



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**REVESTIMENTO DE UREIA COM MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA  
PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

**ANTONIO CARLOS SILVA DOS SANTOS**

Uberlândia – MG

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**REVESTIMENTO DE UREIA COM MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA  
PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

Mestrando: Antonio Carlos Silva dos Santos

Orientadora: Profª. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Coorientadora: Profª. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S237  
2019 Santos, Antônio Carlos Silva dos, 1992-  
REVESTIMENTO DE UREIA COM MATERIAIS POLIMÉRICOS  
PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO  
CONTROLADA [recurso eletrônico] / Antônio Carlos Silva dos  
Santos. - 2019.

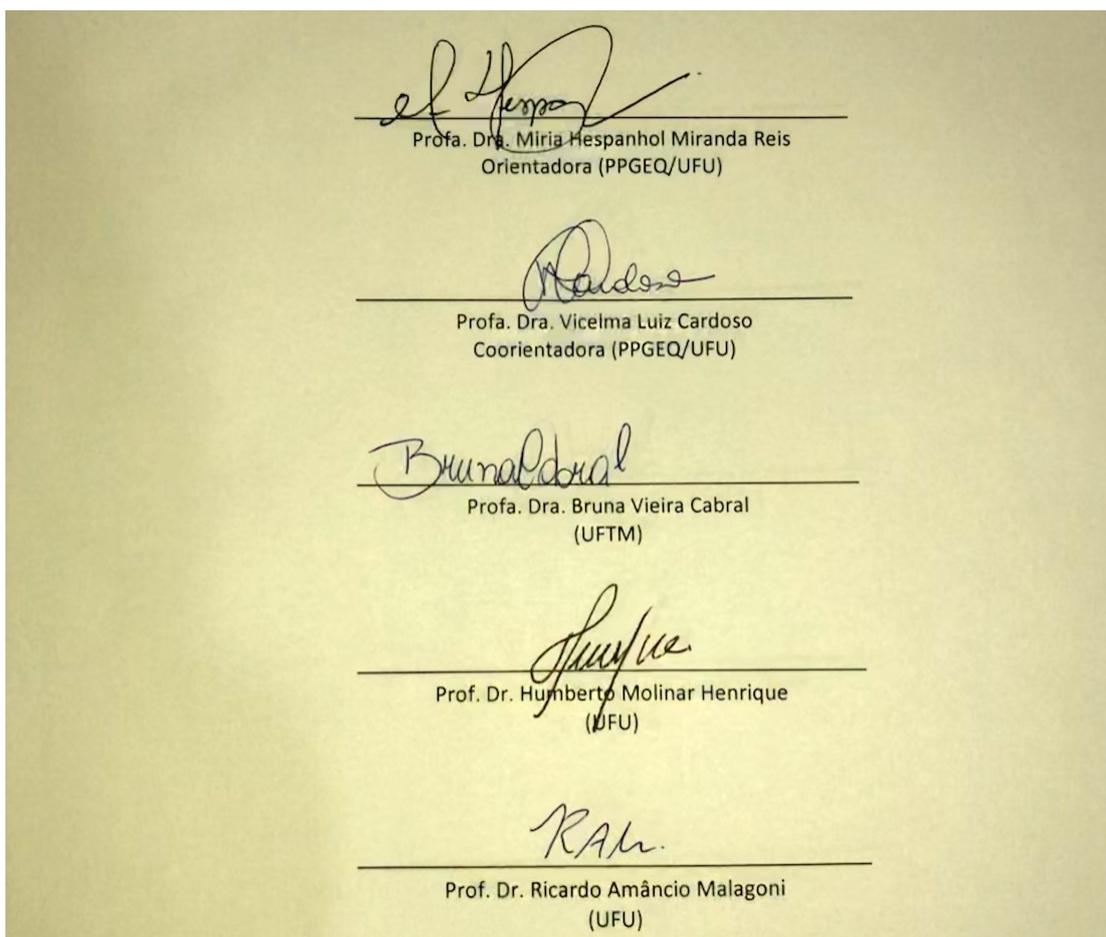
Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.  
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: [http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.  
2019.2181](http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2181)  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Hespanhol Miranda Reis, Miria,  
1978-, (Orient.). II. Luiz Cardoso, Vicelma, 1960-, (Coorient.).  
III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em  
Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANTONIO CARLOS SILVA DOS SANTOS  
SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
QUÍMICA, EM 12 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Gorete Maria Silva dos Santos e  
Adeildo Alexandre dos Santos, por  
todo o amor, carinho e cuidado em  
todos os meus dias.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia, professores e funcionários, que se empenharam integralmente para oferecer o curso de pós-graduação em alto nível científico, marcado, sobretudo, pela diversidade intelectual e pela qualificação do seu corpo docente.

Aos professores Drs. Luís Cláudio Oliveira Lopes, Miriam Maria de Resende, Eloízio Júlio Ribeiro, Luiz Gustavo Martins Vieira pela orientação, apoio e confiança durante os momentos cruciais da pós-graduação; suporte imprescindível para meu êxito.

Aos membros do NUCBIO, de extrema importância para minha formação. Agradeço a todos pelo conhecimento compartilhado. Somos uma equipe. Em especial à Amanda Rocha, Caroline Lacerda, Eduardo Ferreira, Flávia Santana, Lidiane Bessa, Luis Henrique, Olga Santos, Sophia Mendes e Tamires Pires.

Aos meus amigos da pós graduação Ana Carolina Mocci, Ana Carolina Tolentino, Ana Caroline, Guilherme Guimarães, Larissa Demmuner, Letícia Maia e Raquel Stavale, pela companhia e capacidade de trazer paz, na correria de cada semestre, foram de fundamental importância para minha adaptação.

Aos meus amigos do pensionado Argeu Gonçalves, David Lima, Eduardo Reis, Henrique Azevedo e Guilherme Dias. Agradeço por ter conhecido cada um. Muito obrigado pela amizade, conselhos, estímulo e experiências compartilhadas.

Ao prof. Dr. Humberto Molinar Henrique que tanto recorri durante os momentos mais intensos da pós-graduação. Agradeço por todo o conhecimento compartilhado e a paciência durante a elaboração de minha pesquisa.

A minha orientadora profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, singular e especial gratidão; desde o aceite de orientação, o empenho dedicado para nortear este trabalho, e as incontáveis orientações profissionais e pessoais que sedimentam meu êxito. À minha coorientadora profa. Dra Vicelma Luiz Cardoso, pela orientação, por estar sempre disponível quando fosse necessário e pelo incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo.

Aos meus sobrinhos Hellen, João, Beatriz, Gabrielly, Nicolly, Gabriel, Isabelly e Giovanna que me alegraram em muitos finais de semana, me fazendo, por muitas vezes, esquecer de minhas ansiedades e angústias. Amo vocês!

Aos meus cunhados que me apoiaram e que sempre estiveram ao meu lado durante esta longa caminhada.

As minhas irmãs Gleide, Glaudiane, Adeilma, Nívia, Nádia e Aline que me fizeram entender que o futuro é feito com constante dedicação no presente; ajudaram a lutar por cada objetivo que tracei e compreenderam os momentos de minha ausência dedicados ao estudo. Obrigado!

Aos meus pais Gorete Maria Silva dos Santos e Adeildo Alexandre dos Santos, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Sei que não mediram esforços para que este sonho se realizasse, sem a compreensão, ajuda e confiança de vocês, nada disso seria possível. Vocês são a força que me permite superar todo obstáculo, pois foi ao enxergar o exemplo de vocês que aprendi a perseverar e ser paciente.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado. Aos órgãos fomentadores **CAPES, CNPQ e FAPEMIG.**

“Eis o meu segredo: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos. Os homens esqueceram essa verdade, mas tu não a deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”.

Antoine de Saint-Exupéry

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 .....	4
2. OBJETIVOS .....	4
2.2 Objetivo geral.....	4
2.3 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 3 .....	5
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1 Indústrias de fertilizante no mundo.....	5
3.2 Ureia.....	5
3.3 Fertilizantes de liberação controlada (FLC) .....	7
3.3.1. Classificação dos FLC .....	10
3.4 Vantagens e desvantagens dos FLC.....	11
3.5 Mecanismos de liberação controlada .....	13
3.5.1 Modelando a liberação de nutrientes dos FLC.....	14
3.6 Lignina.....	16
3.6.1 Lignina Kraft.....	19
3.7 PVA.....	20
3.6 Poliestireno .....	22
3.7 Blendas poliméricas .....	25
CAPÍTULO 4 .....	27
4. METODOLOGIA .....	27
4.1 Materiais .....	27

4.2	Acetilação da Lignina.....	27
4.3	Preparo das soluções poliméricas de recobrimento.....	28
4.4	Determinação da viscosidade dinâmica das soluções poliméricas .....	29
4.5	Processo de recobrimento .....	30
4.6	Caracterizações .....	31
4.6.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	31
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.6.3	Distribuição granulométrica.....	31
4.6.4	Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) .....	32
4.6.5	Medição do ângulo de contato das superfícies dos fertilizantes .....	32
4.6.6	Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC).....	32
4.6.7	Ensaio de tração .....	33
4.7	Teste de Imersão em água .....	33
4.8	Modelos não-lineares.....	34
4.9	Ensaio de Lixiviação.....	35
4.9.1	Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl .....	36
4.9.1.1	Procedimento experimental.....	37
CAPÍTULO 5 .....		39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Caracterização Estrutural por FTIR de Lignina Kraft, Lignina Kraft acetilada, solução de PVA, PS e blendas. ....	40
5.1.1	FTIR lignina Kraft in natura e lignina Kraft acetilada.....	40
5.1.2	FTIR PVA e Blendas .....	42
5.1.2	FTIR poliestireno e Blenda 25L75PS .....	43
5.2	Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser.....	44
5.3	Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).....	46
5.4	Viscosidades das soluções poliméricas .....	48
5.5	Ângulo de contato .....	53
5.7	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	55
5.8	Ensaio de tração.....	57
5.9	Ureia recoberta.....	59
5.9.1	Porcentagem de recobrimento.....	59

5.7 Cinéticas de liberação de nitrogênio .....	69
5.8 Análise do perfil cinético de liberação de nitrogênio.....	75
5.9 Lixiviação .....	77
CAPÍTULO 6 .....	81
6. CONCLUSÃO .....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
ANEXO A .....	95
ANEXO B .....	107

