutrientes, que comprovaram a funcionalidade do biocarvão como revestimento.

Takahashi (2018) também aplicou a metodologia de revestimento à base de lignina Kraft em fertilizantes MAP, entretanto sem a utilização de materiais aditivos. O procedimento consistiu apenas no tratamento da lignina com ácido sulfúrico para precipitação, e posteriormente, cada fração de lignina foi triturada e diluída em água destilada e etanol P.A. O revestimento foi realizado através da pulverização da solução sobre os grânulos em um granulador de prato. A utilização de lignina como matriz do revestimento para o processo de liberação controlada se mostrou viável, tendo sido evidenciado o efeito de retardo principalmente nas primeiras 20 horas.

Santos (2019) realizou procedimentos para formulação de fertilizantes de liberação controlada, aumentando a hidrofobicidade de biopolímeros. Inicialmente, provocou a acetilação da lignina, com o uso de ácido oxálico e água destilada. Após, as quatro soluções poliméricas de recobrimento foram preparadas a partir da diluição da lignina *in natura* e lignina após acetilação em acetona, e as soluções de poli(vinil

álcool) (PVA) e poliestireno (PS) foram diluídas em álcool metílico e clorofórmio, respectivamente, para aplicação nas blends poliméricas.

Testes de viscosidade foram realizados antes do recobrimento. O processo de recobrimento foi realizado com seringas, onde a solução foi inserida lentamente nos grânulos de ureia. Após, diferentes testes foram realizados para caracterização do fertilizante modificado, taxa de liberação e modelagens.

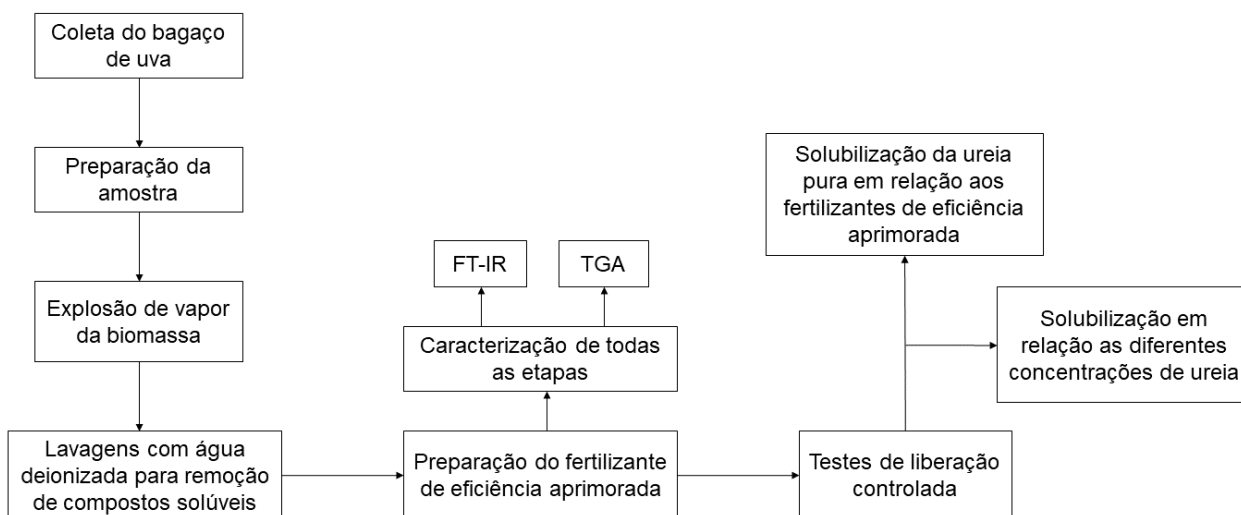
Concluiu-se que a utilização de lignina Kraft obteve melhor resultado após a modificação com a reação de acetilação, uma vez que o procedimento foi responsável por aumentar o tempo de liberação de nutrientes do fertilizante, causando maior hidrofobicidade nos filmes. A partir da caracterização dos grânulos de ureia, pode-se notar que os revestimentos contendo PVA e PS tiveram melhor adesão que os filmes contendo lignina, formando filmes isentos de fissuras e bolhas. Esse aspecto foi confirmado nos ensaios de liberação, onde a presença dos polímeros PVA e PS teve influência direta no comportamento de liberação dos fertilizantes em meio aquoso.

Através dos estudos citados, foi possível avaliar as diferentes metodologias utilizadas para a formulação de fertilizantes de liberação controlada, assim como, evidenciar pontos de grande relevância que devem ser considerados. Foi comum entre os autores a atenção com o peneiramento para obter-se grânulos homogêneos, visando uma melhor aderência do revestimento ao fertilizante. Também, diversos autores apresentaram testes de viscosidade às suspensões, devido a este parâmetro contribuir com fixação do revestimento ao fertilizante convencional. A adição de agentes plastificantes para aumentar a resistência do grânulo revestido à água foi um ponto a ser considerado pelos autores que tiveram uma menor taxa de liberação de nutrientes. Todos os autores consideraram materiais lignocelulósicos como sendo biopolímeros viáveis para serem aplicados como matriz de liberação controlada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para realização do presente trabalho encontra-se sistematizada no fluxograma de blocos, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: A Autora (2023).

3.1 MATERIAIS

O bagaço de uva utilizado pertence a variedade *Vitis vinífera* e foi cedido pela empresa Don Celesto, localizada na cidade de São Marcos, no Rio Grande do Sul. Inicialmente, o material coletado foi desidratado em temperatura de 50 °C, através de um secador de circulação de ar da marca DeLeo Equipamentos para Laboratórios LTDA modelo A3 digital, localizado no Laboratório de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul (LENQ).

A ureia utilizada foi adquirida a granel em uma agroindústria na forma de grânulos. Os demais materiais utilizados foram cedidos pela UCS, sendo eles: água deionizada e glicerina da marca Sigma.

A Figura 15 apresenta o bagaço de uva inicial, na vinícola onde foi retirado e após a etapa de secagem.

Figura 15 – Bagaço de uva: a) no local de coleta e b) após a etapa de secagem



Fonte: A Autora (2023).

3.2 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS SOLÚVEIS DO BAGAÇO DE UVA

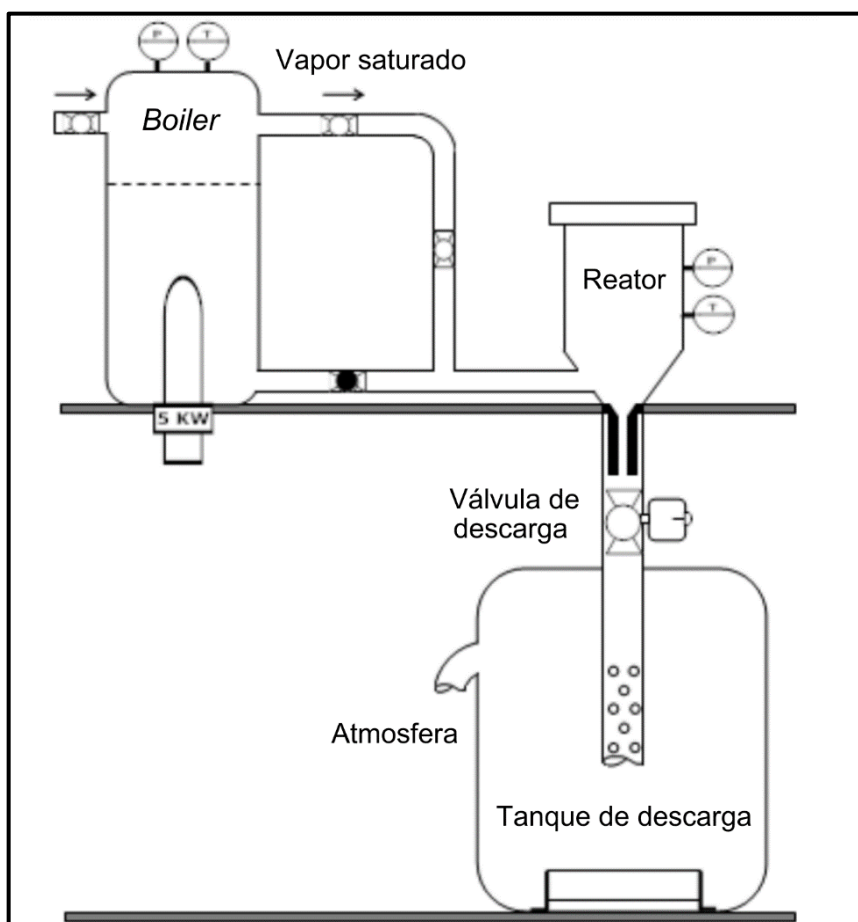
3.2.1 Explosão de vapor da biomassa

Adaptando a metodologia proposta por Silva (2017), o bagaço de uva foi previamente tratado com explosão de vapor em um reator térmico (auto-hidrólise), localizado no Laboratório de Energia e Bioprocessos da UCS (LEBio).

Inicialmente, o gerador de vapor (*boiler*) do reator foi preenchido com água até aproximadamente 75 % do seu volume útil máximo, para que fosse possível prover espaço suficiente para formação de vapor. A temperatura foi estabilizada em 175 °C, a pressão em 7,6 bar e o aquecimento foi iniciado após as válvulas de saída serem fechadas. Durante o aquecimento, uma amostra de 100 g de bagaço de uva seco foi adicionada ao reator, que estava com sua válvula de descarga fechada. A quantidade de massa inserida no reator foi determinada através de testes preliminares, priorizando a batelada que propusesse maior desestruturação do bagaço sem queimá-lo. Em seguida, as tampas do reator foram fechadas, e assim que o *boiler*

atingiu a temperatura desejada, o reator foi pressurizado com o vapor saturado. Após o tempo de retenção de 5 min ser atingido, as válvulas de alimentação de vapor do reator foram fechadas e abriu-se a válvula de descarga, que transferiu o material “explodido” para o tanque de descarga. Nessa etapa, ocorreu o fenômeno de explosão a vapor da biomassa, também denominado de expansão instantânea. A Figura 16 ilustra os componentes do reator para o entendimento do processo.

Figura 16 – Esquematização do reator de explosão a vapor e seus componentes



Fonte: Adaptado de Tuzzin (2015).

Após a despressurização, a biomassa tratada foi lavada com água deionizada na temperatura de 80 °C e filtrada a vácuo até que o líquido filtrado ficasse com uma tonalidade mais branda. Foram realizadas cinco filtrações, até que o filtrado permanecesse com uma coloração levemente alaranjada, indicando que grande parte das sujidades provenientes do procedimento de explosão a vapor foram removidas, e após, o bagaço foi congelado na temperatura de -20 °C. Foram realizadas vinte bateladas com a massa total empregada.

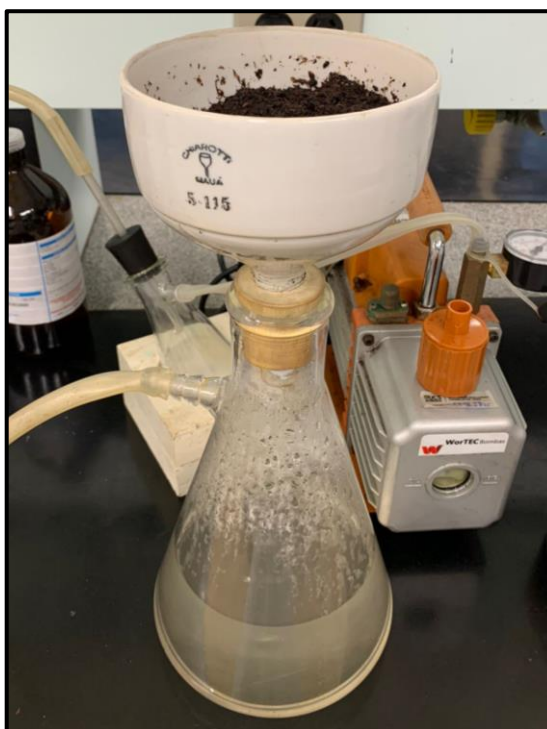
3.2.2 Lavagens com água deionizada para remoção de compostos solúveis

Após as etapas inerentes ao processo de explosão de vapor da biomassa, foram realizados mais dois ciclos de extração dos compostos solúveis presentes no bagaço de uva. Essa etapa é de extrema importância, uma vez que os testes de liberação controlada posteriores são avaliados através da diferença de massa.

Com base na metodologia proposta por Rocha *et al.* (2011), a extração foi realizada em um banho termostático com agitação constante, em temperatura igual a 80 °C, pelo período de 2 h cada ciclo. O solvente utilizado foi água deionizada em uma proporção de 1:40 m/v, onde em cada ciclo utilizou-se 400 g de bagaço de uva e 16 L de solvente. A proporção escolhida e o tempo de cada ciclo foram definidos através de testes preliminares com variação de ambos os parâmetros, onde a sistemática descrita foi a que apresentou melhor resultado. A avaliação foi feita visualmente, escolhendo os parâmetros que finalizaram com a solução mais turva, ou seja, o que melhor solubilizava os compostos indesejados.

Ao término da etapa, toda solução passou pelo processo de filtração à vácuo e foi lavada com água deionizada em temperatura ambiente, até que o filtrado permanecesse incolor, conforme a Figura 17.

Figura 17 – Filtrado límpido após lavagens



Fonte: A Autora (2023).

Em seguida, a biomassa tratada foi seca em uma estufa a 50 °C durante 12 h, e triturada em um moinho de facas para homogeneização do material.

3.3 PREPARAÇÃO DO FERTILIZANTE DE EFICIÊNCIA APRIMORADA

A partir da técnica utilizada por Lira (2014), as misturas de bagaço de uva e ureia foram preparadas em diferentes proporções de ureia (30, 40 e 50 % m/m) e 3 % de agente plastificante (glicerina), para formulação do fertilizante de eficiência aprimorada.

O procedimento foi realizado com três amostras de 40 g, por conta da capacidade do equipamento, cada uma com diferentes concentrações de ureia e bagaço de uva tratado. As quantidades de ureia também foram previamente pulverizadas em um moinho de facas, para melhor incorporação na biomassa, e em seguida, foram transferidas para um béquer de 250 mL com 1,16 g de glicerina, sempre promovendo boa homogeneização manual. A composição das amostras é representada na Tabela 3, onde BU* corresponde a bagaço de uva tratado utilizado na formulação do fertilizante de eficiência aprimorada.

Tabela 3 – Composição das amostras para processamento

Amostra	% de ureia	Massa de ureia	Massa de BU*	Massa de plastificante
1	30	11,65 g	27,19 g	1,16 g
2	40	15,53 g	23,31 g	1,16 g
3	50	19,42 g	19,42 g	1,16 g

Fonte: A Autora (2023).

Após, as amostras preparadas passaram por um processamento mecânico em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque do tipo Haake (Figura 18), em uma temperatura de 180 °C, pelo período de 5 min, e com agitação em 60 rpm até que o ciclo fosse finalizado. Depois do processamento, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente.

Figura 18 – Misturador interno acoplado a um reômetro de torque do tipo Haake



Fonte: A Autora (2023).

Por fim, as amostras foram pulverizadas novamente, para realização do teste de liberação controlada. A Figura 19 apresenta o fertilizante de eficiência aprimorada após pulverização, onde as três amostras apresentaram o mesmo aspecto visual.

Figura 19 – Fertilizante de eficiência aprimorada



Fonte: A Autora (2023).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE UVA

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Para avaliação dos grupos funcionais e estruturas lignocelulósicas existentes nas formulações de cada etapa do projeto até o produto final, foram utilizadas as análises da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), em um espectrofotômetro NICOLET iS10, localizado no Laboratório de Polímeros da UCS (LPOL). Para caracterização das amostras, utilizou-se o espectrofotômetro em uma resolução de 4 cm^{-1} , registrados na região do infravermelho médio, dentro do intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras.

3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de comparar as temperaturas de degradação das amostras oriundas de cada etapa, sendo elas, do bagaço de uva *in natura*, após explosão de vapor e após tratamento por lavagens, com as amostras puras de lignina, hemicelulose e celulose, foram realizadas análises termogravimétricas, avaliadas em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no LPOL. As amostras (~ 10 mg) foram analisadas sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo igual a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em um porta-amostra de platina aquecido entre 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

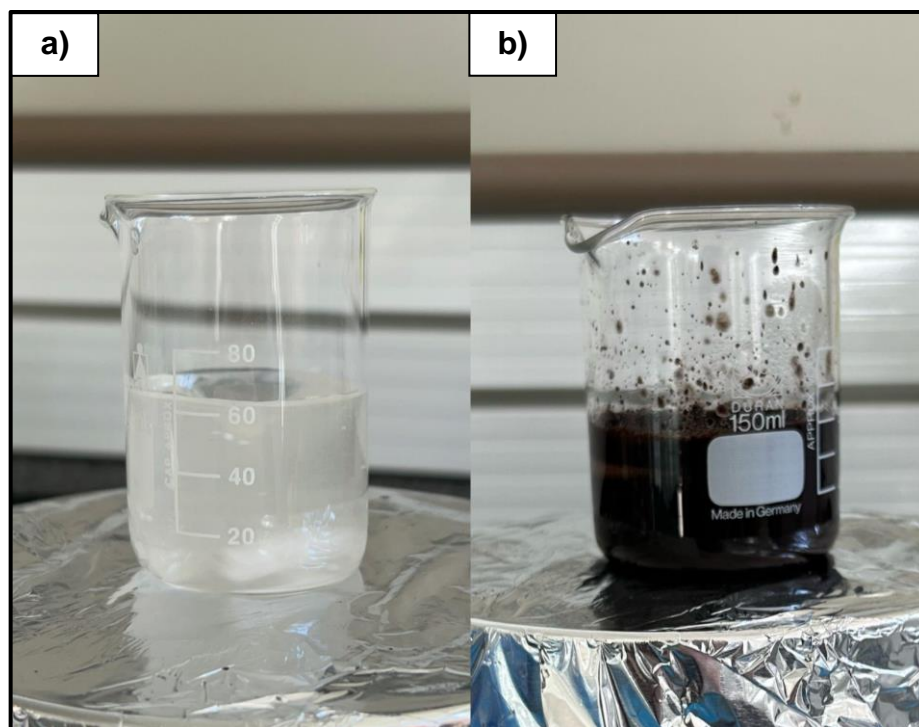
3.5 TESTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

3.5.1 Avaliação da taxa de solubilização da ureia pura em relação aos fertilizantes de eficiência aprimorada

Utilizando o método adaptado de Almeida *et al.* (2009), foram preparadas amostras contendo fertilizante de eficiência aprimorada em diferentes concentrações e também, amostras com aproximadamente 10 g de ureia pura na forma de grânulos, sem revestimento. As amostras foram imersas em 50 mL de água deionizada e agitadas à 60 rpm. O teste realizado com todas as formulações do fertilizante de eficiência aprimorada (30, 40 e 50 % m/m) perdurou por 12 h, e o teste com ureia pura

ocorreu até que toda ureia fosse solubilizada, durando 2 min e 33 s, ambos em temperatura ambiente, conforme apresentado pela Figura 20.

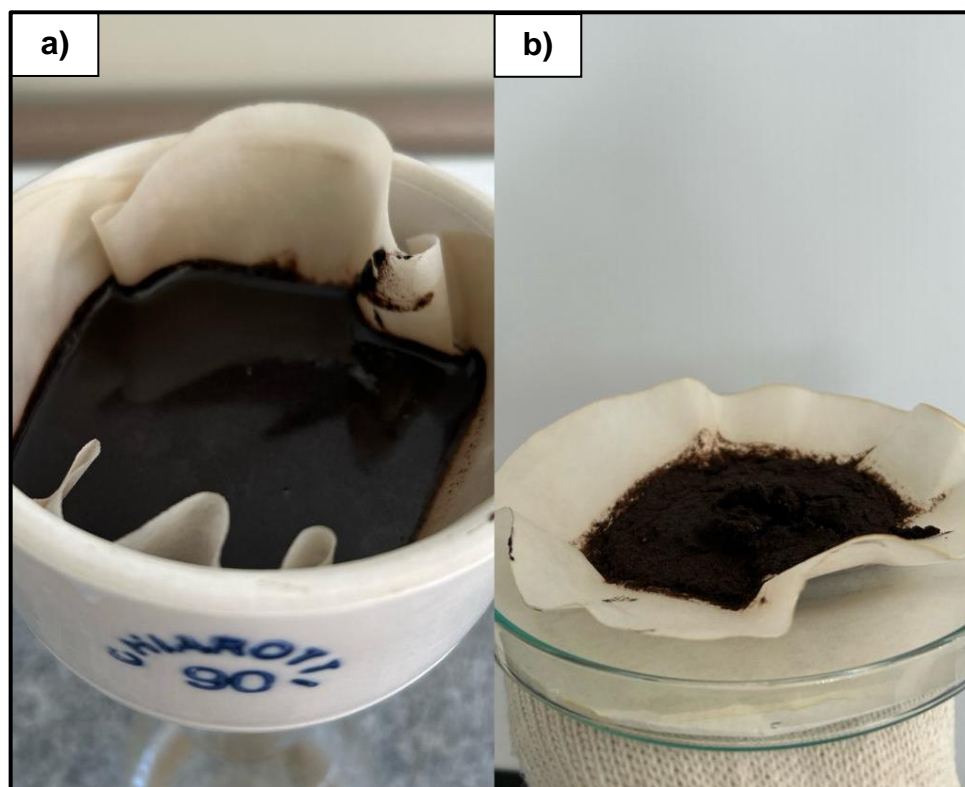
Figura 20 – Testes de solubilização em água: a) ureia pura e b) fertilizante de eficiência aprimorada



Fonte: A Autora (2023).

Segundo metodologia utilizada por Lira (2014), após o período estipulado para cada amostra em solução aquosa, as soluções com os fertilizantes de eficiência aprimorada foram filtradas em papel filtro quantitativo, previamente seco e tarado. O material que ficou retido no papel filtro foi seco em estufa a 100 °C, e posteriormente, pesado em balança analítica, conforme apresentado pela Figura 21. O teor de ureia solubilizada foi determinado através da diferença de massa e o tempo de secagem foi verificado até o momento que a massa contida no papel filtro permaneceu constante. Os testes foram realizados em triplicata.