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ciclo de nitrogênio: modos de formação e perda. ....	6
Figura 3.2 - Diagrama esquemático da demanda e suprimento de nutrientes por uma planta durante seu crescimento. ....	8
Figura 3.3 - Ilustração de não uniformidade e craqueamento de filmes revestidos com enxofre. ....	9
Figura 3.4 - Classificação dos FLC.....	11
Figura 3.5 - Mecanismo de difusão de liberação controlada.....	14
Figura 3.6 - Três monômeros padrão de monolignol. (a) p-coumaryl álcool; (b) = álcool coniferílico; (c) = cool sinapico.....	17
Figura 3.7 - Representação estrutural da lignina. ....	17
Figura 3.8 - Reação de produção do poli (álcool vinílico) produzido pela hidrólise alcalina de poli (acetato de vinila).....	21
Figura 3.9 - PVA (a) parcialmente hidrolisado e (b) totalmente hidrolisado.....	21
Figura 3.10 - (a) Estrutura parcial da cadeia do poliestireno e representação da (b) cadeia molecular do PS.....	23
Figura 4.1 - Esquema da acetilação da lignina Kraft. ....	28
Figura 4.2 - Processo de recobrimento.....	30
Figura 4.3 - Equipamento utilizado para ensaio de tração ....	33
Figura 4.4 - Teste de Imersão em água. ....	34
Figura 4.5 - Lisímetros.....	36
Figura 5.1 - Lignina antes e após a reação de acetilação: (a) lignina Kraft in natura (b) Lignina Kraft modificada. ....	39
Figura 5.2 - Mecanismo de reação de acetilação de lignina Kraft com ácido oxálico. ....	40
Figura 5.3 - FTIR lignina Kraft e lignina acetilada. ....	40
Figura 5.4 - FTIR das soluções de PVA, blenda 25L75P, 50L30P e 75L25P. ....	42
Figura 5.5 - FTIR PS e blenda 25L75PS.....	44
Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de partícula para (a) lignina Kraft e (b) lignina Kraft acetilada.....	45

Figura 5.7- Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para lignina Kraft.....	46
Figura 5.8 - Curvas de TGA-DTA para lignina Kraft e lignina Kraft acetilada.....	47
Figura 5.9 - Curvas de TGA-DTA para ureia comercial. ....	48
Figura 5.10 - Reograma para as soluções de (a) lignina Kraft, (b) lignina acetilada e (c) PVA a 25°C.....	50
Figura 5.11 - Reograma para as soluções de blenda (a) 25L75P, (b) 50L50P e (c) 75L25P a 25°C.....	51
Figura 5.12 - Reograma para soluções de (a) PS e blenda (b) 25L75PS. ....	52
Figura 5.13 - Curvas DSC lignina Kraft, PVA e blendas 25L75P, 50L50P e 75L25P. ....	56
Figura 5.14 - comportamento tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $s$ ). ....	57
Figura 5.15 - Curvas tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $s$ ).....	59
Figura 5.16 - Imagens MEV de superfícies externas de (a) grânulos de ureia não revestidos e grânulos de ureia revestidos com solução de (b) lignina Kraft. ....	60
Figura 5.17 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) lignina Kraft acetilada, (b) PVA e (c) blenda 25L75P. ..	61
Figura 5.18 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) blenda 50L50P, (b) blenda 75L25P e (c) PS.....	62
Figura 5.19 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos com blenda 75L25PS.....	63
Figura 5.20 - Imagem MEV transversal de ureia não revestida. ....	64
Figura 5.21 - Imagens MEV transversais de grânulos de ureia revestidos por soluções de: (a) lignina Kraft, (b) lignina acetilada e (c) PVA. ....	65
Figura 5.22 - Imagem MEV transversal de grânulos de ureia revestidos por soluções de blenda 25L75P. ....	66
Figura 5.23 - Imagem MEV transversal de grânulos de ureia revestidos por soluções de blenda 50L50P .....	66
Figura 5.24 - Imagens MEV transversais de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) blenda 50L50P, (b) blenda 75L25P, (c) PS e (d) blenda 25L75PS. ....	67
Figura 5.25 - Curva de calibração.....	69
Figura 5.26 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) lignina Kraft, (b) lignina Kraft acetilada e (c) PVA.....	70
Figura 5.27 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) 25L75P, (b) 50L50P e (c) 75L25P.....	71

Figura 5.28 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) PS e (b) 25L75PS. .... 72

Figura 5.29 - Liberação de nitrogênio na água percolada para os lisímetros ..... 77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Nomenclatura das blendas poliméricas preparadas pela mistura de lignina in natura com PVA e de lignina com PS.....	29
Tabela 5.1 - Principais bandas do PVA e suas atribuições .....	42
Tabela 5.2 - Principais bandas de absorção no FTIR do poliestireno.....	43
Tabela 5.3 - Viscosidade das soluções poliméricas a uma taxa de cisalhamento de $56 \text{ s}^{-1}$ à $25^\circ\text{C}$ . .....	49
Tabela 5.4 - Parâmetros dos modelos ajustados para viscosidade das soluções poliméricas à $25^\circ\text{C}$ .....	52
Tabela 5.5 - Medições de ângulo de contato. ....	54
Tabela 5.6 - Tensão máxima e módulo de elasticidade dos filmes poliméricos. ....	58
Tabela 5.7 - Porcentagem de recobrimento.....	59
Tabela 5.8 - Espessura das camadas poliméricas (em $\mu\text{m}$ ) nos grânulos de ureia para todas as soluções poliméricas. ....	68
Tabela 5.9 - Tempo (em min) de liberação de 90% do nitrogênio em água. ....	73
Tabela 5.10 - Parâmetros dos modelos ajustados para 10% de recobrimento.....	75
Tabela 5.11 - Parâmetros dos modelos ajustados para 15% de recobrimento.....	75
Tabela 5.12 - Parâmetros dos modelos ajustados para 25% de recobrimento.....	76
Tabela 5.13 - Distribuição de nitrogênio total nos lisímetros .....	79

## RESUMO

O presente estudo relata uma melhoria economicamente atrativa na área de produção de fertilizante nitrogenado de liberação controlada usando lignina Kraft, lignina Kraft acetilada, poli vinil álcool (PVA) e poliestireno (PS), bem como misturas entre lignina Kraft-PVA e lignina Kraft-PS como materiais de revestimento. O fertilizante de liberação controlada foi produzido através da deposição de uma fina camada de material polimérico utilizando um tambor rotativo, sendo produzidos grânulos de ureia revestidos com porcentagens mássicas de recobrimento polimérico de 10, 15 e 25%. Os materiais foram caracterizados por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), granulometria, ângulo de contato, tração, calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Os fertilizantes produzidos foram dispostos em meio aquoso, sendo a quantidade de nitrogênio liberado em água quantificado pelo método de espectrofotometria. Além disso, foram submetidos a ensaios de lixiviação utilizando-se lisímetros para este fim. A inserção de lignina Kraft nos filmes de PVA aumentou o ângulo de contato para o mesmo, sugerindo uma melhora na hidrofobicidade da superfície externa dos filmes formados nos grânulos de ureia. Além disso, pode-se verificar uma melhora nas propriedades mecânicas do material contendo lignina Kraft-PVA com teor mássico de 25% de lignina Kraft e 75% de PVA em relação aos polímeros puros e com teores de lignina Kraft superiores a 25%, tendo o filme se tornado mais elástico e resistência à tração. As imagens de MEV demonstraram uma cobertura densa para todos os fertilizantes produzidos, sendo que os recobrimentos contendo lignina Kraft e blendas com teores mássicos de 50% e 75% de lignina apresentaram em suas superfícies leves fissuras. Todos os polímeros utilizados reduziram o tempo de liberação de nitrogênio em meio aquoso dos grânulos de ureia em comparação com a ureia não revestida. Considerando a liberação de 90% do nitrogênio presente na ureia, a acetilação da lignina aumentou o tempo de liberação de 65 min para 44 h em comparação com o recobrimento com lignina in natura. Esse aumento deu-se pelo aumento da hidrofobicidade da lignina após a reação de acetilação, o que foi comprovado pela diminuição do ângulo de contato medido com gota de água sobre a superfície dos filmes poliméricos. Devido a sua relativa hidrofobicidade, o PVA apresentou um tempo de liberação de 11 h. Contudo, a mistura de PVA com 25% de lignina in natura aumentou o tempo de liberação para 12 h. Já o recobrimento com PS puro apresentou um tempo de liberação superior a todos os demais polímeros (mais de 6 dias). A mistura de PS com 25% de lignina não aumentou o tempo de liberação de nitrogênio. Os fertilizantes recobertos com lignina acetilada e blenda com teor mássico de 25% de lignina Kraft e 75% de PS, reduziram as perdas por lixiviação no solo em relação à ureia sem revestimento, uma vez que, no período de 51 dias, a quantidade de nitrogênio lixiviado nos lisímetros contendo grânulos de ureia sem revestimento foi de 34,09 % enquanto que para os fertilizantes revestidos com lignina acetilada e blenda 25L75PS os valores foram inferiores a 14%. Por meio desse estudo foi possível concluir que o uso de lignina acetilada, PS e a blenda PS-lignina são sugeridos para o recobrimento de ureia com tempos de liberação total de nitrogênio em água superiores a 40 h. Além disso, a utilização desses materiais reduziu a taxa lixiviação de nitrogênio em solo. Estes resultados são significativos para o processo de produção de fertilizantes de liberação controlada, tendo como justificativa a facilidade de condução e atendimento às estratégias de desenvolvimento sustentável, da minimização e tratamento de resíduos, numa evidente aproximação com as tecnologias verdes.

**Palavras-chave:** fertilizantes de liberação controlada, lignina Kraft, blendas, lixiviação.

## ABSTRACT

The present study reports an economically attractive improvement in the production of controlled release nitrogen fertilizer using Kraft lignin, acetylated Kraft lignin, polyvinyl alcohol (PVA) and polystyrene (PS), as well as mixtures between Kraft-PVA lignin and Kraft-PS as coating materials. Controlled release fertilizer was produced by depositing a thin layer of polymer material using a rotary drum, with urea granules coated with 10%, 15% and 25% polymeric coating percentages being produced. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), grain size, contact angle, traction, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and analysis thermal differential (DTA). The fertilizers produced were placed in aqueous medium, the amount of nitrogen released in water being quantified by the spectrophotometric method. In addition, they were submitted to leaching tests using lysimeters for this purpose. The insertion of Kraft lignin in the PVA films increased the contact angle for the same, suggesting an improvement in the hydrophobicity of the outer surface of the films formed in the urea granules. In addition, an improvement in the mechanical properties of the Kraft-PVA lignin containing 25% Kraft lignin and 75% PVA lignin can be observed in relation to pure polymers with Kraft lignin contents higher than 25% the film has become more elastic and tensile strength. MEV images showed a dense cover for all the fertilizers produced, and the coatings containing Kraft lignin and blends with mass contents of 50% and 75% of lignin presented light fissures on their surfaces. All the polymers used reduced the time of release of nitrogen in aqueous medium from the urea granules compared to the uncoated urea. Considering the release of 90% of the nitrogen present in the urea, lignin acetylation increased the release time from 65 min to 44 h compared to the lignin coating in natura. This increase was due to the increased hydrophobicity of the lignin after the acetylation reaction, which was evidenced by the reduction of the contact angle measured with water drop on the surface of the polymer films. Due to its relative hydrophilicity, PVA showed a release time of 11 h. However, mixing of PVA with 25% lignin in natura increased the release time to 12 h. Already the coating with pure PS presented a release time superior to all the other polymers (more than 6 days). The mixture of PS with 25% lignin did not increase the time of nitrogen release. The fertilizers coated with acetylated lignin and blends with a 25% Kraft lignin mass content and 75% PS reduced soil leaching losses in relation to uncoated urea, since in the period of 51 days the amount of nitrogen leached in the lysimeters containing uncoated urea granules was 34.09%, whereas for fertilizers coated with acetylated lignin and 25L75PS blends the values were lower than 14%. In this study, it was possible to conclude that the use of acetylated lignin, PS and PS-lignin blends are suggested for the urea coating with times of total nitrogen release in water over 40 h. In addition, the use of these materials reduced the nitrogen leaching rate in soil. These results are significant for the process of production of controlled release fertilizers, having as justification the ease of conduction and compliance with the strategies of sustainable development, minimization and treatment of residues, in an evident approximation with the green technologies.