Figura 21 – Etapas realizadas após o teste de solubilização: a) filtração e b) secagem



Fonte: A Autora (2023).

3.5.2 Avaliação da taxa de solubilização dos fertilizantes de eficiência aprimorada com diferentes concentrações de ureia

Para a avaliação da taxa de solubilização com diferentes concentrações de ureia, o procedimento utilizado foi o mesmo citado na Seção 3.5.1, com as concentrações de 30, 40 e 50 % de ureia contida na formulação do fertilizante de liberação controlada, e também, uma amostra com bagaço de uva tratado isento de ureia utilizado como “controle”, pelo período de 12 h. O teste de cada amostra foi realizado em triplicata.

Após o teste ser realizado, a massa dos compostos solúveis foi determinada através da diferença de massa solubilizada na amostra de controle, representada na Equação 1 por $m_{cs-controle}$. A Equação 1 foi utilizada para determinar a massa de compostos solúveis nas amostras com diferentes concentrações de BU*.

$$m_{\text{compostos solúveis}}(g) = \frac{BU^* (\%) * m_{cs-controle} (g)}{100 \%} \quad (1)$$

Para determinar a massa de ureia solubilizada em cada amostra, a diferença entre a massa inicial e final de amostra foi calculada, obtendo-se a massa da solubilização total. Para determinar a massa de ureia que foi solubilizada, a massa dos compostos solúveis foi subtraída daquele resultado, conforme demonstrado pela Equação 2.

$$m_{ureia\ consumida}(g) = m_{f\ amostra} - m_{i\ amostra} - m_{compostos\ solúveis}(g) \quad (2)$$

E por fim, para obter o percentual de ureia solubilizada no teste de liberação, os valores de massa de ureia utilizados em cada amostra, conforme apresentado na Tabela 3, foram utilizados na Equação 3.

$$\% ureia\ consumida = \frac{m_{ureia\ consumida}(g) * 100 \%}{m_{ureia\ inicial\ na\ amostra}(g)} \quad (3)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

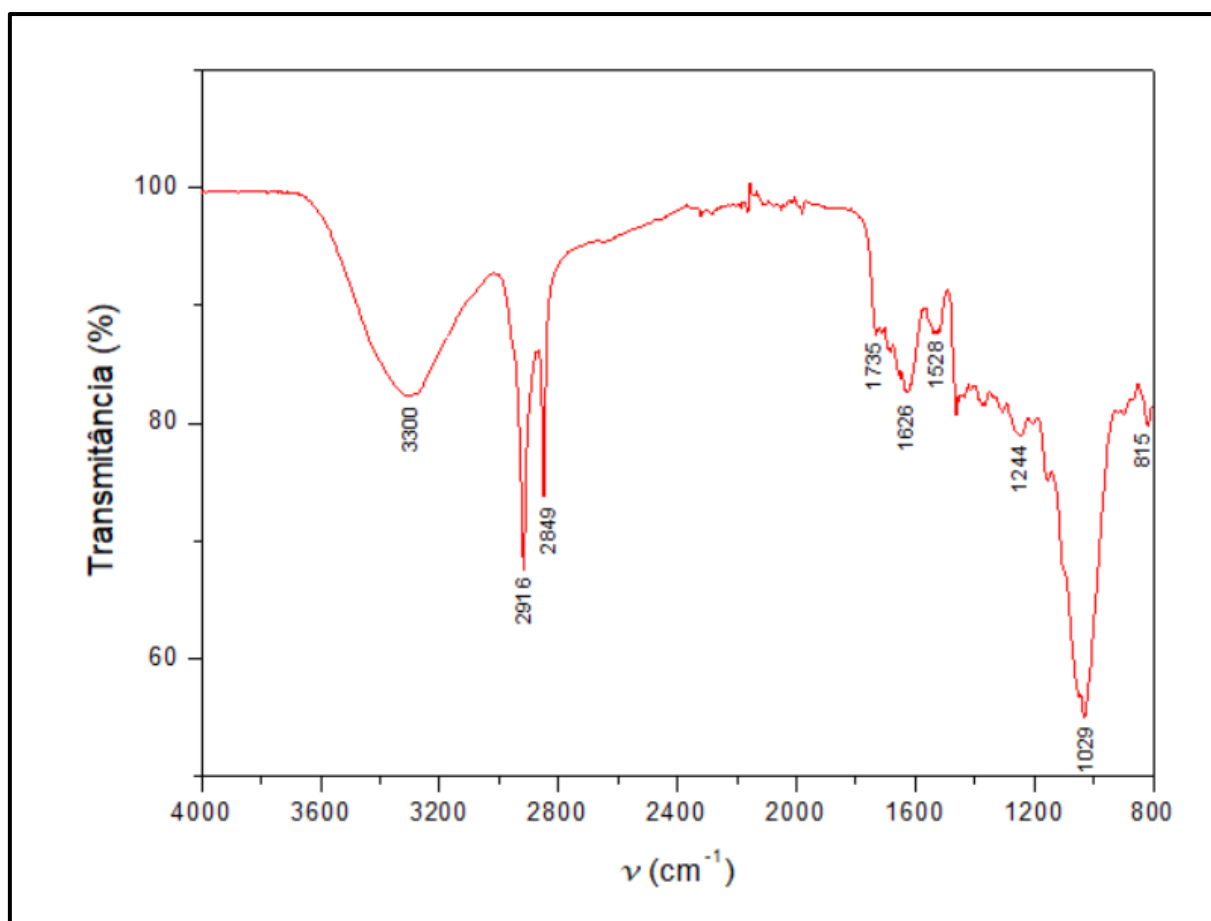
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO FERTILIZANTE DE EFICIÊNCIA APRIMORADA A PARTIR DO BAGAÇO DE UVA

4.1.1 Caracterização do bagaço de uva *in natura*

O bagaço de uva *in natura* é a matéria-prima de partida para o desenvolvimento do fertilizante de eficiência aprimorada deste trabalho. Segundo Antunes (2011), sua composição possui majoritariamente os elementos carbono e oxigênio, o que indica possível presença de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura.

As principais bandas observadas no espectro FT-IR do bagaço de uva *in natura* estão apresentadas na Figura 22, e suas indicações são descritas na Tabela 4.

Figura 22 – Espectro de FT-IR do bagaço de uva *in natura*



Fonte: A Autora (2023).

Tabela 4 – Principais bandas no espectro de FT-IR do bagaço de uva *in natura*

Nº de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	Referências
3300	Deformação axial da ligação O-H associado ou N-H de aminas e amidas	Silverstein e Webster (2000)
2916	Deformação axial assimétrica da ligação C-H de grupos CH ₃ e CH ₂	Silverstein e Webster (2000)
2849	Deformação axial simétrica da ligação C-H de grupos CH ₃ e CH ₂	Solomons e Fryhle (2009)
1735	Deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos e ésteres presentes na celulose e hemicelulose	Alidadi <i>et al.</i> (2018) e M'Hamdi <i>et al.</i> (2016)
1626 - 1528	Deformação axial da ligação C=C em anéis aromáticos da lignina	M'Hamdi <i>et al.</i> (2016) e Yang <i>et al.</i> (2007)
1244	Deformação axial da ligação C-O pertencente aos grupos metóxi da lignina	Gordobil <i>et al.</i> (2016), Kline <i>et al.</i> (2010) e M'Hamdi <i>et al.</i> (2016)
1029	Deformação axial assimétrica das ligações C-O da celulose	Losev <i>et al.</i> (2018), M'Hamdi <i>et al.</i> (2016) e Yang <i>et al.</i> (2007)
815	Deformação angular fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos	Solomons e Fryhle (2009)

Fonte: A Autora (2023).

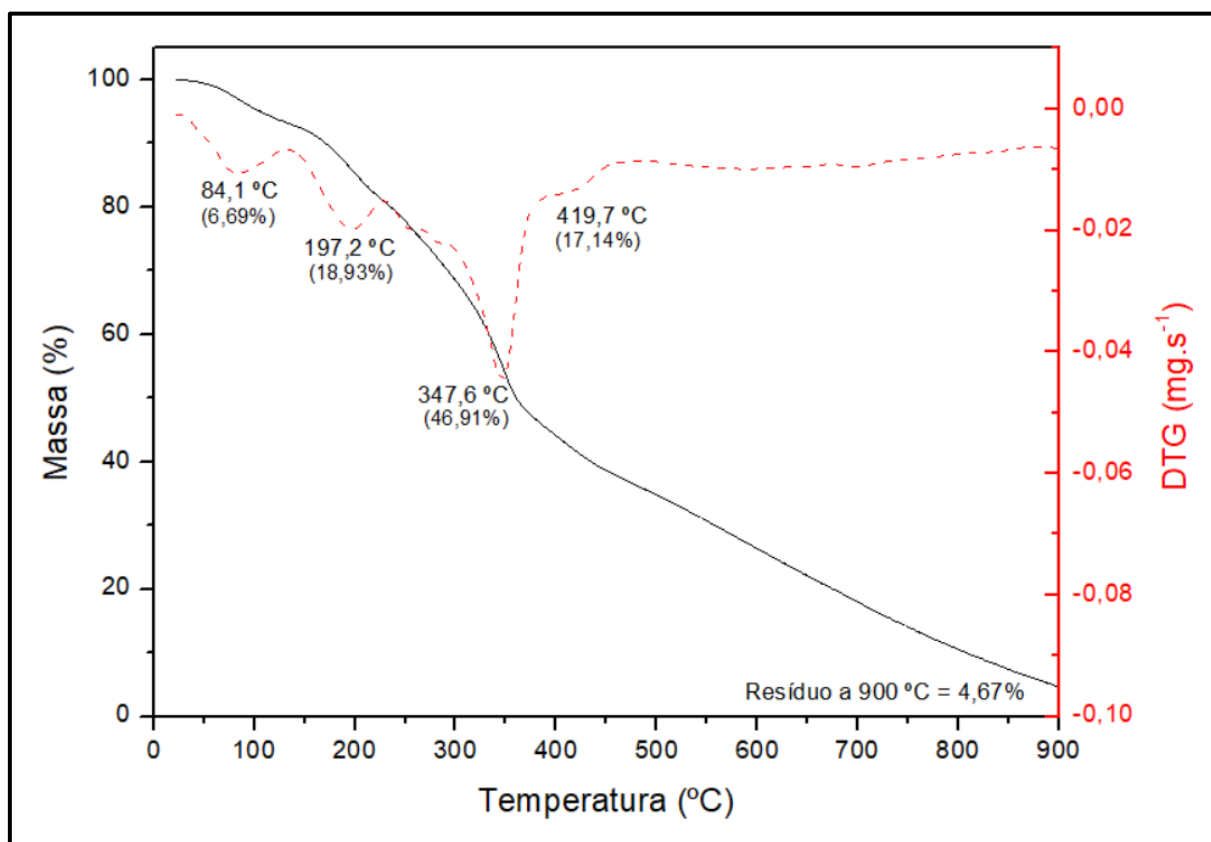
O espectro no infravermelho indicou a presença de diversos grupos funcionais oxigenados que já eram esperados devido a composição da matéria-prima *in natura*. Em outros trabalhos foram observados espectros semelhantes ao do bagaço de uva, tais como engaço de uva (PROZIL, 2013), bagaço de maçã (BONETTO, 2016), bagaço de cana-de-açúcar (RODRIGUES, 2012) e bagaço de malte (VALÉRIO FILHO, 2020).

Inicialmente, é possível observar em 3300 cm⁻¹ uma banda correspondente à deformação axial da ligação O-H, referente à umidade residual na biomassa e/ou às ligações N-H de aminas e amidas. A presença de polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, é induzida através da banda 1735 cm⁻¹, que é atribuída ao alongamento em ésteres dos grupos C=O. O intervalo entre 1626 – 1528 cm⁻¹ representa o alongamento de ligações C=C, podendo ser atribuído aos compostos aromáticos, presentes na lignina, uma vez que a banda subsequente em 1244 cm⁻¹ corresponde à outras estruturas também presentes na lignina, sendo relacionada com os grupos

metóxi. E por fim, a banda em 1029 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O, possivelmente da celulose. Dessa forma, é evidente a presença de grupos funcionais característicos dos constituintes macromoleculares (celulose, hemicelulose e lignina) do bagaço de uva.

A curva termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) do bagaço de uma *in natura* encontram-se na Figura 23.

Figura 23 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) do bagaço de uva *in natura*



Fonte: A Autora (2023).

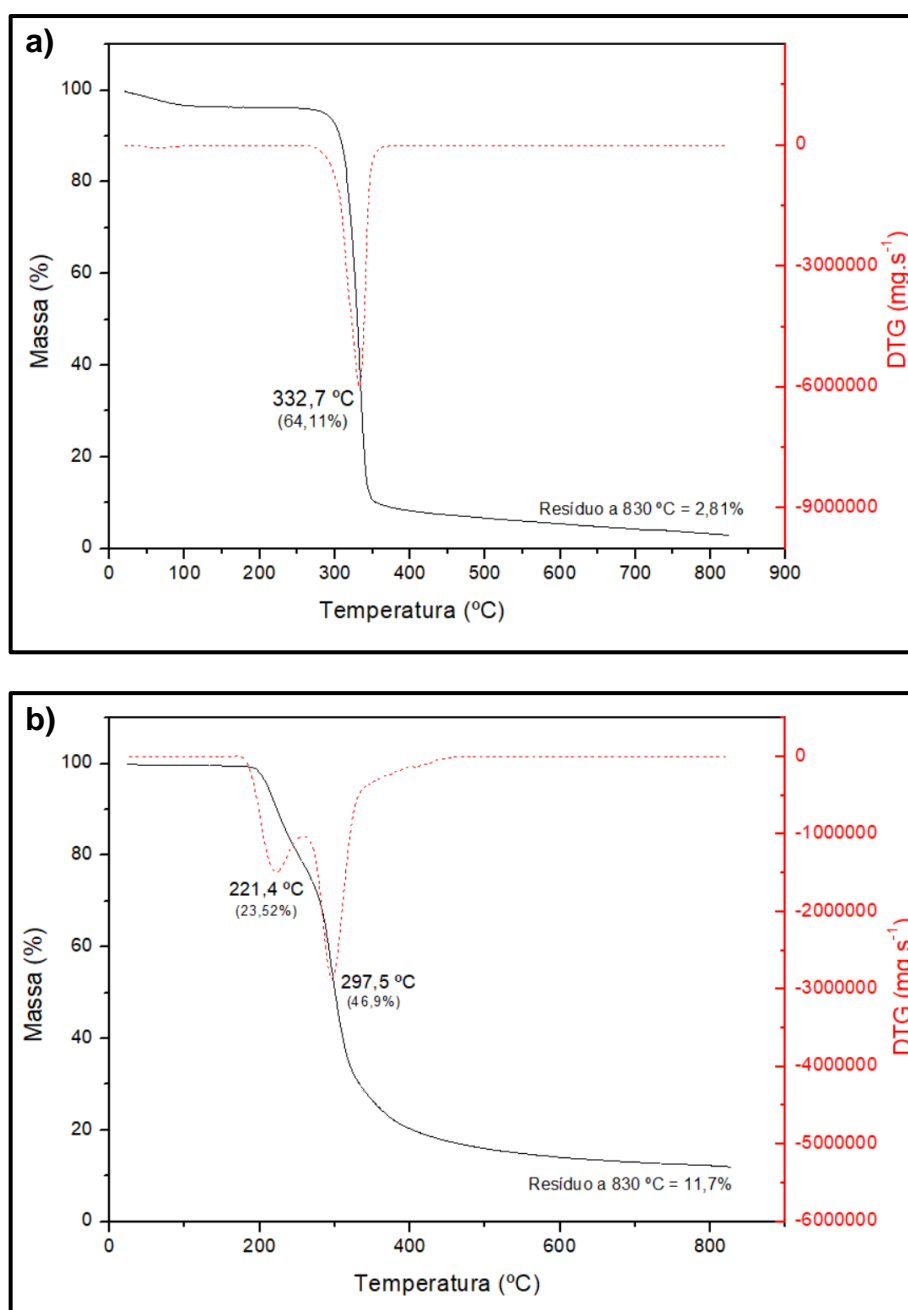
Através da avaliação da DTG foi possível verificar três pontos nítidos de perda de massa. O primeiro pico de degradação ocorreu em aproximadamente 84 °C , e está relacionado à perda de água residual que não foi removida por completo na etapa de secagem após o bagaço *in natura* ser coletado (CEMIN, 2019).

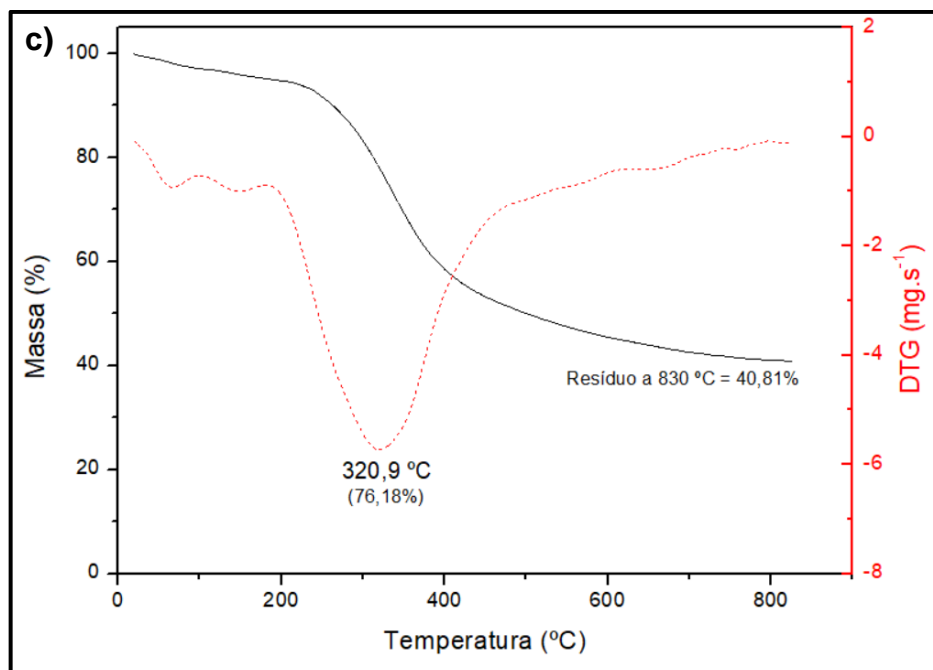
Segundo Matos *et al.* (2000), biomassas vegetais possuem uma fase distinta entre $150 - 400\text{ °C}$, onde ocorre a perda de massa consequente da decomposição de carboidratos, como hemicelulose e celulose. No segundo pico de degradação, que ocorreu na faixa de $165 - 230\text{ °C}$, a perda de massa correspondeu a $18,93\%$ e é característica da degradação térmica da hemicelulose.

Na faixa de 292 – 397 °C ocorre o terceiro pico de degradação que representa a maior perda de massa, sendo ela ~ 46,91 %, correspondente à decomposição de outro carboidrato, a celulose. A perda de massa referente à lignina é muito sutil, não sendo observada com clareza nesta análise, mas podendo ser atribuída a leve ondulação entre 400 – 480 °C, mesmo que sua degradação ocorra em uma faixa mais abrangente (MATOS *et al.*, 2000). O resíduo inorgânico, a 900 °C, foi de 4,67 %.

Foram realizadas análises termogravimétricas das estruturas puras, conforme apresentado pela Figura 24, para aferição com a análise do bagaço *in natura*.

Figura 24 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) da: a) celulose b) hemicelulose e c) lignina





Fonte: A Autora (2023).

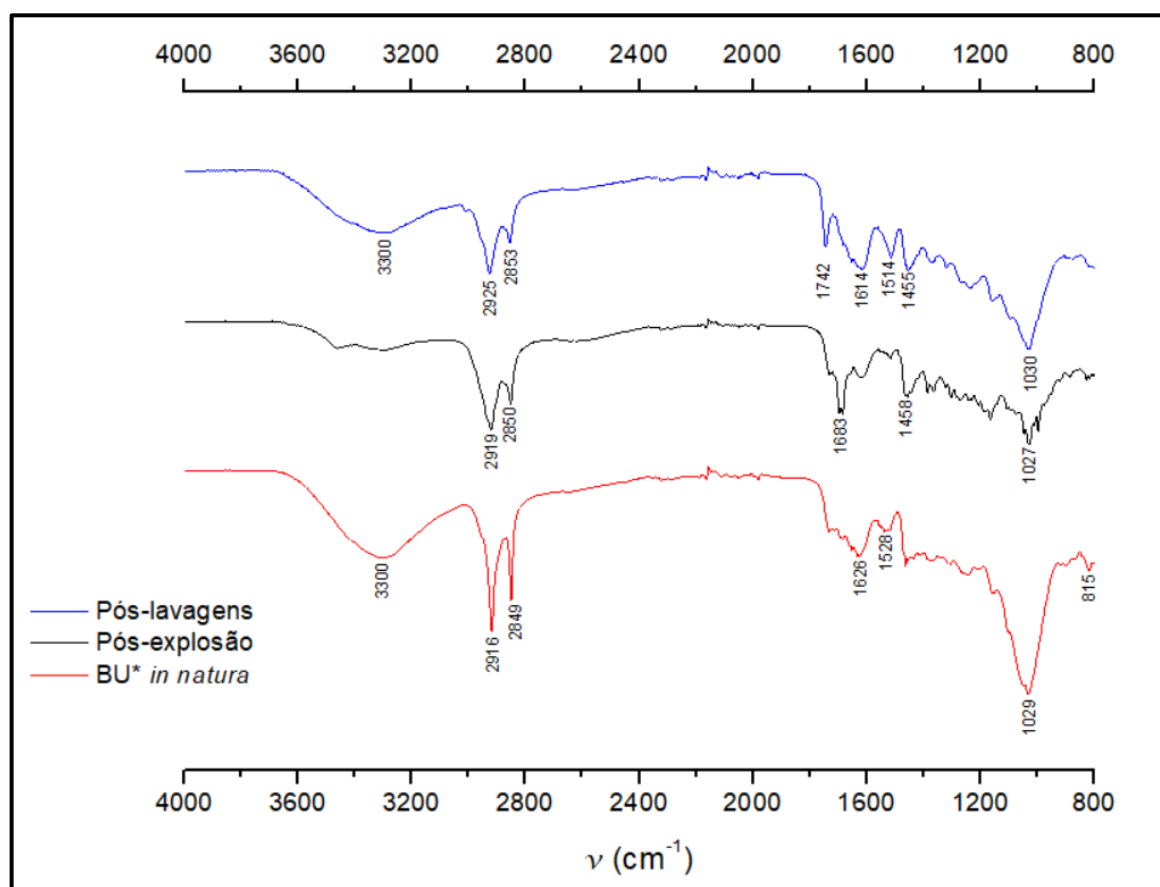
As curvas corroboram com as estruturas encontradas na análise do bagaço *in natura*, uma vez que o pico entre as temperaturas 260 – 365 °C corresponde à degradação da celulose, o pico entre 165 – 338 °C corresponde à degradação da hemicelulose, e a ondulação entre 206 – 478 °C representa a degradação da lignina (MATOS *et al.*, 2000). A análise termogravimétrica reforça a análise elementar de Antunes (2011) apresentada no referencial teórico e o resultado obtido no espectro FT-IR sobre a composição lignocelulósica do bagaço de uva.