**Key words:** fertilizers controlled release, Kraft lignin, blends, leaching.

### 1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional de forma exponencial, o setor agrícola vem sendo pressionado a produzir quantidades cada vez maiores de fertilizantes com a finalidade de aumentar o suprimento de alimentos, acarretando no aumento dos custos de produção dos mesmos (Azeem et al., 2014). A ureia, quando aplicada em culturas, é vulnerável a perdas principalmente por volatilização e lixiviação. Os métodos de aplicação de ureia utilizados atualmente reduzem a eficiência do uso de nitrogênio pelas plantas, desta forma limita-se o rendimento das culturas e, além disso, contribui-se para a poluição ambiental em termos de emissões gasosas  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}$  e eutrofização da água (Liu et al., 2019).

Um método que vem sendo empregado a fim de minimizar esses danos ambientais e ao mesmo tempo aumentar a eficiência de nitrogênio utilizado é o uso de ureia de liberação controlada e lenta, para a qual vários métodos e materiais estão em crescente estudo (Lu et al., 2013). A intrusão física de grânulos de ureia num material de revestimento apropriado é uma técnica que produz um fertilizante com liberação controlada (FLC) (Azeem et al., 2014). O desenvolvimento do FLC é uma tecnologia que não só reduz a perda de nitrogênio causada pela volatilização e lixiviação, mas também altera a cinética da liberação de nitrogênio, que, por sua vez, fornece nutrientes para as plantas a um ritmo mais compatível com suas necessidades metabólicas. Entre esses materiais de revestimento, materiais inorgânicos insolúveis, como o enxofre, passaram a ser empregados, pois não apenas retardavam a liberação de nutrientes dos fertilizantes, mas também possuíam funcionalidades adicionais, como agentes secundários que neutralizavam a alcalinidade do solo (Qiao et al., 2016). Depois disso, os polímeros foram amplamente utilizados como materiais de revestimento, uma vez que o filme de enxofre formado na superfície dos grânulos de ureia era frágil, acompanhado por algumas rachaduras e poros, além de ser suscetível a degradação por microrganismos (Azeem et al., 2014). Tomaszewska e Jarosiewicz (2002) utilizaram polisulfona como material base para revestimento de ureia, e obtiveram um tempo de liberação de 5 h em água, e, além disso, o polímero levou à melhoria nas propriedades de manuseio, e da força de esmagamento de todos os fertilizantes revestidos. Costa et al. (2013) utilizaram polihidroxibutirato para o revestimento de ureia, obtendo-se um tempo de liberação

para o fertilizante produzido de 1 h, tendo como resultado à redução das taxas de dissolução da ureia em água. Niu e Li (2012) utilizaram uma mistura contendo poli acetato de vinila (PVAc) como material de revestimento, e os resultados experimentais indicaram que o PVAc reduziu a capacidade de dilatação da matriz de revestimento e o tempo de liberação de nitrogênio em água atingiu 28 h.

Apesar de aumentar o tempo de liberação de nitrogênio, alguns desses polímeros usados no revestimento de ureia são caros e a maioria não é biodegradável, o que inibe seu desenvolvimento industrial. Para minimizar esses efeitos, o desenvolvimento de materiais de revestimento à base de biocompósitos para ureia de liberação controlada recentemente ganhou atenção (Jamnongkan e Kaewpirom, 2010).

Han et al. (2009) utilizaram ureia recoberta com um filme biodegradável de amido-álcool polivinílico (PVA) a fim de se investigar a influência da taxa de mistura de amido-PVA e conteúdo de formaldeído sobre as propriedades do filme obtendo-se uma maior absorção de água com o aumento do teor de PVA no filme. Calabria et al. (2017) utilizaram proteína de soja-poli(ácido láctico) para fabricação de fertilizantes de liberação lenta, tendo como principal resultado uma degradação do biofilme em solo num período de 15 dias. Muslim et al. (2015) fabricaram fertilizantes de liberação controlada utilizando poliestireno (PS)-amido como material de recobrimento, verificando-se que a adição de amido evitou o efeito de desidratação muito rapidamente, por isso reduziu a formação de poros na camada de revestimento, resultando numa liberação de 80% de toda ureia em até 24 h.

A lignina, um componente principal da biomassa lignocelulósica, é um dos polímeros naturais e biodegradáveis mais abundantes da terra (Chandra e Madakka, 2019). É um material residual que pode ser ideal para aplicação no solo e é um dos componentes de decomposição mais lenta da vegetação morta, contribuindo com uma grande fração do material que se transforma em húmus à medida que se decompõe (Pang et al., 2018). Behin e Sadeghi (2016) utilizaram lignina Kraft acetilada para revestimento de grânulos de ureia através de uma técnica de leite fluidizado obtendo-se um tempo de liberação de 48 h em água e de 70% de seu nitrogênio em 18 dias no solo. Pang et al. (2018) empregaram lignina e formaldeído para preparar fertilizantes de liberação lenta tendo como base os compostos fosfato dipotássico ( $K_2HPO_4$ ) e ureia, o tempo de liberação em água foi de 5 dias. Embora os fertilizantes de liberação controlada à base de lignina Kraft sejam capazes de aumentar a eficiência do uso de ureia, faz-se ainda necessário o aumento do tempo de liberação dos nutrientes. Assim, a fim de se obter uma melhora do comportamento de liberação desses fertilizantes, a avaliação da formação de blendas com lignina Kraft como base, se faz

necessária. Além disso, é importante avaliar como a proporção de mistura adotada entre os polímeros influencia na taxa de liberação de nitrogênio.

Neste trabalho, lignina Kraft, polivil álcool (PVA) e poliestireno (PS) foram utilizados como materiais de revestimento da ureia para liberação controlada de seu nitrogênio. Além disso, a influência da porcentagem de recobrimento para cada solução polimérica empregada foi avaliada. A cinética de liberação dos nutrientes foi verificada de acordo com os modelos matemáticos disponíveis na literatura, a fim de compreender os principais mecanismos de liberação dos nutrientes. Ademais foi avaliado o processo de lixiviação in natura e revestida no solo.

---

---

## CAPÍTULO 2

---

---

### 2. OBJETIVOS

#### 2.2 Objetivo geral

Avaliar diferentes materiais poliméricos para o revestimento de ureia com a finalidade de prolongar a duração da liberação de nitrogênio.

#### 2.3 Objetivos específicos

- ✓ Utilizar diferentes materiais poliméricos (naturais e sintéticos) para o recobrimento de ureia;
- ✓ Caracterizar os materiais poliméricos utilizados com técnicas de FTIR, DCS, TGA, DTA e tração;
- ✓ Caracterizar o fertilizante revestido com técnicas de MEV (morfologia), FTIR (composição), granulometria, TGA, ângulo de contato;
- ✓ Avaliar a solubilização do fertilizante revestido em meio aquoso, sendo a concentração de ureia medida espectroscopicamente;
- ✓ Verificar o efeito da porcentagem mássica de recobrimento dos grânulos de ureia na liberação de nitrogênio;
- ✓ Avaliar o efeito de blendas poliméricas na liberação de nitrogênio;
- ✓ Avaliar os modelos matemáticos para o ajuste dos dados experimentais da cinética de liberação de nitrogênio;
- ✓ Avaliar o processo de lixiviação da ureia in natura e revestida no solo.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Indústrias de fertilizante no mundo

A população mundial obteve um crescimento exponencial, que atualmente atinge aproximadamente 7,0 bilhões e deverá chegar a 9,5 bilhões em 2050 (Tyczewska et al., 2018). As demandas mundiais de alimentos também aumentaram e a necessidade de alimentos per capita esperada deverá dobrar até 2050 (Brown, Hintermann e Higgins, 2009). Enquanto isso, as terras aráveis diminuem devido à urbanização, industrialização e desertificação principalmente devido a grandes inundações (Chen et al., 2002). Alguns procedimentos já foram tomados em todo o mundo para enfrentar o desafio da segurança alimentar, proporcionando melhorias no sistema agrícola. Para atender às crescentes demandas de alimentos, o setor agrícola vem empregando quantidades cada vez maiores de fertilizantes que demonstraram impactos ambientais indesejáveis. Por isso, é de suma importância o desenvolvimento de sistemas que impulsionem a produção e minimizem os problemas ambientais (Chien et al., 2009).

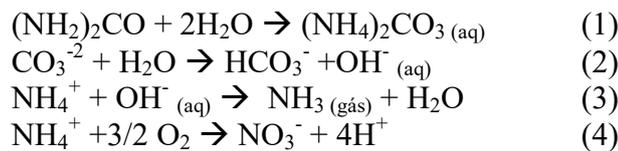
Os fertilizantes de liberação controlada (FLC) surgem como uma possível solução para melhoria do rendimento da cultura, reduzindo-se a poluição ambiental causada pelas emissões perigosas ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , etc.) das aplicações atuais de fertilizantes (Shaviv, 2005). Os fertilizantes de liberação controlada podem melhorar a eficiência de uso de nutrientes das plantas, aumentando a absorção dos mesmos, o que diminui a frequência de fertilização e, portanto, reduz substancialmente o consumo de recursos humanos e possíveis efeitos transversais no meio ambiente (Chu, Hosen e Yagi, 2007).

#### 3.2 Ureia

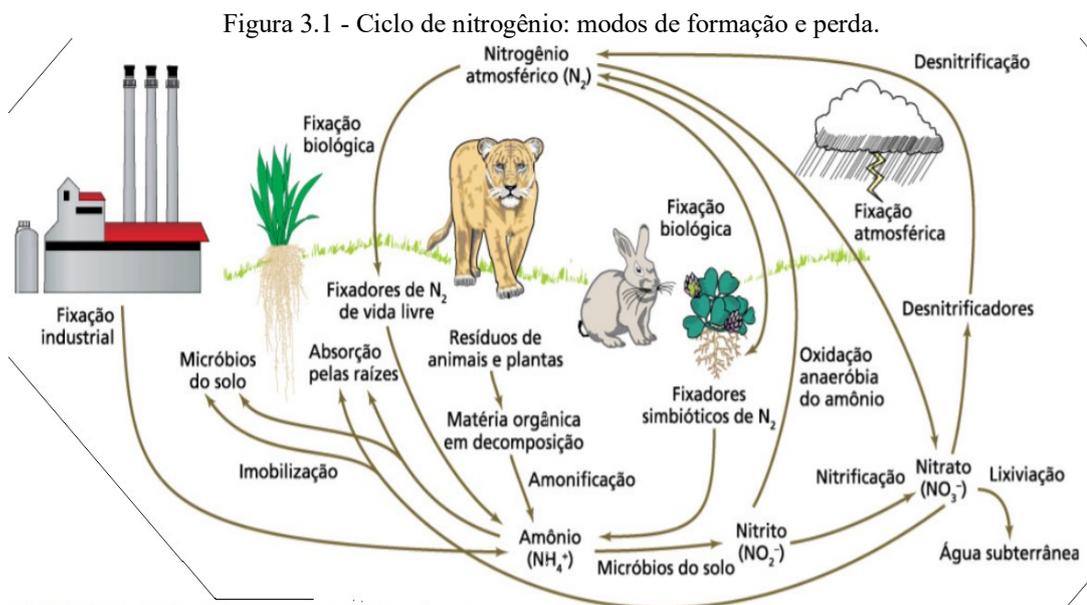
A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil e no mundo devido a sua alta quantidade de nitrogênio (46%), baixo custo e facilidade de aplicação (Trenkel, 2010). Mais de 90% da ureia produzida no mundo é destinada para atuação como fertilizante (Bortoletto et al., 2016). Quando aplicada no solo, ocorre a hidrólise das suas moléculas em

íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) através de enzimas ureases, estando esse processo diretamente ligado a quantidade de enzimas ativas, bem como a fatores ligados à atividade enzimática como: pH do solo, temperatura, umidade e concentração de ureia (Wang; Xing e Han, 2004). Após a hidrólise ocorre o processo de nitrificação, sendo o  $\text{NH}_4^+$  oxidado a  $\text{NO}_3^-$ , como é demonstrado nas reações de 1 a 4. Também vale salientar que a utilização de fertilizantes nitrogenados, como no caso da ureia, pode resultar em mudanças no pH do solo, variação da densidade, mudanças de temperatura, entre outras, de modo que essas condições podem levar à conversão de  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$ , forma na qual não é absorvida pelas plantas sendo então perdida para a atmosfera (Fageria et al., 2010). Desta forma, intensivamente, buscam-se melhorias para esses processos de aplicação por meio do uso de inibidores de urease, produtos acidificantes e através da adição de formaldeído (Estiu e Merz, 2007).