4.1.2 Avaliação do tratamento por explosão de vapor e lavagens com água

Como maneira alternativa aos tratamentos mais agressivos à biomassa vegetal, o tratamento por explosão de vapor e os ciclos de lavagens foram as formas encontradas para romper a estrutura inicial, e posteriormente, remover os compostos solúveis presentes. Sem os tratamentos realizados, a remoção dos compostos solúveis seria dificultada, visto que o aspecto rígido e compacto do bagaço de uva *in natura* após secagem e as sementes presentes formam uma espécie de barreira para a entrada da água, impedindo a transferência de massa e a solubilização.

As principais bandas observadas no espectro de FT-IR do bagaço de uva *in natura*, bagaço pós-tratamento por explosão de vapor e pós-lavagens são sobrepostas na Figura 25 para efeito comparativo.

Figura 25 – Espectro de FT-IR do bagaço de uva *in natura*, pós-tratamento por explosão de vapor e pós-lavagens

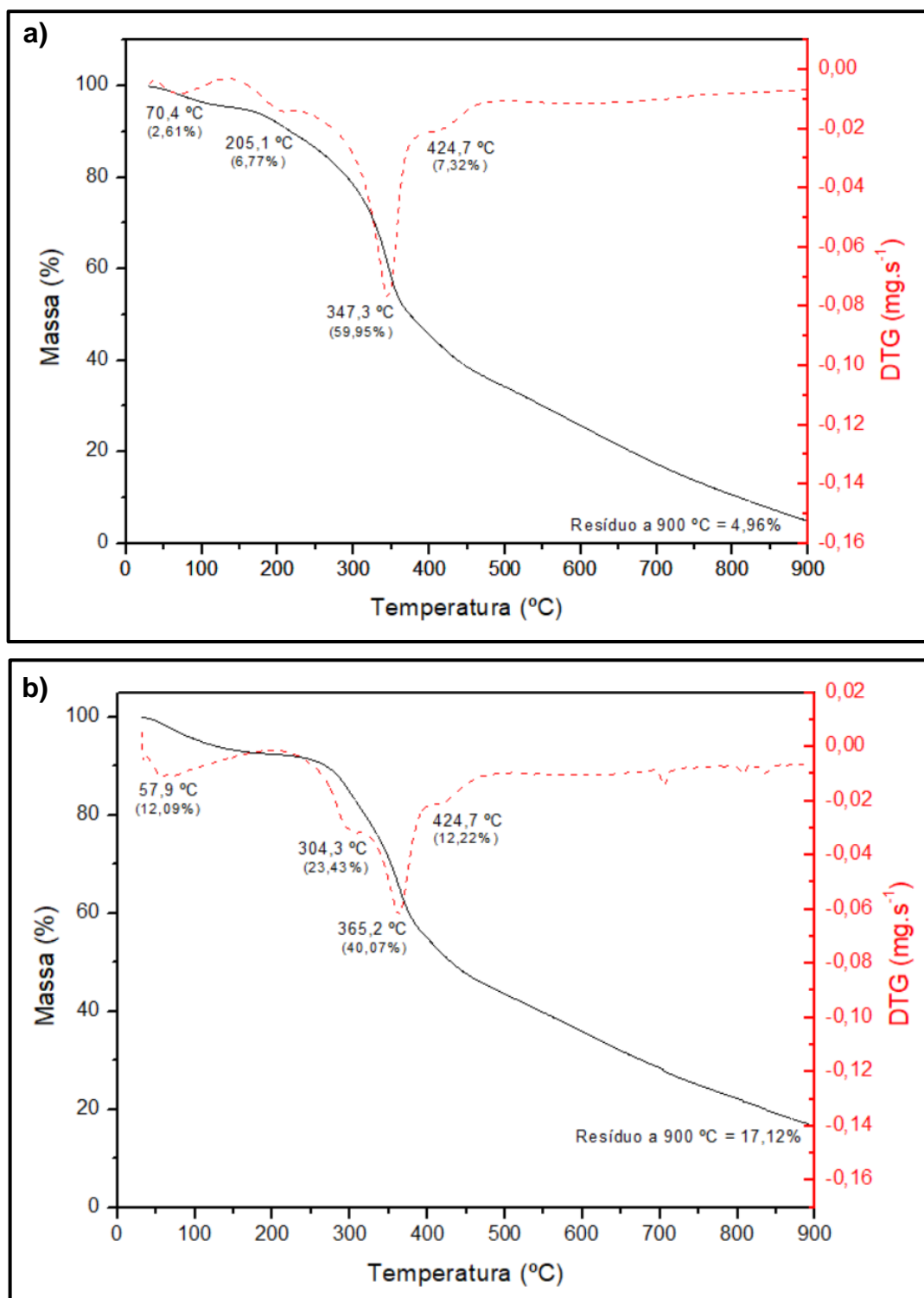


Fonte: A Autora (2023).

Comparando as três curvas características de cada etapa, é perceptível que o objetivo de remover compostos solúveis que pudessem atrapalhar nas etapas seguintes foi alcançado. Inicialmente é possível observar que em 3300 cm^{-1} , a estrutura O-H, correspondente à umidade e/ou às ligações N-H de amins e amidas, estão presentes no bagaço *in natura* e na biomassa pós-lavagem com maior intensidade, mas no processo de explosão de vapor a banda aparece sutilmente. No intervalo de $2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, as bandas possuem redução na intensidade quando passam pelos tratamentos, sendo possível atribuir este comportamento à remoção dos extrativos. E entre as bandas $1742 - 1626 \text{ cm}^{-1}$, ocorre a remoção de compostos com estruturas C=O que estão presentes na estrutura da celulose e hemicelulose, bem como, a redução da intensidade na banda 1030 cm^{-1} , representando a redução das ligações C-O da celulose.

A curva termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) do bagaço tratado por explosão de vapor e após lavagens encontram-se na Figura 26.

Figura 26 – Curvas de TGA (–) e DTG (–) do bagaço de uva: a) tratado por explosão de vapor e b) após lavagens e secagem



Fonte: A Autora (2023).

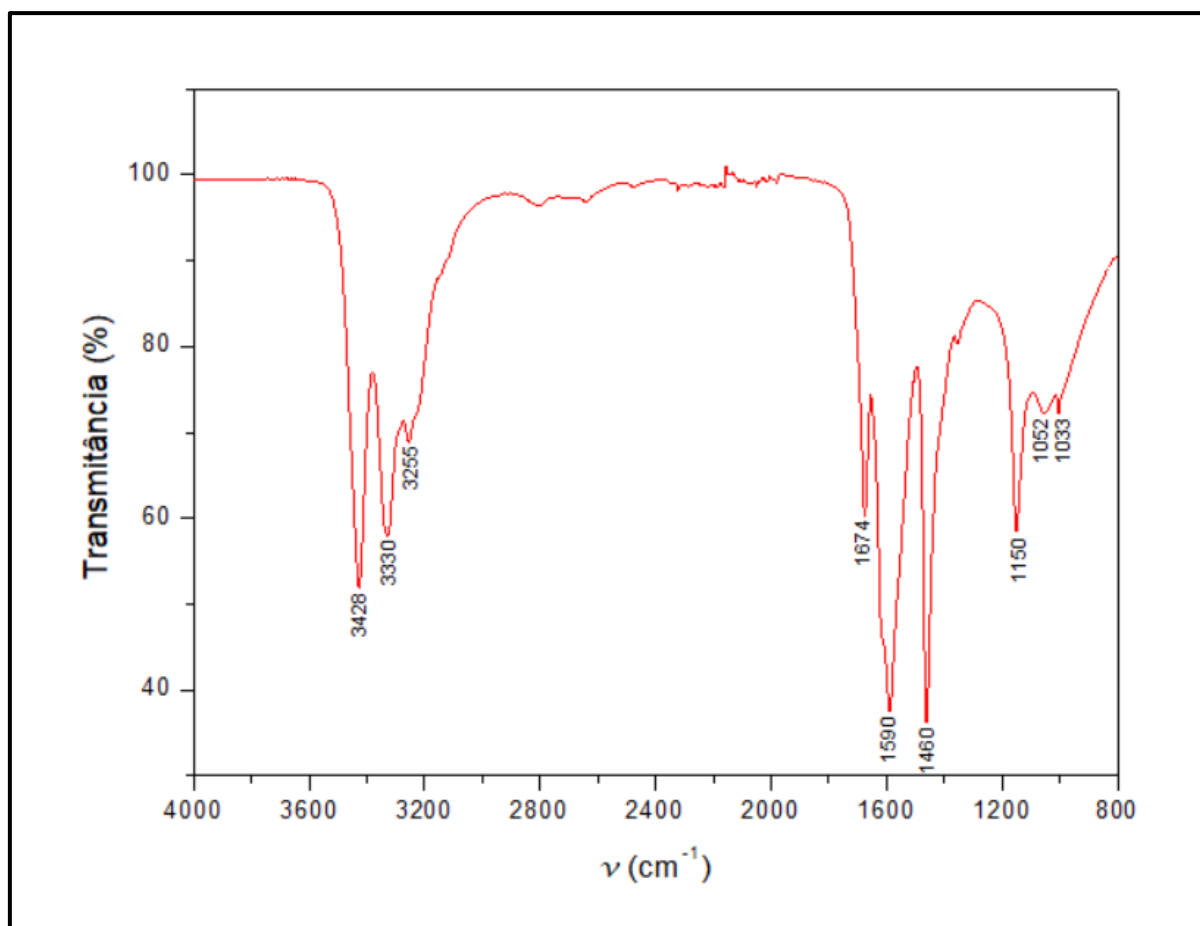
É possível afirmar que em ambas as curvas, o primeiro pico de degradação se mantém relacionado com a perda de umidade. A degradação no segundo pico da DTG em (a), entre 156 – 225 °C, demonstra a redução de hemicelulose presente no bagaço após a explosão de vapor, quando comparado à Figura 23, referente à DTG do bagaço *in natura*. Nesta mesma curva, o pico entre 275 – 391 °C demonstra uma perda de massa de celulose ainda maior do que a obtida no bagaço de uva *in natura*, devido a eficiência do tratamento aplicado que intencionou a desestruturação da biomassa. Através da DTG apresentada em (b), é possível verificar uma maior degradação da hemicelulose e uma redução no pico correspondente à celulose, o que demonstra que as lavagens com água realizaram a remoção de compostos solúveis presentes nestas estruturas. Em ambas as curvas, a ondulação sutil referente à lignina permanece sem alteração acima de 400 °C.

Assim, é possível confirmar que a biomassa obtida após as etapas de processamento ainda possui frações de macromoléculas lignocelulósicas, porém com os constituintes desestruturados para que seja possível a impregnação de compostos futuros. Tratamentos realizados através da auto-hidrólise, como a explosão de vapor, permitem que as fibras celulósicas da biomassa sejam mais acessíveis as etapas seguintes, devido a alteração limpa provocada na estrutura (LIRA, 2014). As lavagens realizaram a remoção de compostos solúveis do bagaço de uva tratado, reduzindo interferências nos testes de liberação controlada.

4.1.3 Avaliação da formação do fertilizante de eficiência aprimorada com ureia

Conforme descrito na Seção 3.4, o fertilizante de eficiência aprimorada foi constituído por diferentes concentrações de bagaço de uva tratado e ureia, juntamente com agente plastificante. As principais bandas observadas no espectro de FT-IR da ureia pura estão apresentadas na Figura 27, e suas indicações são descritas na Tabela 5.

Figura 27 – Espectro de FT-IR da ureia pura



Fonte: A Autora (2023).

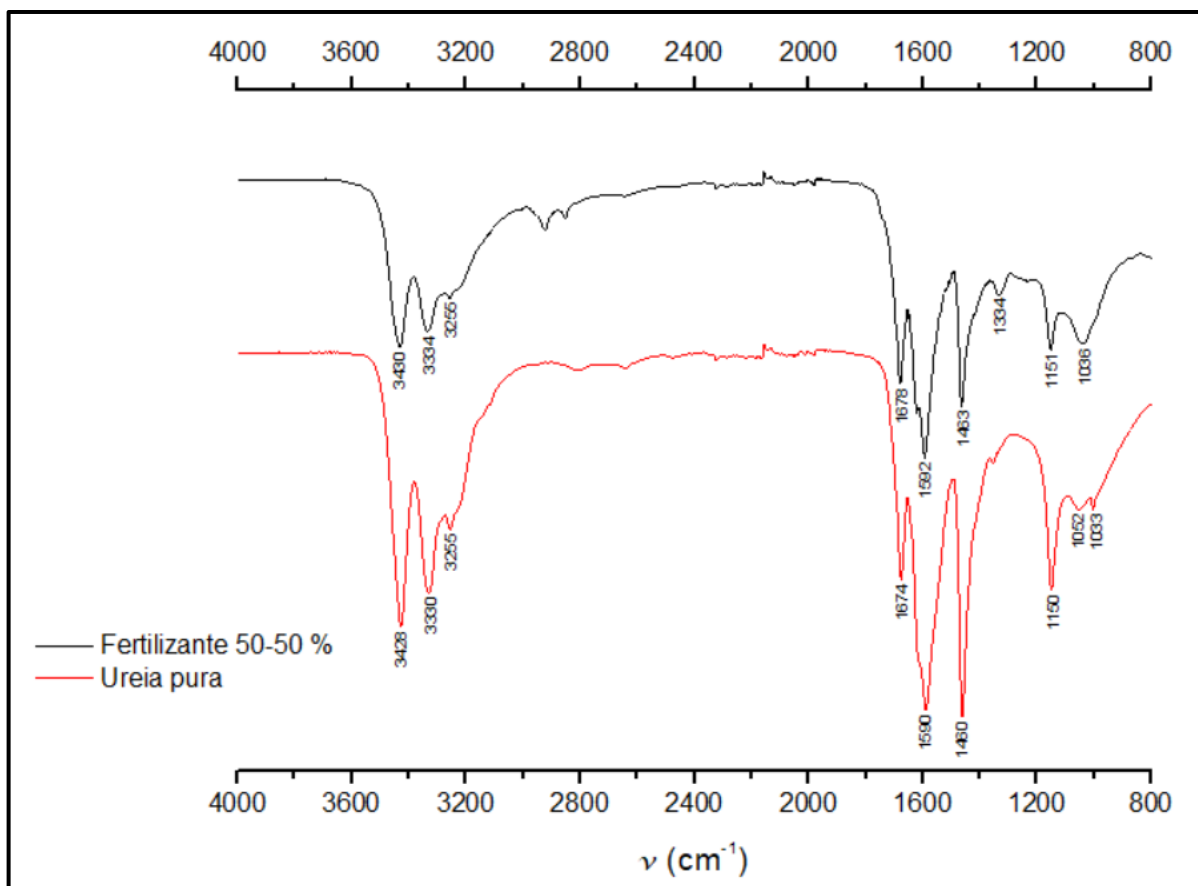
Tabela 5 – Principais bandas no espectro de FT-IR da ureia pura

Nº de onda (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições	Referências
3428	Deformação axial de ligações N-H	Silverstein e Webster (2000)
3330	Deformação axial da ligação O-H	Silverstein e Webster (2000)
3255	associado	
1674	Deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos	Valásková (2007)
1590	Deformação angular simétrica no plano de N-H ou NH ₂	Fischer; Mcdowell (1960)
1460	Encurtamento da ligação C-N	Fischer; Mcdowell (1960)
1150	Deformação axial simétrica de N-H	
1052	Deformação angular de N-H	Valásková (2007)
1033		

Fonte: A Autora (2023).

Com os grupos funcionais da ureia pura mapeados, se torna possível avaliar a constituição do fertilizante produzido. A Figura 28 apresenta o espectro de FT-IR da ureia pura e do fertilizante de eficiência aprimorada com composição 50 – 50 %.

Figura 28 – Espectro de FT-IR da ureia pura e do fertilizante 50 – 50 % (Amostra 3)



Fonte: A Autora (2023).

Com os espectros dos componentes sobrepostos, fica evidente a impregnação da ureia na fibra do bagaço de uva tratado, sendo diferenciados basicamente pela amplitude de algumas bandas, principalmente naquelas correspondentes às ligações de nitrogênio. O bagaço tratado age como uma barreira que é responsável por retardar a liberação devido a impregnação da ureia em suas fibras.

4.2 AVALIAÇÃO DOS TESTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Através da metodologia descrita na Seção 3.5, os dados do consumo de ureia nos testes de liberação em solução aquosa foram calculados, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados dos teores de ureia solubilizada após os testes

Amostra	% de ureia	Tempo (h)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Composto solúveis (g)	Ureia solubilizada (g)	% de solubilização da ureia
Controle	-	12,000	10,000	9,919	0,090	-	-
1	30	12,000	10,005	8,589	0,063	1,353	46,438
2	40	12,000	10,005	7,825	0,054	2,125	54,737
3	50	12,000	10,004	8,272	0,045	1,686	34,730
Ureia	100	0,026	10,000	-	-	10,000	100

Fonte: A Autora (2023).

Com base nos resultados obtidos, três aspectos importantes são apontados. A solubilização do bagaço *in natura*, a notável comparação da solubilização da ureia em relação as amostras de ureia com revestimento e as diferentes taxas de solubilização entre as amostras com diferentes concentrações de ureia. Estes aspectos serão discutidos nos tópicos a seguir.

4.2.1 Avaliação da taxa de solubilização dos compostos solúveis presentes no bagaço de uva tratado (amostra controle)

O teste com a amostra de controle foi realizado apenas com o bagaço de uva tratado, sem impregnação da ureia, para que as possíveis interferências dos compostos solúveis ainda presentes no bagaço de uva tratado fossem quantificadas e desconsideradas nos percentuais de solubilização. A amostra de controle também demonstrou que as etapas de explosão de vapor e lavagens, com as filtrações intermediárias, foram satisfatórias, uma vez que a massa referente aos compostos solúveis foi baixa, correspondendo a 0,9 % da massa total de bagaço de uva tratado.

4.2.2 Avaliação da taxa de solubilização da ureia pura em relação aos fertilizantes de eficiência aprimorada

Através dos dados percorridos na Tabela 6 sobre a comparação entre a solubilização da ureia sem revestimento e a solubilização dos fertilizantes de eficiência aprimorada com diferentes concentrações de ureia, é notório o efeito positivo da biomassa como revestimento. No teste realizado, 10 g de ureia pura foram imersos

em 50 mL de água deionizada e necessitaram de 2 min e 33 s para total solubilização. Já no teste com os demais fertilizantes revestidos, tendo 12 h de exposição, o consumo máximo de ureia foi de 54,737 % da massa total. A massa de ureia residual, que não foi solubilizada, foi considerada ainda impregnada no bagaço de uva tratado. Segundo os resultados obtidos por Lira (2014), com o aumento do tempo de exposição o fertilizante de eficiência aprimorada chegará a uma solubilização de 100 % da ureia impregnada. Assim, o fertilizante formulado neste projeto exerceu controle sobre a liberação dos nutrientes do fertilizante convencional em meio aquoso.

O processo de liberação controlada dos nutrientes ocorre através do mecanismo de difusão em um revestimento polimérico no qual o fertilizante convencional se incorpora. Quando o fertilizante de liberação controlada entra em contato a umidade, a mesma penetra rompendo a camada protetiva da biomassa, ocasionando a dissolução dos nutrientes, que posteriormente, passam pelas paredes do revestimento até o meio em que estão imersos (HAIFA, 2022).

Corroborando com o resultado obtido, Silva *et al.* (2018) apresentam o mesmo cenário quando utilizam ureia revestida com poliuretano. O revestimento promove a difusão controlada dos compostos presentes na ureia, variando de acordo com a espessura aplicada. A ureia pura solubiliza em aproximadamente 20 min, e a mesma quantidade de ureia recoberta pelo máximo teor do polímero solubiliza por completo apenas a partir de 40 dias.

No estudo realizado por Baia (2019), obteve-se a mesma linearidade de resultados, onde a ureia sem nenhuma barreira de recobrimento foi dissolvida no meio aquoso em poucos minutos, e os fertilizantes contendo biocarbonizados de palha como matriz de liberação controlada tiveram a solubilidade perdurando por mais tempo.

4.2.3 Avaliação da taxa de solubilização dos fertilizantes de eficiência aprimorada com diferentes concentrações de ureia

Os fertilizantes de eficiência aprimorada contendo diferentes concentrações de ureia também foram avaliados, conforme apresentado na Tabela 6. Através das conclusões de Lira (2014), Silva *et al.* (2018) e Baia (2019), a liberação da ureia está diretamente relacionada com a estrutura da fibra que a recobre, bem como a

impregnação com a matriz. Os fertilizantes com proporções de 30 e 40 % de ureia liberaram percentuais distintos, onde em 12 h de exposição, a solubilização foi de 46,438 e 54,737 %, respectivamente. Para a amostra com a maior proporção de ureia (Amostra 3 – 50/50 %), o teor de solubilização obtido foi menor, igual a 34,730 %.