UREASE



A perda de nitrogênio da ureia convencional durante sua aplicação ao solo varia de 20 a 70%, dependendo das condições locais (Muhammad e Shaharin, 2016). O ciclo do nitrogênio, explicando diferentes modos de formação e perda do mesmo, incluindo lixiviação, nitrificação e volatilização, é ilustrado na Figura 3.1.



Fonte: Adaptado de Lacerda et al. (2007).

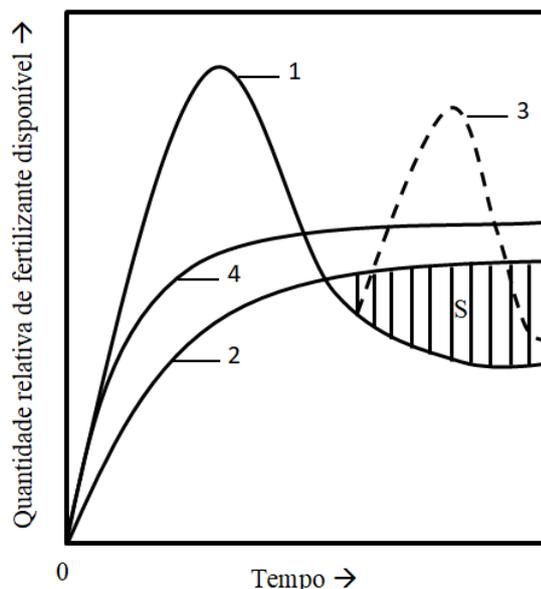
Mesmo havendo desvantagens na utilização da ureia como fertilizante, ainda assim, a mesma apresenta grandes vantagens em relação aos demais fertilizantes nitrogenados, apresentando menor custo no transporte e na aplicação por ponto de nitrogênio, baixo custo de produção, possui elevada solubilidade e boa compatibilidade na mistura de grânulos (Zavaschi et al., 2014). Desta forma, são grandes as vantagens do desenvolvimento nessa área, em que o processo de liberação controlada emprega materiais de revestimento especiais com grande eficácia, chegando a obter uma redução econômica de até 50% no processo, dependendo dos materiais empregados (Bortoletto et al., 2016).

### **3.3 Fertilizantes de liberação controlada (FLC)**

O FLC é um adubo artificial modificado que libera nutrientes ativos de forma controlada e atrasada em sincronia com as necessidades do cultivo, assim, proporcionam maior eficiência de uso de nutrientes, juntamente com rendimentos aprimorados (Azeem et al., 2014). Um fertilizante de liberação controlada ideal pode ser definido como aquele revestido com um material de macromolécula natural ou semi-natural e pouco agressivo ao meio ambiente, assim a liberação do fertilizante retarda a um ritmo tão lento, que uma única aplicação no solo pode satisfazer os requisitos de nutrientes para o crescimento da planta modelo (Azeem et al., 2016). Os métodos de aplicação de ureia utilizados atualmente reduzem a eficiência do uso de nitrogênio pelas plantas, desta forma limita-se o rendimento das culturas e contribui-se para a poluição ambiental (Liu et al., 2019). Além disso, atualmente várias aplicações são necessárias no plantio, gerando mais custos para o processo. A Figura 3.2 ilustra demanda e o suprimento de nutrientes por uma planta durante seu crescimento, nos processos convencionais de aplicação de fertilizante e com o uso dos fertilizantes de liberação controlada.

Os termos, fertilizante de liberação controlada e fertilizante de liberação lenta (FLL), eram considerados análogos. No entanto, Trenkel (2010) e Shaviv (2005) definiram diferenças entre ambos. No caso dos FLL, o padrão de liberação de nutrientes é quase imprevisível e permanece sujeito a mudanças nas condições climáticas e no tipo de solo. Já para os FLC a quantidade e tempo de lançamento podem ser previstos, dentro dos limites. Contudo, o termo "fertilizantes de liberação controlada" (FLC) será utilizado para ambos os tipos. Uma revisão da literatura mostra que a história do desenvolvimento e evolução dos FLC tem origem no início dos anos 1950 (Dominghetti et al., 2016).

Figura 3.2 - Diagrama esquemático da demanda e suprimento de nutrientes por uma planta durante seu crescimento.

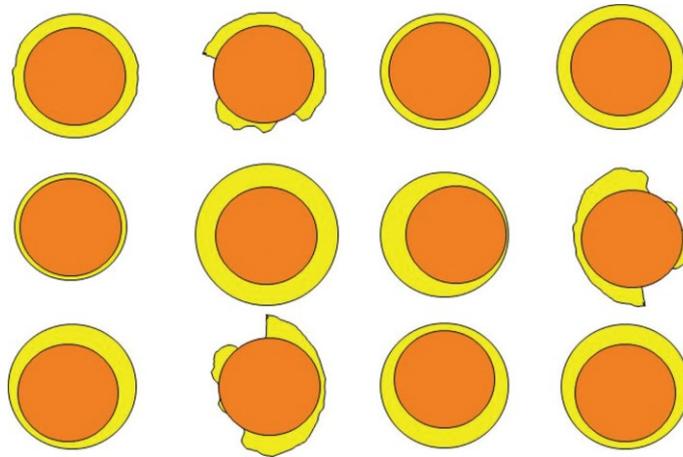


\*1, aplicação convencional; 2, exigência real; 3, múltiplas aplicações (requeridas para fertilizantes convencionais); 4, fertilizantes de eficiência aprimorada.

As primeiras fontes de FLC a serem comercialmente disponíveis foram estritamente de nitrogênio (N). A tecnologia expandiu-se para incluir potássio (K), fósforo (P) e outros nutrientes. Essa tecnologia empregam vários mecanismos para reduzir a quantidade de nutrientes disponíveis do fertilizante de uma só vez (Obreza, Rouse, e Hanlon, 2006). Enxofre elementar (S) foi comumente usado como material de revestimento em virtude de ser barato e ter um baixo ponto de fusão (Suherman e Anggoro, 2011). O enxofre fundido era pulverizado sobre as partículas de ureia, criando uma camada de enxofre. O produto foi produzido pela primeira vez comercialmente pela Autoridade do Vale do Tennessee (TVA) há quase 40 anos (Trenkel, 2010). Nas primeiras criações dos FLC o enxofre se mostrou um candidato atraente para o revestimento de ureia, e tem sido aplicado como um revestimento de ureia desde a década de 60 (Nascimento et al., 2013). Apesar de apresentar algumas vantagens, o enxofre não é capaz criar um revestimento uniforme na superfície da ureia. Conseqüentemente, um segundo revestimento é necessário. Esses problemas aumentaram a complexidade e as despesas do processo.

A ureia revestida com enxofre foi produzida por décadas, no entanto, os fertilizantes revestidos com enxofre eram caros e, além disso, seu recobrimento continha muitas rachaduras na superfície (Naz e Sulaiman, 2016). Dessa forma, o produto final continha partículas intactas, partículas quebradas, revestimentos finos e revestimentos espessos, como ilustrado na Figura 3.3. Para minimizar esses problemas, materiais poliméricos foram amplamente utilizados para revestir a ureia, uma vez que apresentavam mais resistência para o revestimento, além de terem boas propriedades de liberação (Azeem et al., 2016).

Figura 3.3 - Ilustração de não uniformidade e craqueamento de filmes revestidos com enxofre.



Os polímeros propiciam condições de controle e podem ser produzidos para sincronizar a liberação do nitrogênio de acordo com as necessidades nutricionais das plantas ao longo do ciclo de cultivo, porém com a crescente busca pela preservação ambiental, o revestimento com materiais biodegradáveis, fabricados a partir de matérias-primas renováveis no processo de biossíntese, está em crescente estudo, uma vez que, a aplicação de fertilizantes recobertos com polímeros no solo, acarreta em uma quantidade considerável de polímero inútil no solo, cerca de  $50 \text{ kg ha}^{-1}$  por ano (Trenkel, 2010). Um desses materiais biodegradáveis é o polissacarídeo natural de quitosana - poli (2-amino-1,4- $\beta$ -glucano) produzido comercialmente por desacetilação da quitina, que é o componente estrutural dos crustáceos marinhos, além desse, outros materiais biodegradáveis como amido, lignina, PVA, entre outros, passaram a ser estudados.

### 3.3.1. Classificação dos FLC

De acordo com a literatura os FLC podem ser classificados de formas diversas. Uma classificação abrangente baseia-se nas opiniões de Trenkel (2010), Liu et al. (2008) e Rose (2002), Figura 3.4, sendo esta feita em três categorias principais:

✓ Compostos orgânicos

Podem ser subdivididos em compostos orgânicos naturais (estrupe animal, lodo de esgoto, etc.), nitrogênio orgânico produzido sinteticamente, compostos de baixa solubilidade e de decomposição biológica. O último grupo geralmente inclui produtos de condensação de aldeído-ureia, tais como ureia-formaldeído (UF), ureia-triazona (UT), crotonilideno diureia (CDU) e compostos quimicamente decompostos, tais como isobutilideno-diureia (IBDU). Sucintamente, o UF é preparado fazendo reagir o excesso de ureia sob condições controladas de pH, temperatura, proporção entre ureia e formaldeído e tempo de reação. A solução UT baseia-se na reação da ureia-amônia-formaldeído. A CDU é preparada fazendo reagir a ureia com acetaldeído sob a catálise de um ácido. O IBDU é preparado pela reação de isobutiraldeído líquido com ureia sólida.

✓ Fertilizantes solúveis em água

Estes aparecem como grânulos (núcleos) revestidos com um polímero hidrofóbico, ou como uma matriz de nutrientes ativos dispersos em um material hidrofóbico que dificulta a dissolução do fertilizante. No entanto, as matrizes de liberação controlada são menos comuns em comparação com FLC revestidos, razão pela qual este papel é focado em fertilizante revestido com liberação controlada que contém apenas ureia.