O desempenho que era esperado nos testes de liberação controlada em meio aquoso era de proporcionalidade em relação a solubilidade e a concentração de ureia em cada amostra. As amostras com menor concentração de ureia possuem maior concentração de bagaço de uva tratado para revestir o fertilizante convencional que foi impregnado na estrutura, dificultando a transferência de massa de ureia para o meio aquoso. Já as amostras com proporção 50 – 50 %, possuem o revestimento um pouco mais saturado de ureia, tendo uma menor disponibilidade de bagaço para dificultar a liberação imediata. Entretanto, estes não foram os resultados alcançados no presente trabalho.

Buscando compreender o porquê de não ocorrer uma linearidade entre os percentuais obtidos em cada amostra, alguns aspectos foram levados em consideração para explicar o cenário. Os resultados obtidos convergem com os alcançados por Lira (2014), quando o percentual de solubilização da ureia é relacionado com a forma que a solubilização da glicerina ocorre no meio, não apenas pelo comportamento do seu revestimento. No estudo da autora, a taxa de solubilização da glicerina é mais elevada na amostra contendo 40 % de ureia. Esta pode estabelecer uma possível causa para dissolução mais elevada de ureia na Amostra 2 do presente trabalho do que nas demais, visto que a glicerina foi adicionada com mesma massa em todas as amostras, com diferentes concentrações de ureia.

Outro aspecto possível causador do efeito na solubilidade das amostras, é o curto período de exposição. Segundo Silva *et al.* (2018), é comum que alguns biopolímeros de revestimento, mesmo que sejam utilizados com diferentes concentrações, apresentem diferentes comportamentos de liberação controlada apenas a partir de longos períodos de tempo. Dessa forma, o desempenho nas primeiras horas de exposição pode ser semelhante, mas não definitivo.

Também é possível atribuir o desempenho obtido através da fração mássica de bagaço de uva tratado que foi utilizada em cada amostra. A porção que foi para o processamento mecânico onde ocorreu a impregnação da ureia pode ter contido alguma interferência dos processos de tratamento, ou até mesmo, ser composta por diferentes partes do bagaço de uva, com maior quantidade de sementes, por exemplo.

Não foi possível identificar a presença das diferentes estruturas no momento do manejo, pois a biomassa foi triturada após o processo de lavagem e secagem para facilitar a utilização do misturador.

Vale ressaltar que devido à falta de padronização internacional para a realização dos ensaios de liberação controlada, a busca por trabalhos que reproduzam condições idênticas ou bastante assemelhadas de teste é dificultada, não sendo possível realizar comparações de desempenho para diferentes materiais com parâmetros iguais.

Apesar do perfil obtido não ser o padrão, foi possível produzir um fertilizante de eficiência aprimorada utilizando bagaço de uva como matriz. Testes *in solo* são de extremo interesse para verificar um novo perfil de liberação, juntamente com a absorção dos cultivos.

Zhao *et al.* (2013) descreveram que fertilizantes nitrogenados de liberação controlada promovem absorção constante em todo o ciclo de cultivo do milho, e retardam o envelhecimento das folhas no fim do ciclo, quando comparados com a ureia convencional. Hu *et al.* (2013) confirmaram sobre a maior quantidade de nitrato disponível no solo após o florescimento do milho nas parcelas que foram adubadas com fertilizante de eficiência aprimorada, o que resultou em um maior aproveitamento do nitrogênio aplicado e maior produtividade de grãos de milho. Yang *et al.* (2013) sugeriram uma redução de até 1/3 da dose de nitrogênio quando se utiliza ureia revestida em cultivos de trigo, devido aos efeitos positivos na produtividade e no reaproveitamento do N-fertilizante.

5 CONCLUSÃO

O meio agrícola produz uma quantidade considerável de resíduos orgânicos, que são fontes renováveis de fibras, possuindo grande potencial para biotransformação. Atualmente, estes resíduos são utilizados comumente para ração ou adubagem simples, que ocasiona saturação de matéria orgânica no solo. Contudo, essas biomassas podem ser convertidas em suprimentos nutricionais para o próprio solo ou novas tecnologias para controle de liberação de nutrientes, como apresentado neste trabalho.

No que se refere a atuação do bagaço de uva tratado como revestimento para liberação controlada do fertilizante convencional ureia, o retardo na solubilização de nutrientes foi comprovado através dos testes de liberação em solução aquosa. Nos testes contendo ureia pura, foi possível verificar a solubilização quase imediata, deixando o meio com altas concentrações de nitrogênio. Entretanto, sugere-se ainda a realização de testes no solo para avaliação da real aplicabilidade do fertilizante com revestimento em cultivos.

A realização de tratamentos utilizando água ao bagaço de uva, sem a necessidade da utilização de outros reagentes, como ácidos e bases fortes, evitou que substâncias com maior teor de toxicidade fossem atreladas ao material, prevenindo contaminação ambiental, uma vez que o fertilizante irá entrar em contato com o solo para seu manuseio.

Os resultados esperados pretendiam obter um comportamento linear entre a concentração de ureia presente na biomassa e a sua solubilização. Entretanto, não foi o desempenho obtido, sendo possível atribuir esse resultado à fração mássica de bagaço de uva tratado que foi utilizada em cada amostra, visto que as amostras podiam conter diferentes estruturas do bagaço de uva inicial, como maior quantidade de sementes, engaço ou casca.

Com a finalidade de reduzir outras possíveis interferências, as lavagens após o processo de explosão de vapor foram insistentes até que o filtrado permanecesse o mais clarificado possível, e ainda assim, foram seguidas por demais lavagens a quente por um período de extração maior. Para extensões deste trabalho, sugere-se alternativas para melhorar o resultado obtido, como uma melhor segmentação do engaço e sementes presentes no bagaço de uva *in natura*, o aumento do número de passagens pelo tratamento de explosão de vapor, a disponibilidade de um período

maior para as lavagens da biomassa com uma temperatura maior e a utilização de vácuo para a filtração dos testes de liberação controlada.

Tendo em vista perspectivas futuras com o trabalho realizado, o cálculo da taxa de aplicação recomendada deste fertilizante, para verificar a redução que ocorre em relação a aplicação dos fertilizantes convencionais no solo, pode ser uma provável continuação.

Por fim, mesmo não extraindo um biopolímero puro da matéria-prima inicial e com a falta de padronização para realização dos ensaios de liberação controlada, o objetivo geral proposto neste trabalho foi consolidado, onde o bagaço de uva mostrou-se uma alternativa promissora como revestimento para fertilizantes convencionais, retardando a solubilização da ureia em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

AKELAH, A. Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. **Materials Science and Engineering C**, Emirados Árabes, v. 4, p. 83-98, 1996.

ALBERTSSON, A.; EDLUND, U.; VARMA, I. K. Synthesis, Chemistry and Properties of Hemicelluloses. *In: Biopolymers - New materials for sustainable films and coatings.* [S.l.]: John Wiley & Sons, p.133-150, 2011.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. **O adubo e a eficiência das adubações.** 3. ed. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), 1998. Disponível em: http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/boletim_03.pdf. Acesso em: 01 out. 2022.

ALIDADI, H. *et al.* **Enhanced removal of tetracycline using modified sawdust: Optimization, isotherm, kinetics, and regeneration studies.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 51–60, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.007>.

ALMEIDA, D. M. *et al.* Avaliação de propriedades de biofilmes de celulose bacteriana por modelamento empírico e pela análise de componentes principais. *In: Congresso Brasileiro de Polímeros*, 10, 2009. Foz do Iguaçu. **Anais....** Foz do Iguaçu: Abpol, 2009.

ANASTACIO, M. L. A. **Fixação de fósforo em solos brasileiros.** 1968. Ministério da Agricultura - Boletim Técnico nº 4. Rio de Janeiro, 1968. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/330759/1/BT41968.pdf>. Acesso em: 02 out. 2022.

ANJOS, J. L.; SOBRAL, L. F. **Fontes de nitrogênio e acidificação em um argissolo dos tabuleiros costeiros.** Embrapa – Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 144. Dezembro, 2019. ISSN 1678-1961.

ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2011.

ANTUNES, M. *et al.* Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 192, p. 114-121, 2012.

BAIA, L. V. **Investigação de diferentes biocarbonizados como matriz para a liberação lenta da ureia.** 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2019.

BARTH, G. **Inibidores de urease e de nitrificação na eficiência de uso de adubos nitrogenados.** 2009. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009.

BATISTA, M. A. *et al.* Princípios de fertilidade do solo, adubação e nutrição mineral. *In: BRANDÃO FILHO, J.U.T., FREITAS, P.S.L., BERIAN, L.O.S., GOTO, R., comps. Hortaliças-fruto.* Maringá: EDUEM, p. 113 -162, 2018. ISBN: 978-65-86383-01-0.

Disponível em: <https://books.scielo.org/id/bv3jx/pdf/brandao-9786586383010-06.pdf>. Acesso em: 10 set. 2022.

BERTOL, I. *et al.* **Perdas de fósforo e potássio por erosão hídrica em um inceptisol sob chuva natural**. 2004. Tese (Mestrado no Centro de Ciências Agroveterinárias) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2016.

BORELLI, L. M. **Fertilizantes de eficiência aprimorada - perspectivas e potencial de uso de biopolímeros como matrizes de liberação lenta ou controlada**. 2020. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônômica) – Universidade Federal de São Carlos. Araras, 2020.

BRASIL. **Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004**. Normas gerais sobre registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. Brasília: Casa Civil, [2004]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm. Acesso em: 02 set. 2022.

BRASIL. **Instrução normativa nº 39, de 8 de agosto de 2018**. Definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-39-2018-fert-minerais-versao-publicada-dou-10-8-2018.pdf>. Acesso em: 01 set. 2022.

BRASIL. **Instrução normativa nº 61, de 8 de julho de 2020**. Definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes destinados à agricultura. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-61-de-8-7-2020-organicos-e-biofertilizantes-dou-15-7-20.pdf>. Acesso em: 01 set. 2022.

BRASIL. **Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980**. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, [1980]. Disponível em: <https://bityli.com/AteLcuym>. Acesso em: 01 set. 2022.

BROCK, W. **Justus von Liebig: The Chemical Gatekeeper**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

CALABRIA, L. **Blendas a base de biopolímeros para liberação controlada de agroquímicos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2010.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. *In*: NOVAIS, R.F. *et al.* **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 375-470.

CARVALHO, F. **Caracterização ultraestrutural e hidrólise enzimática de cana-de-açúcar e bagaço pré-tratados quimiomecanicamente**. 2014. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências com ênfase em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

CEMIN, A. **Extração, caracterização e utilização da lignina de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante azul de metileno**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2019.

CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. **Fundamental factors affecting enzymatic reactivity**. Texas: Texas A&M University, p. 5-37, 2000. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1385/ABAB:84-86:1-9:5>. Acesso em: 15 out. 2022.

CHEN, J. *et al.* Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, p. 829-839, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28942316/>. Acesso em: 07 out. 2022

CUI, M. *et al.* **A quantitative, high-throughput urease activity assay for comparison and rapid screening of ureolytic bacteria**. Environmental Research, v. 208, mar. 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35041816/>. Acesso em: 29 out. 2022.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, 1978, v.1.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v.33, p. 259-276, 2011.

DOMINGOS, A. P. **Produção de ureia: avaliação técnica e econômica**. 2018. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018.