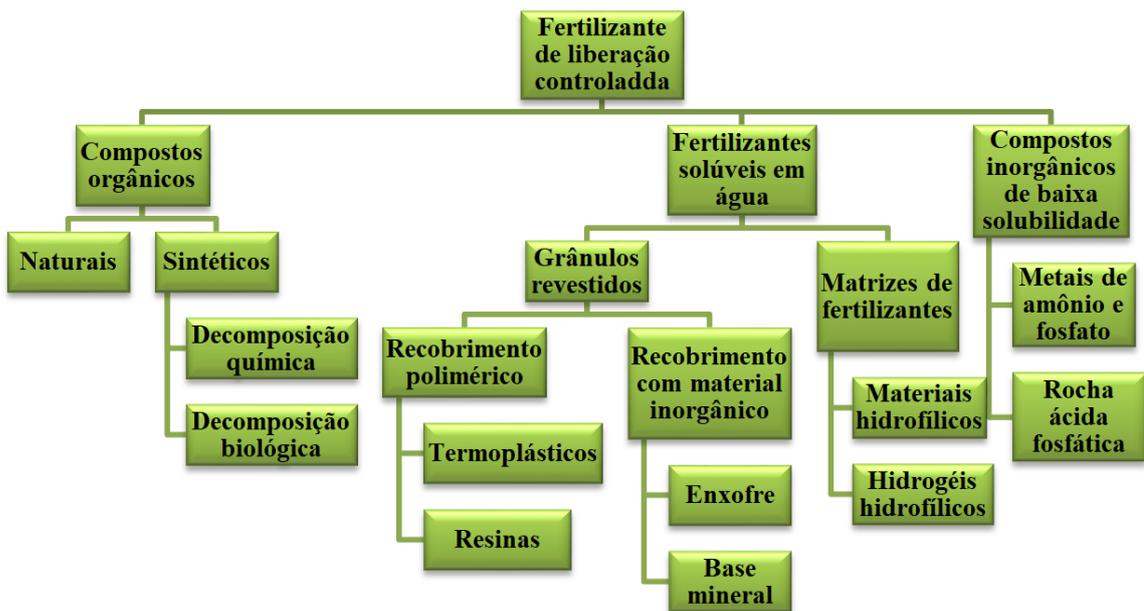
Os FLC granulados revestidos são subdivididos em: revestidos com materiais poliméricos orgânicos (por exemplo, termoplásticos, resinas etc.) e aqueles revestidos com materiais inorgânicos (incluindo enxofre e outros minerais). O material da matriz de liberação controlada pode ser hidrofóbico, podendo ser composto de poliolefina, borracha etc., ou polímeros formadores de gel, às vezes referidos como hidrogéis, que são compostos

hidrofílicos e a dissolução do fertilizante disperso através desse é impedida pela sua capacidade de reter altas quantidades de água.

✓ Compostos inorgânicos de baixa solubilidade

Incluem os fosfatos metálicos de amônio e rocha de fosfato parcialmente acidulada. Além disso, os produtos biologicamente e microbiologicamente decompostos, como o UF, são comumente referidos no comércio como fertilizantes de liberação lenta e produtos revestidos ou encapsulados/oclosos como fertilizantes de liberação controlada.

Figura 3.4 - Classificação dos FLC.



### 3.4 Vantagens e desvantagens dos FLC

✓ **Vantagens**

O uso de FLC está associado a vários retornos econômicos, agrônômicos e ambientais. Economicamente, fornecem nutrientes para as culturas durante toda a temporada, através de

uma única aplicação, sendo reduzida a quantidade de fertilizante aplicada, economizando assim os custos de dispersão e reduzindo a demanda por mão-de-obra de baixa temporada, necessária para operações de aplicação do fertilizante (Trenkel, 2010). Do ponto de vista da agronomia, seu uso está associado à melhoria das condições de crescimento das plantas, como a redução do estresse e a toxicidade específica resultante do suprimento excessivo de nutrientes nas zonas radiculares. Da mesma forma, os FLC aumentam a disponibilidade de nutrientes devido à liberação controlada de nutrientes em um meio fixador durante os processos de fixação no solo, assim como o fornecimento de nutrientes no meio ambiente, formas preferidas pelas plantas; dessa forma, o efeito sinérgico entre os nutrientes nesses fertilizantes é aumentado (Azeem et al., 2014). No aspecto ambiental, reduzem as perdas de nutrientes excedentes para o meio ambiente (Sempeho et al., 2014). Consequentemente, os altos níveis de acumulação de fertilizantes no ambiente são minimizados, diminuindo assim vários problemas ambientais associados ao uso convencional de fertilizantes, como a eutrofização que causa a diminuição de O<sub>2</sub> presente na água, morte de peixes, odor desagradável ao meio ambiente e emissões de gases tóxicos (Azeem et al., 2014; Sempeho et al., 2014).

#### ✓ **Desvantagens**

Por outro lado, os FLC são compostos de alto custo. Além disso, alguns dos materiais de revestimento utilizados para produzi-los não são biodegradáveis e tóxicos para o solo. Na maioria dos casos, o padrão de liberação também é incerto em aplicações de campo. Também podem alterar drasticamente o pH do solo, o que é indesejável. Os FLC atuais são vulneráveis a mudanças de temperatura, umidade ambiente, bioatividade do solo e ciclos de encharcamento e secagem do solo. As mudanças em qualquer um desses parâmetros tornarão a taxa de liberação dos fertilizantes imprevisíveis e afetarão negativamente a eficiência da liberação de fertilizantes, especialmente se a taxa de liberação tiver sido calibrada para um tipo específico de cultura (Azeem et al., 2014). Além disso, não respondem diretamente à demanda de nutrientes da planta e liberam nutrientes na mesma proporção, independentemente da demanda de cada espécie (Shaviv, 2005).

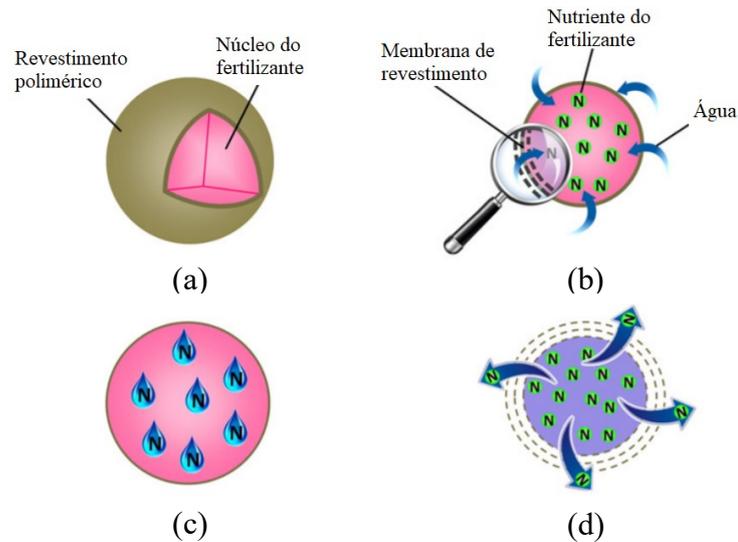
### 3.5 Mecanismos de liberação controlada

O mecanismo de liberação controlada é difícil de ser compreendido, pois depende de vários fatores, dentre os principais, podem-se destacar: a natureza e espessura do material de revestimento, o tipo de FLC e as condições ambientais. Diferentes mecanismos são citados na literatura, estando muitos ainda em desenvolvimento. Liu et al. (2008) e Shaviv (2005) propuseram um mecanismo de liberação para fertilizantes revestidos, chamado modelo de difusão em vários estágios. De acordo com este modelo, após a aplicação do fertilizante revestido, a água de irrigação penetra no revestimento para se condensar no núcleo de fertilizante sólido seguido de dissolução parcial de nutrientes. Em seguida, à medida que a pressão osmótica se constrói dentro da contenção, o grânulo, conseqüentemente, incha e causa dois processos. No primeiro, quando a pressão osmótica ultrapassa a resistência limiar da membrana, o revestimento explode e todo o núcleo é liberado espontaneamente. Isso é referido como o "mecanismo de falha" ou "liberação catastrófica". No segundo, se a membrana estiver sujeita à pressão de desenvolvimento, pensa-se que o nutriente do núcleo é liberado lentamente por meio da difusão para o qual a força motriz pode ser uma concentração ou gradiente de pressão, ou sua combinação denominada "mecanismo de difusão".

O mecanismo de falha é geralmente observado em revestimentos frágeis (por exemplo, enxofre ou enxofre modificado), enquanto se espera que os revestimentos de polímero (por exemplo, poliolefina) exibam o mecanismo de liberação de difusão. A liberação controlada de nutrientes também depende principalmente da umidade e da temperatura, geralmente, quanto maior a temperatura e mais umidade estiver disponível, mais rápida será a liberação (Rose, 2002).

O mecanismo de liberação de fertilizante revestido apresentado na Figura 3.5 é basicamente uma transferência de nutrientes da interface fertilizante-polímero para a interface polímero-solo, conduzida pela água. Os parâmetros que governam o mecanismo de liberação são: difusão e/ou inchaço; degradação do revestimento de polímero, e fratura ou dissolução.

Figura 3.5 - Mecanismo de difusão de liberação controlada.



\*(a) Núcleo de fertilizante com revestimento de polímero, (b) Água penetra no revestimento e no núcleo do grânulo; (c) Dissolução do fertilizante e desenvolvimento da pressão osmótica; (d) Liberação controlada de nutrientes através da membrana de revestimento inchada.

Fonte: Adaptado de Azeem et al. (2014).

### 3.5.1 Modelando a liberação de nutrientes dos FLC

A liberação dos nutrientes de um FLC pode depender de diversos mecanismos, tais como: dessorção da superfície; difusão através da matriz; dissolução; erosão da matriz; relaxamento da matriz (Costa e Lobo, 2001; Sempeho et al., 2014). Portanto, para o melhor entendimento de como ocorre à liberação a partir dos grânulos de fertilizante, aplicam-se modelos cinéticos.

#### ✓ Modelo cinético de ordem zero

Este modelo descreve o sistema de liberação no qual a concentração de nutrientes liberados por unidade de tempo é constante. Este modelo assume que no curso do processo de dissolução a área não muda e nenhuma condição de equilíbrio é obtida. Nesse caso, este modelo tem sido útil na liberação de nutrientes bioativos da matriz que não desagregam e liberam os nutrientes lentamente. O mecanismo de liberação neste modelo é por relaxamento

da matriz (Costa e Lobo, 2001). Matematicamente, o modelo pode ser expresso pela Equação 3.1.

$$Q = K_0 t \quad (3.1)$$

Em que:  $Q$  é a fração de nutriente liberada num tempo  $t$  e  $K_0$  a constante cinética. Desta maneira, um gráfico da fração de composto dissolvido em função do tempo será linear.

✓ Modelo de Higuchi simplificado

Este modelo, predominantemente, explica a liberação de nutrientes solúveis em água ou pouco solúveis, mescladas nas moléculas semi-sólidas ou sólidas dos fertilizantes; tem sido aplicado extensamente nas formulações de matriz de difusão.

A suposição central deste modelo determina que a concentração inicial dos nutrientes na matriz é muito maior que a sua solubilidade na própria matriz (Sempeho et al., 2014 ). Outra suposição afirma que a difusão das moléculas nutrientes ocorre apenas em uma dimensão tal que o efeito de borda é insignificante. Outra consideração descreve que as partículas de nutrientes são muito menores que a espessura do sistema. Além disso, o inchamento e a dissolução da matriz são desprezíveis e, portanto, a difusividade de uma substância nutriente ativa é constante; por fim, a última hipótese é que condições perfeitas de afundamento são sempre atingidas no ambiente de lançamento.

Esse modelo descreve a liberação do nutriente como um processo de difusão baseado na lei de Fick, conforme a Equação 3.2, em que  $Q$  é a fração liberada no tempo  $t$ , e  $K_h$  a constante de Higuchi (Higuchi, 1963).

$$Q = K_h t^{1/2} \quad (3.2)$$

✓ Modelo de Peppas e Sahlin

O modelo proposto por Peppas e Sahlin (1989) é aplicado em sistemas que possuem mecanismo de liberação anômalo. A fim de determinar qual mecanismo, difusão ou

relaxamento da matriz, é predominante no processo de liberação, são observados os valores das constantes cinéticas, sendo  $K_1$  a constante cinética relacionada ao comportamento de liberação difusivo e  $K_2$  a constante cinética relacionada com o mecanismo de liberação por relaxamento, conforme Equação 3.3.

$$Q = K_1 t^{1/2} + K_2 t \quad (3.3)$$

✓ Korsmeyer-Peppas

Korsmeyer et al. (1983) desenvolveram um modelo cinético semi-empírico que relaciona exponencialmente a liberação com o tempo, conforme a Equação 3.4.

$$Q = K_{kp} t^n \quad (3.4)$$

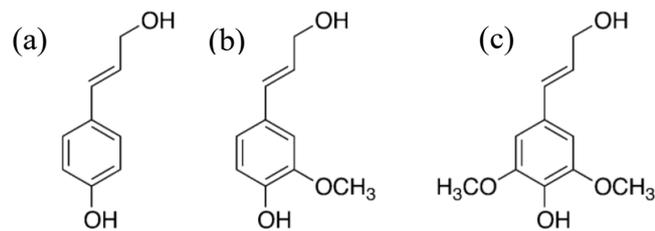
Sendo  $Q$  a fração liberada no tempo  $t$  e  $K_{kp}$  a constante cinética de Korsmeyer-Peppas, a qual incorpora características estruturais e geométricas do material;  $n$  é o expoente de liberação, sendo que  $n=0,5$  indica mecanismo de transporte se dá por difusão Fickiana,  $n=1,0$  indica transporte dominado por relaxamento da estrutura do material e valores entre 0,5 e 1,0 indicam que ocorre uma mistura dos mecanismos difusivo e por relaxamento, portanto transporte do tipo anômalo.

### 3.6 Lignina

O termo lignina é derivado do nome latino lignum que significa madeira. Foi isolada pela primeira vez da madeira em um relatório científico do cientista francês Payen em 1838 e mais tarde dado seu nome atual em 1857 por Schulze (Haghdan, Renneckar e Smith, 2016). A lignina, sob a ótica da química, é uma macromolécula amorfa composta de três unidades de fenilpropano, unidas por ligações carbono-carbono e éter. Os álcoois aromáticos p-cumarílico, coniferílico e sinapílico representados na Figura 3.6, são seus precursores monoméricos estruturais básicos. Subestruturas fenólicas são originadas por meio dessas unidades

principais como: *p*-hidroxifenil (álcool *p*-cumarílico), guaiacil (álcool coniferílico) e siringil (álcool sinapílico) (Upton e Kasko, 2016).

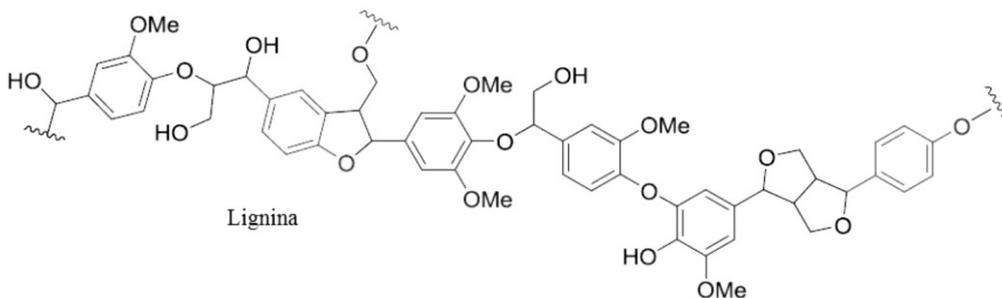
Figura 3.6 - Três monômeros padrão de monolignol. (a) *p*-coumaryl álcool; (b) = álcool coniferílico; (c) = álcool sinapílico.



Fonte: Adaptado de Upton e Kasko (2016).

O seu peso molecular é muito alto, sendo difícil ser mensurável (Sameni, 2015). Sua constituição em massa seca de plantas lenhosas é de 15 e 40% e de 15 a 35% em biomassa lignocelulósica seca (Haghdan, Renneckar e Smith, 2016). Na parede celular, tem como sua principal função servir como material estrutural que aumenta a resistência e a rigidez do tecido da planta. Além disso, altera estabilidade térmica e a permeabilidade usando interações hidrofóbicas, formam redes vasculares de condução de água, fornece defesa contra ataques microbiano e/ou químico da parede celular (Sangha et al., 2013; Chung e Washburn, 2013; Haghdan; Renneckar e Smith, 2016). As complexas propriedades estruturais e químicas do polímero de lignina levam à sua resistência a degradação (Sangha et al., 2013). A Figura 3.7 evidencia a estrutura da lignina.

Figura 3.7 - Representação estrutural da lignina.



Fonte: Adaptado de De Gonzalo et al. (2016).

Sua composição varia de acordo com as espécies de plantas e também com as distintas partes da planta, possuindo diferença nas proporções de cada monômero de acordo com a fonte vegetal (Upton e Kasko, 2016). Assim, a fonte de obtenção, os métodos empregados na sua extração e os tratamentos secundários aplicados exercem forte impacto nas suas propriedades físicas e mecânicas (Haghdan; Renneckar e Smith, 2016).

O isolamento da lignina pode provir de várias fontes renováveis, como, madeira, resíduos agrícolas (como o bagaço de cana-de-açúcar), celulose e papel, ou plantas de ciclo anual (como o trigo), podendo ser realizado através de diferentes processos de extração (Laurichesse e Avérous, 2014). No entanto, a maior parte da lignina provém da indústria de papel e celulose, como subproduto dos processos químicos de polpação, sendo os mais importantes: a polpação sulfito, polpação Kraft e polpação soda (Shrotri, Kobayashi e Fukuoka, 2017).

Dois tipos de lignina a partir de materiais lignocelulósicos têm sido produzidos atualmente: a lignina contendo enxofre e lignina livre de enxofre, sendo a obtenção desses produtos, respectivamente, via processos comerciais de polpação química e da produção de etanol celulósico. O primeiro tipo é obtido principalmente na forma de lignina Kraft e lignosulfatos, através de processos comerciais de polpação química; já o segundo é derivado de processos como soda, organosolv e explosão a vapor, deslignificação com oxigênio e hidrólise, através de plantas de etanol celulósico ou processos tradicionais de polpação. (Mahmood et al., 2018).

De acordo com Laurichesse e Avérous (2014), a disponibilidade de lignina superam 300 bilhões de toneladas e representam 30% de todo o carbono orgânico da Terra, alcançando um crescimento anual de cerca de 20 bilhões de toneladas. Em todo o mundo, a produção dessa macromolécula é estimada entre 500 milhões e 3,6 bilhões de toneladas por ano (Dos Santos et al., 2014); sendo a indústria de papel e celulose atualmente, responsável por uma produção anual de 50 milhões de toneladas (Ezeudu, 2019). Com este alto teor de produção, a maior parte da lignina é consumida pela própria unidade de produção ou em biorrefinaria na geração de energia via combustão (na forma eletricidade e/ou calor) e o excedente sendo considerado um resíduo de baixa qualidade (Varanasi et al., 2013; Mahmood et al., 2016). No entanto, muitas desvantagens são encontradas nessa prática, pois, sérios problemas ambientais podem ser causados com a queima incompleta da lignina. Sendo assim, substâncias poluentes altamente estáveis como os orgânicos persistentes (dioxinas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e HAPs oxigenados) e materiais particulados podem ser formados (Liu, Jiang e Yu, 2015). Atualmente, a maior parte da lignina da indústria de papel e celulose

atende a uma utilização de baixo valor agregado, ou seja, a queima para energia, e apenas 2% é utilizada comercialmente (Zhao et al., 2019).

A lignina tem sido objeto de pesquisas contínuas e intensivas no último século, que visam aumentar a sua utilização como matéria-prima, uma vez que representa uma fonte promissora de novos materiais (Lourenço e Pereira, 2018), principalmente devido suas características intrínsecas, como alta hidrofobicidade, alto conteúdo energético, a presença de grupos altamente reativos e o fato de que grandes quantidades são geradas como subproduto na indústria, permitindo que as biorrefinarias produzam em larga escala coprodutos, como materiais renováveis e produtos químicos (Vishtal e Kraslawski, 2011).

Dentre as muitas aplicações possíveis, por exemplo, sulfonatos de lignina produzidos a partir de polpa Kraft são utilizados como plásticos de fenol-formaldeído, aglutinantes, cimentos de areia e lama de perfuração em poços de petróleo, dispersantes ou agentes de flotação, emulsificantes e estabilizadores, agentes de moagem, agentes de refino eletrolítico, proteína precipitantes, agentes sequestrantes, placas de bateria de armazenamento (Varanasi et al., 2013). Além disso, a lignina também é utilizada em formulações de liberação controlada como nas camadas de revestimento fino de grânulos de ureia ou como microcápsulas de herbicidas formados pelo método de automontagem camada por camada (Norgren e Edlund, 2014), produção de surfactantes; coque metalúrgico; quelação de metais; e em adesivos para madeira, produção de aditivos, fabricação de compósitos, entre outras aplicações (Haghdan, Renneckar e Smith, 2016).

### 3.6.1 Lignina Kraft

O processo Kraft é processo de polpação de lignocelulose mais dominante na atualidade, produzindo cerca de 130 milhões de toneladas de celulose anualmente (Shrotri, Kobayashi e Fukuoka, 2017). O sucesso da polpação Kraft é atribuído à recuperação de reagentes inorgânicos. O licor negro obtido após a polpação contém uma mistura de lignina fragmentada e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que após a incineração fornece  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ . A energia liberada da incineração da lignina carbonácea é usada para gerar vapor em uma caldeira de alta pressão (Ragnar et al., 2000). Portanto, a lignina residual age para abastecer o processo de polpação. Dessa forma, o processo Kraft moderno produz eletricidade a partir do excesso de vapor que é devolvido à rede elétrica (Jonsson et al., 2013).