EGÜÉS, I. *et al.* Fermentable sugars recovery from grape stalks for bioethanol production. **Renewable Energy**, p. 553-558, 2013.

EMBRAPA. Trajetória da cultura brasileira. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>. Acesso em: 10 set. 2022.

ERNST, J.W.; MASSEY, H.F. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 24, p. 87-90, 1960.

FAO. Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. FAO no Brasil. 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/901168/>. Acesso em: 02 set. 2022.

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.

GORDOBIL, O. *et al.* **Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical**

modification. *Industrial Crops and Products*, v. 83, p. 155–165, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.048>.

GOULART, R. S. **Avaliação de fontes de fertilizantes nitrogenados nas culturas de cana-de-açúcar, algodão e milho.** 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2012.

GOVERNO FEDERAL. Instituto Nacional de Câncer – INCA. Agrotóxico. 2022. Disponível em: <https://bityli.com/mjBWSSCM>. Acesso em: 10 set. 2022.

GUERI, M. V. D. *et al.* Pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos visando ao aumento da geração de metano nos processos de digestão anaeróbia: uma revisão. 2021. **Geama**, p. 13-27, 2021. Disponível em: <https://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/download/4326/482484511/482501153>. Acesso em: 04 jul. 2023.

GUERTAL, E. A. Slow-release Nitrogen Fertilizers in Vegetable Production: A Review, 2009. **HortTechnology**, v. 19, p. 16-19, 2009. Disponível em: <https://journals.ashs.org/horttech/view/journals/horttech/19/1/article-p16.xml>. Acesso em: 01 out. 2022.

HAIFA. Tecnologia multicote. 2022. Disponível em: <https://www.haifa-group.com/pt/articles/tecnologia-multicote-0>. Acesso em: 01 out. 2022.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p.10-18, 2009.

HU, H. *et al.* **Coupling effects of urea types and subsoiling on nitrogen–water use and yield of different varieties of maize in northern China.** *Field Crops Research*, Amsterdam, v. 142, p. 85-94, Feb. 2013.

IBGE. Produção de uva. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/uva/br>. Acesso em: 15 out. 2022.

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

KLINE, L. M. *et al.* **Simplified determination of lignin content in hard and soft woods via UV-spectrophotometric analysis of biomass dissolved in ionic liquids.** *BioResources*, v. 5, n. 3, p. 1366–1383, 2010.

LIRA, R. C. **Obtenção de formulações de biofertilizantes de liberação controlada usando ligninas de bagaço e palha de cana-de-açúcar como matriz.** 2014. 68f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014.

LIU, G.; WILLIAMSON, J. **What is urea-triazone nitrogen?** 2019. Horticultural Science. University of Florida. 2019.

LOSEV, V. N. *et al.* **Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups.**

Hydrometallurgy, v. 176, n. January, p. 118–128, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>.

MA, B. L. *et al.* Ammonia Volatilization: On-farm Assessment of the Amount and Timing of Nitrogen Fertilizer Application in Corn Production. **19th World Congress of Soil Science**, Brisbane, p. 16-19, ago. 2010.

MACEDO, N. R. **Prospecção fitoquímica da casca de myracrodruon urundeuva**. 2017. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2017.

MATTIOLLI, L. **Desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta com base em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2020.

MATOS, J. R. *et al.* **Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria**. Química Nova, p. 23, 2000.

MELLO, L. M. R.; SILVA, G. A. **Disponibilidade e características de resíduos provenientes da agroindústria de processamento de uva do Rio Grande do Sul**. Embrapa - Comunicado Técnico 155, Bento Gonçalves, 2014. ISSN 1808-6802.

M'HAMDI, A. I. *et al.* **Treatment and physicochemical characterisation of Red Wood sawdust**. Energy Procedia, v. 95, p. 546–550, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.09.083>.

MULDER W. J. *et al.* Lignin based controlled release coatings. **Industrial Crops and Products**. Elsevier, Alberta, v. 34, p. 915-920, mar. 2011. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.02.011.

MURGA, R. *et al.* Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 48, n.8, p. 3408-3412, 2000.

MUURINEN, S.; SLAFER, G. A.; PELTONEN-SAINIO, P. Breeding Effects on Nitrogen Use Efficiency of Spring Cereals under Northern Conditions. **Crop Science**, v. 4, p. 561-568, 2006.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. Isobutylidenediurea. 2022. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isobutylidenediurea>. Acesso em: 22 out. 2022.

NOVAIS, R. F. *et al.* (ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1017, 2007.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo. Lorena, 2015.

PIGHINELLI, A. L. M. T. *et al.* **Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal**. Embrapa Agroenergia, Brasília, 2018. ISSN 2177-4439. Disponível em:

<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/189256/1/DOC-29-CNPAE.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2022.

POLIDORO, J. C. **Fertilizantes de eficiência aumentada: Estado da arte e perspectivas futuras**. 2016. Disponível em: <https://docplayer.com.br/45467300-Fertilizantes-de-eficiencia-aumentada-estado-da-arte-e-perspectivas-futuras-jose-carlos-polidoro-pesquisador-embrapa-solos.html>. Acesso em: 20 nov. 2022.

PRASAD, R.; POWER, J. Nitrification inhibitors for agriculture, health and the environment. **Advances in agronomy**, v. 54, p. 233-281, 1995. Disponível em: https://www.academia.edu/8715805/Nitrification_Inhibitors_for_Agriculture_Health_and_the_Environment. Acesso em: 03 out. 2022.

PROZIL, S. *et al.* **Caracterização química e estrutural do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica**. 2013. Millenium, Portugal, v. 44, p. 23-40, 2013. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4400212.pdf>. Acesso em: 20 out. 2022.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, p. 22-27, 2005. Disponível em: https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1027&context=textiles_facpub. Acesso em: 08 out. 2022.

REETZ, H. F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. Tradução de Alfredo Scheid Lopes. 1 ed. Paris, FR: IFA, 2016.

RÊGO, G. L. **Utilização da lignina no desenvolvimento de fertilizante fosfatado de liberação controlada**. 2018. 49 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2018.

REUSS, G. *et al.* **Formaldehyde**. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH. 2000. DOI:10.1002/14356007.a11_619.

ROCHA, W. *et al.* **Composto fenólicos totais e taninos condensados em frutas nativas do cerrado**. 2011. Revista Brasileira de Fruticultura. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbf/a/RTcwy89hndbJmPySv3NV5jp/?lang=pt#>. Acesso em: 11 jun. 2023.

RODRIGUES, L. **Espectroscopia por FTIR de variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratados para produção de etanol celulósico**. 2012. 143 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Juíz de Fora. Juíz de Fora, 2012.

ROSSA, U. B. *et al.* Fertilizante de liberação lenta no crescimento de mudas de Araucaria angustifólia e Ocotea odorífera. **Rev. Floresta**, Curitiba, v.41, n.3, p. 491-500, 2011. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/24040>. Acesso em: 01 out. 2022.

SANTANA, C. A. **Inibidor de urease (NBPT) e a eficiência da ureia aplicada em dose única ou parcelada na cultura do sorgo sacarino**. 2018. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Agrônômica) – Universidade Federal de São Carlos. Araras, 2020.

SANTIAGO, B. L. S.; RODRIGUES, F. A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences- JCEC**, Viçosa, v. 03, n. 07, p. 1011-1022, 2017.

SANTOS, A. C. S. **Revestimento de ureia com materiais poliméricos para produção de fertilizantes de liberação controlada**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2019.

SANTOS, F. A. *et al.* **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol: Potential of sugarcane straw for ethanol production**. Química Nova, Viçosa, ano 5, v. 35, p. 1-1, 1 fev. 2012. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol35No5_1004_24-RV11835_cor.pdf. Acesso em: 10 set. 2022.

SEMPEHO, S. I. *et al.* Meticulous overview on the controlled release fertilizers. **Hindawi Publishing Corporation**, Tanzania, v. 2014, 16 f., 2011.

SERRANO-RUIZ, J. C. **New microbial technologies for advanced biofuels: toward more sustainable production methods. Part II: pretreatments**. New Jersey: Apple Academic Press, p. 150, 2015.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1-49, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222697055_Advances_in_controlled-release_fertilizers. Acesso em: 01 out. 2022.

SILVA, D. C. M. N. **Pré-tratamento e hidrólise da casca de uva para liberação de açúcares fermentescíveis**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2016.

SILVA, E. A. **Desempenho de ureia revestida com poliuretano como fertilizante de *Phaseolus vulgaris L.*** Revista Materia, v. 23, nº 4, 10 f., 2018.

SILVA, M. P. *et al.* **Avaliação da autohidrólise como pré-tratamento para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar**. I Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia, Embrapa, p. 55, 2014.

SILVA, T. A. L. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. xiv, 460 p.

SIMÕES, A. *et al.* **Pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para a otimização da produção de biogás**. 2020. 3º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2020/I-033.pdf>. Acesso em: 04 jul. 2023.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 2 v.

SOUZA, M. A. *et al.* Produção de biomassa e óleo essencial de hortelã em hidroponia em função de nitrogênio e fósforo. **Hortic**, v. 25, n. 1, p. 41-48, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/hb/a/fgfRVyv3QKKfnwzH4DrQWdq/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 11 out. 2022.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Traduzido por Eliane Romano Santarém *et al.*, 4 ed., Porto Alegre: Artmed, 2009.

TAKAHASHI P. Q. *et al.* Utilização de ligninas kraft obtidas por precipitação sequencial para revestimento de fertilizante fosfatado. 2018. **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo, 2018. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2018/CO.056.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2022.

TONON, R. V. *et al.* **Tecnologias para o aproveitamento integral dos resíduos da indústria vitivinícola**. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2018. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/198137/1/Doc-132-residuos-vitivinicolos.pdf>. Acesso em: 17 out. 2022.

TRENKEL, M. **Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient efficiency in agriculture**. 2 ed. 163 p. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. Disponível em: https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2010_Trenkel_slow%20release%20book.pdf. Acesso em: 01 set. 2022.

TRENKEL, M. Improving Fertilizer Use Efficiency. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. 1997. **The International Fertilizer Industry Association**, Paris. Disponível em: <http://www.wnkgroup.com/Controlled-Release%20fertilizer%20in%20Agriculture.pdf>. Acesso em: 30 set. 2022.

TUZZIN, G. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2015.

VALÁSKOVÁ, M. *et al.* **Exfoliation/Delamination of Kaolinite by Low-Temperature Washing of Kaolinite-Urea Intercalates**. *Appl. Clay Sci*, v. 35, p. 108-118, 2007.

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* **Produção de biochar de bagaço de malte utilizando a técnica de carbonização hidrotérmica por micro-ondas**. 2020. Congrega Urcamp. Disponível em: <http://revista.urcamp.tche.br/index.php/rcjpgp/article/view/3930>. Acesso em: 04 jul. 2023.

YANG, H. *et al.* **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. *Fuel*, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, Y.C. *et al.* **Controlled release urea improved nitrogen use efficiency, yield, and quality of wheat**. *Agronomy Journal*, Madison, v. 103, n. 2, p. 479-485, Mar. 2011.

ZHAO, B. *et al.* **Effects of controlled-release fertiliser on nitrogen use efficiency in summer maize**. *Plos One*, San Fransisco, v. 8, n. 8, p. 1-8, Aug. 2013.