No processo Kraft, a lignocelulose é cozida em uma solução aquosa de NaOH (1 M) e Na<sub>2</sub>S (0,25 a 0,75 M) a temperaturas de 438-448 K por 2 h (Shrotri, Kobayashi e Fukuoka, 2017). A lignina reage estequiometricamente com ânions hidróxido e hidrosulfeto e despolimeriza para fragmentos menores que se dissolvem na solução alcalina. A polpação Kraft apresenta as seguintes vantagens:

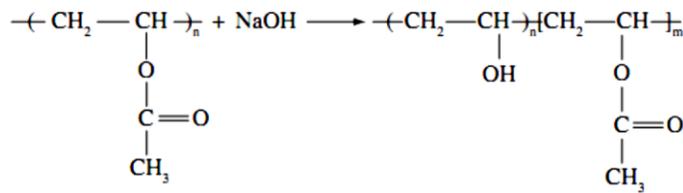
- ✓ Baixas demandas na qualidade e na espécie da madeira.
- ✓ Tempo de cozimento baixo.
- ✓ Processamento bem definido do licor negro, incluindo a recuperação dos produtos químicos utilizados para o processo de polpação e geração de calor.
- ✓ Polpa de excelentes propriedades mecânicas.

A lignina Kraft tem uma ampla faixa de pesos moleculares, podendo variar de 1000 g mol<sup>-1</sup> a 12000 g mol<sup>-1</sup>, dependendo da condensação e extensão de degradação que ocorrem durante o isolamento (Sameni, 2015). A informação de uma massa molar exata da lignina ou de seus derivados é, geralmente, questionável, devido a vários fatores tais como: multiplicidade dos processos de isolamento, degradação que a lignina sofre durante estes processos, polidispersidade da lignina, entre outros (Asikkala, Tamminen e Argyropoulos, 2012).

### 3.7 PVA

O Poli (Álcool Vinílico) (PVA) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> é um polímero solúvel em água que possui uma forte coesão e resistência à película, além de outras características, incluindo boa maciez, resistência a óleo e solvente, resistência à abrasão e propriedade do colóide protetor (Wang, Ge e Zhang, 2019). Representa a resina de maior produção mundial, sendo aplicado em um grande número de atividades industriais, como por exemplo, membranas, filmes, mantas, fibras, entre outros. A descoberta do álcool polivinílico foi creditada aos cientistas alemães, Herrman e Haehnel em 1924, que realizaram a hidrólise do poli (acetato de vinila) (Figura 3.8), que é a forma de obtenção comercial mais utilizada no mundo (Haweel e Ammar, 2008).

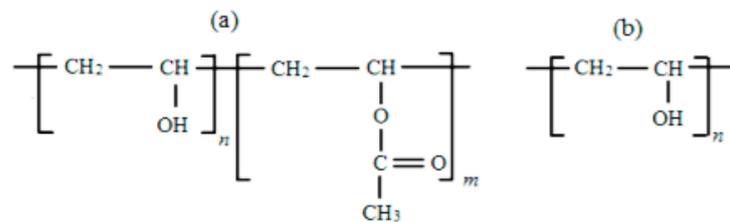
Figura 3.8 - Reação de produção do poli (álcool vinílico) produzido pela hidrólise alcalina de poli (acetato de vinila).



Fonte: Haweel e Ammar (2008).

Para os produtos de PVA obtidos através da reação de hidrólise, os pesos moleculares podem variar (20.000 a 400.000), dependendo do comprimento do polímero de acetato de vinila inicial, do nível de hidrólise para eliminar os grupos de acetato e se o meio reacional encontra-se sob condições alcalinas ou ácidas (Demerlis e Schoneker, 2003). Os níveis de hidrólise podem variar de 80 a 99% (Figura 3.9). Formas quase totalmente hidrolisadas resultam na formação de hidrogéis de PVA com propriedades sintonizáveis através da reticulação dos polímeros lineares, que subsequentemente resultam em espécies de polímero gel e sol. Os teores de polímeros afetam o estado físico do material resultante: o baixo teor de polímero resulta em materiais moles, uma vez que o fluido se move livremente pela matriz, enquanto um maior conteúdo de polímero resulta em considerável enrijecimento e reforço da matriz do material (Tan e Tong, 2007). Estudos sobre a permeabilidade difusiva de solutos em membranas de gel PVA e a aplicação para separação foram delineados devido à estabilidade química, particularmente na formação de filmes e hidrofobicidade (Gaaz et al., 2015).

Figura 3.9 - PVA (a) parcialmente hidrolisado e (b) totalmente hidrolisado.



Fonte: Gaaz et al. (2015).

As propriedades químicas e físicas do PVA podem variar com base na porcentagem de hidrólise, que determina o grau de PVA e seu peso molecular (Maria et al., 2008). O próprio PVA possui resistência à tração substancial, mais flexibilidade e dureza e características de

barreira a gás e aroma. Comparado com qualquer outro polímero conhecido, o PVA demonstra características notavelmente superiores como uma barreira ao oxigênio; no entanto, para evitar a degradação de sua permeabilidade ao gás, ele deve ser protegido da umidade (Limpan et al., 2012). A solubilidade do PVA em água e as propriedades físicas do PVA, incluindo sua forma de filme, são altamente afetadas pelo grau de hidrólise, peso molecular e sua forma cristalina (Gaaz et al., 2015).

O PVA tem estrutura parcialmente cristalina e é caracterizado por propriedades tais como resistência química, solubilidade em água e biodegradabilidade. Os PVA's são polímeros muito comuns, amplamente usados como materiais de superfície, em uma enorme variedade de campos como filmes e colas, devido as suas excepcionais propriedades químicas e físicas, biocompatibilidade, estabilidade à variação de temperatura e sua não toxicidade.

### 3.6 Poliestireno

O Poliestireno (PS) foi descoberto pelo farmacêutico Eduard Simon, nascido em Berlim, em 1839 (Gortz, 2001). É um dos materiais mais importantes da indústria plástica, sendo muito utilizado em todo o mundo, devido às suas excelentes propriedades físicas e baixo custo (Yousif e Haddad, 2013).

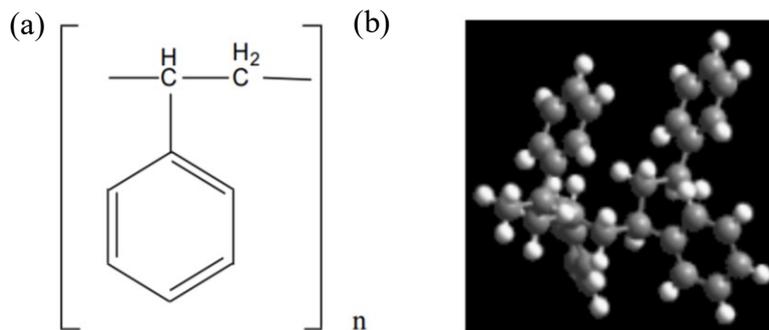
O PS é um polímero vinílico aromático, obtido através da polimerização do estireno (vinil benzeno), à temperatura ambiente é normalmente um termoplástico sólido, mas pode ser fundido a uma temperatura mais elevada para moldagem ou extrusão e depois ser solidificado (Yousif e Haddad, 2013). A queima desse polímero produz gases inflamáveis, irritantes e venenosos. Devido aos efeitos contaminantes, estão em crescente estudo a melhoria desses materiais, tendo como resultado uma diminuição de impactos gerados por esses ao meio ambiente (Makai, Kiss e Mucsi, 2016).

O poliestireno possui excelente transparência, com alta resistência à tração (cerca de  $450 \text{ kg/cm}^3$  a  $700 \text{ kg/cm}^3$ ), elevado índice de refração (1,59) e com um som tipicamente metálico quando cai sobre uma superfície dura (Goswami e Mangaraj 2011). Sua temperatura de amolecimento situa-se entre 90 e 95 °C e a 140 °C exibe grande fluidez, o que é excelente para moldagem por injeção. É um polímero quebradiço, mas pode ser reforçado com borracha para aplicações mais severas, que exijam boa propriedade de impacto (Lisperger et al., 2007). Além disso, são polímeros que possuem alta constante dielétrica, potencial elétrico baixo e

alta resistividade elétrica. São resistentes a ataques de substâncias alcalinas e ácidas, sendo insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e solúvel em ésteres, hidrocarbonetos aromáticos e clorados. São fáceis de trabalhar e resistentes ao calor.

Depois do processo de polimerização, o poliestireno obtido via radicais livres encontra-se na forma amorfa, devido à natureza volumosa dos anéis de benzeno (Yousif e Haddad, 2013). Em sua estrutura o PS apresenta anéis aromáticos que não permitem uma maior aproximação das cadeias poliméricas (Figura 3.10 (a)), resultando em um arranjo ao acaso de suas cadeias macromoleculares (Figura 3.10 (b)). Essa observação é verificada, quando se compara com polímeros quase lineares que possuem elevada cristalinidade, como no caso do polietileno (Victor, 2014).

Figura 3.10 - (a) Estrutura parcial da cadeia do poliestireno e representação da (b) cadeia molecular do PS.



Fonte: Adaptado de Amianti (2005).

Poliestirenos semi-cristalinos são obtidos via catálise estereoquímica, que obrigam os grupos benzênicos a assumir um arranjo regular ao longo da cadeia principal com elevado grau de orientação interna. De acordo com Montenegro e Serfaty (2002), devido às suas propriedades especiais, o PS pode ser utilizado numa vasta gama de aplicações, sendo comercialmente vendidos em três formas típicas:

- ✓ *Cristal ou Standard*: Possui como características principais a transparência, o alto brilho e a fácil coloração (pela adição de agentes corantes). As denominações de poliestireno normal e de estireno homopolímero são também utilizadas. As principais

aplicações são nas embalagens para a indústria alimentícia, copos descartáveis e caixas para CDs e fitas cassete.

- ✓ *Poliestireno Expandido (EPS)*: é obtido por meio da expansão da resina de PS durante a sua polimerização, se encontram na natureza como uma espuma rígida, sendo a expansão realizada por meio da injeção de um agente químico na fase de reação da polimerização. Os hidrocarbonetos criogênicos (Ex.: gás carbônico) são os agentes de expansão mais utilizados. As principais aplicações desses materiais são na proteção de embalagens e no isolamento térmico.
  
- ✓ *Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)*: são compostos obtidos pela modificação do poliestireno com elastômeros de polibutadieno, sendo o produto da polimerização de uma solução de estireno-butadieno. Forma-se um sistema de duas fases devido à imiscibilidade do poliestireno e do polibutadieno. Assim, o poliestireno forma a fase contínua e o polibutadieno, a fase dispersa.

O poliestireno é um tipo de plástico que é usado para uma variedade de funções, incluindo itens rígidos, como estruturas de geladeira, cabides, caixas de DVD e cartuchos de impressora. Um dos usos importantes do PS é na fabricação de lâmpadas de sinalização de cobertura de alguns automóveis (Yousif e Haddad, 2013). É usado para produzir materiais de isolamento na forma de espuma, na confecção de fios de bocais, na fabricação de utensílios domésticos como talheres, depósitos e copos, e muitos outros objetos onde um plástico razoavelmente rígido e econômico de várias cores é desejado.

Na construção civil, o poliestireno é largamente utilizado, uma vez que origina peças com superfícies brilhantes e polidas. O poliestireno (HIPS) é utilizado em materiais sanitários, pois graças à incorporação de uma fase elastomérica à matriz termoplástica do poliestireno confere ao material final excelentes propriedades mecânicas, tornando-o quase inquebrável sem sofrer alterações devido à ação de produtos químicos. Adicionalmente, é possível à adição de essências aromáticas, tornando os produtos perfumados. O isopor (forma expandida do poliestireno) pode ser aplicado em pisos flutuantes, no interior de paredes divisórias,

decoreção, forros, isolamento acústico e térmico (Isaia, 2010). Também é usado como isolamento na parede do edifício.

Sua dureza, natureza hidrofóbica e composição química fazem com que ele persista na natureza sem qualquer decomposição por longo período de tempo, causando poluição ambiental (Singh e Sharma, 2008). Os polímeros, como no caso do poliestireno, são produzidos em quantidades cada vez maiores, resultando em uma maior quantidade de resíduos gerados, levando a um aumento dos custos para remoção desses materiais do meio ambiente (Makai, Kiss e Mucsi, 2016). Esta é a razão pela qual é importante otimizar as abordagens práticas de reciclagem de resíduos, como prevenção, minimização ou reutilização.

### 3.7 Blendas poliméricas

Segundo Qin (2016), blendas poliméricas são misturas nas quais pelo menos dois polímeros são combinados para criar um novo material com propriedades físicas diferentes. Podem ser divididas em três categorias:

- ✓ Misturas poliméricas imiscíveis ou heterogêneas: os polímeros constituintes existem em fases separadas e as respectivas temperaturas de transição vítrea são observadas.
- ✓ Misturas poliméricas compatíveis: Trata-se de uma mistura polimérica imiscível que exibe propriedades físicas macroscopicamente uniformes, causadas por interações suficientemente fortes polímeros componentes.
- ✓ Misturas poliméricas miscíveis ou homogêneas: estas misturas são frequentemente feitas de polímeros com estruturas químicas semelhantes, resultando em uma mistura de polímeros com uma estrutura de fase única, sendo uma única temperatura de transição vítrea observada.

Um dos parâmetros mais importantes no estudo das blendas é a miscibilidade, sendo esse dependente de três principais fatores: da compatibilidade, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições experimentais (T, P, solvente, etc.). Misturas poliméricas termodinamicamente miscíveis são caracterizadas por uma única fase

amorfa e uma única transição vítrea. Usualmente a miscibilidade de uma blenda é avaliada pela aparência já que a separação de fases causa transparência limitada ou espalhamento de luz (Kumaraswamy et al., 2006). No entanto, uma simples análise visual pode não ser confiável, já que os domínios podem apresentar índices de refração muito próximos ou serem pequenos em relação ao comprimento de luz, limitando a extensão do espalhamento de luz. Por outro lado, blendas miscíveis com uma fase amorfa, podem também conter uma fase cristalina, a qual espalha luz e reduz a transparência.

O interesse nestes materiais surgiu principalmente da capacidade de modificar propriedades mecânicas (por exemplo, endurecimento de borracha) e de adequar propriedades para aplicações particulares (Runt e Huang, 2002).

### 4. METODOLOGIA

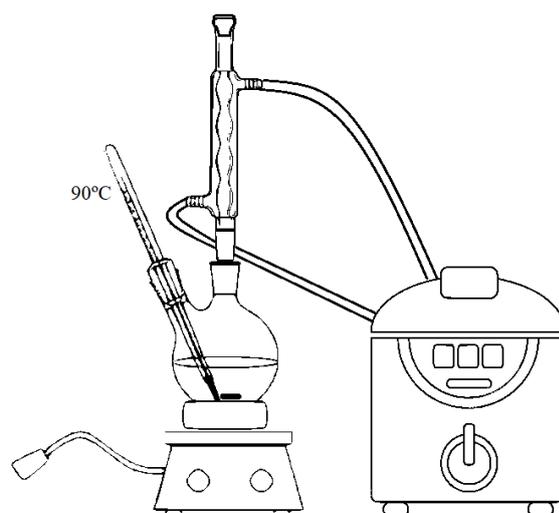
#### 4.1 Materiais

A lignina Kraft em pó foi fornecida pela empresa SUZANO<sup>®</sup> Papel e Celulose (São Paulo, Brasil). Granulos comerciais de ureia foram adquiridos da empresa Adubos Paranaíba (Uberlândia, Brasil). A solução aquosa de poli álcool de vinila (40% v/v) foi obtida através da empresa NORQUIMA (Brasil). Poliestireno foi fornecido pela empresa Monsanto Ltda. Álcool metílico (P.A., Dinâmica, Brasil), acetona (P.A., Impex, Brasil) e Clorofórmio (PA, Proquímica, Brasil) foram utilizados como solventes. Como modificador da lignina, utilizou-se ácido oxálico (P.A., Synth, Brasil). Ácido clorídrico (P.A., LS Chemicals, Índia), ácido tricloroacético (P.A., Proquímica, Brasil) e p-dimetilaminobenzaldeído (P.A., Êxodo científica, Brasil) foram utilizados na quantificação de nitrogênio liberado em água.

#### 4.2 Acetilação da Lignina

O ensaio foi realizado conforme a metodologia descrita por Sadeghi et al. (2017). Desta maneira, pesou-se 30 g de lignina seca e 15 g de ácido oxálico que foram colocadas em um balão de fundo chato (500 mL). Em seguida, completou-se o volume do mesmo com água destilada. Em seguida, a mistura foi colocada sob agitação magnética (100 rpm, IKA C MAG HS7) a 90°C. Um condensador foi colocado no topo do balão acoplado a um banho termostatizado (TE - 2005, Tecnal) ajustado a 20°C, a fim de evitar a evaporação da água. Um esquema do processo é apresentado na Figura 4.1. Após 15 h, o produto reagido na forma de sedimento marrom escuro foi separado por filtração a vácuo (Papel filtro 8 µm, Vetec Sigma-Aldrich, Brasil) e seco em estufa a 50 °C por 24 h.

Figura 4.1 - Esquema da acetilação da lignina Kraft.



### 4.3 Preparo das soluções poliméricas de recobrimento

As soluções de lignina foram preparadas a partir da diluição em acetona dos pós de lignina in natura e após acetilação na proporção mássica de 1:10, conforme como sugerido por Sadeghifar et al. (2017). A solução aquosa de PVA foi primeiramente seca a 100°C por 24 h, logo após o PVA foi então diluído em álcool metílico na proporção mássica de 1:8, conforme sugerido por Wong et al. (2007). A retirada da água desta solução aquosa comercial fez-se necessária para evitar a dissolução da ureia no momento do recobrimento com o polímero. A solução de poliestireno foi preparada através da dissolução da amostra em clorofórmio numa proporção de 1:10, conforme a metodologia sugerida por Muslim et al. (2015).

Para o preparo das blendas poliméricas, diferentes composições percentuais mássicas entre a lignina Kraft in natura – PVA e lignina Kraft e poliestireno foram consideradas, conforme apresentado na Tabela 4.1. A massa da mistura de lignina in natura e PVA foi solubilizada em metanol na proporção mássica de 1:8. Já a solução de lignina e PS foi solubilizada em clorofórmio na proporção mássica de 1:10.

Tabela 4.1 - Nomenclatura das blendas poliméricas preparadas pela mistura de lignina in natura com PVA e de lignina com PS.

<b>Composição percentual mássica</b>	<b>Identificação da mistura</b>
25% Lignina Kraft + 75% PVA	25L75P
50% Lignina Kraft + 50% PVA	50L50P
75% Lignina Kraft + 25% PVA	75L25P
25% Lignina Kraft + 75% PS	25L75PS

Todas as misturas foram preparadas sob agitação magnética (100 rpm, IKA C MAG HS7) a temperatura ambiente, por aproximadamente 3 h, a fim de se obter a homogeneização completa da solução.

#### 4.4 Determinação da viscosidade dinâmica das soluções poliméricas

Para determinação da viscosidade dinâmica, utilizou-se um viscosímetro Brookfield DV III - ultra. Verificou-se o alinhamento do equipamento antes de iniciar o processo de determinação das viscosidades. Configurou-se a viscosidade de Brookfield para o Spindle SC4-34. Para as soluções analisadas, iniciou-se o procedimento com uma rotação de 20 rpm incrementando-se 20 rpm até atingir 200 rpm. A temperatura foi mantida à 25°C. Os valores de viscosidade reportados neste trabalho referem-se de fato a valores médios, obtidos por duplicata de leitura do equipamento em cada valor de velocidade de rotação especificada.

Os materiais viscoplásticos são fluidos não-newtonianos, nos quais um diferencial de pressão (tensão de cisalhamento) é necessário para que estes iniciem o fluxo e, sendo assim, a viscosidade aparente desses materiais diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (Ahmed e Meehan, 2012). Entre as equações para ajuste de viscosidade de soluções poliméricas e viscoplásticas, o modelo power law (Equação 4.1) e o modelo de Bingham plastic (Equação 4.2) foram escolhidos para este trabalho, pois são modelos que representam melhor o comportamento de soluções poliméricas (Huang et al., 2019) e viscoplásticas (Zinani e Frey, 2007).

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4.1)$$

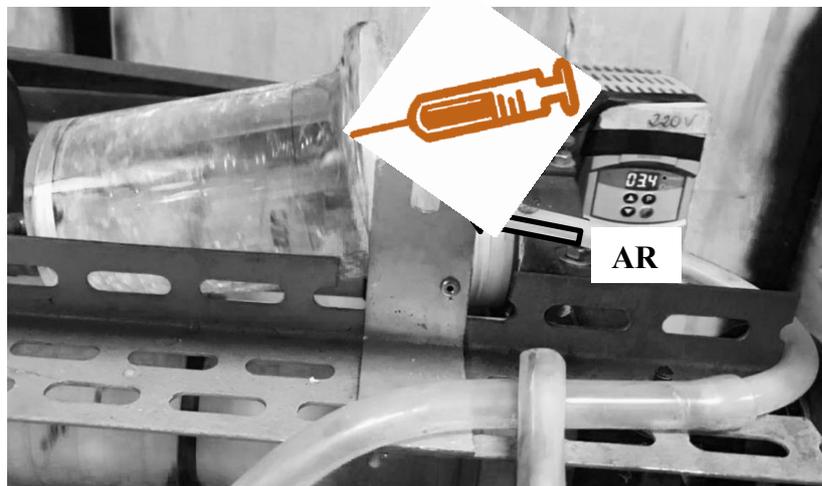
$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma} \quad (4.2)$$

Sendo  $\tau$  a taxa de deformação ( $\text{sec}^{-1}$ ),  $\tau_0$ ,  $k$  e  $n$  constantes de cada modelo específico e  $\gamma$  a tensão cisalhante ( $\text{N m}^{-2}$ ).

#### 4.5 Processo de recobrimento

Inicialmente a ureia foi peneirada com uma peneira de abertura 2,83 mm (Granutest, Telastem Peneiras para Análises LTDA., Brasil) para obtenção de grânulos a serem recobertos com diâmetros de 2 a 3 mm, sendo removidos aqueles que apresentavam imperfeições. Em seguida 10 g de ureia foram pesados em uma balança analítica (AX 200, SHIMADZU) e colocadas em um tambor rotativo a 50 rpm, com fluxo de ar comprimido de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 4.2. Após a inserção dos grânulos de ureia, com o auxílio de uma seringa, as soluções de recobrimento foram inseridas lentamente. Dessa forma, utilizaram-se quantidades suficientes de solução para recobrimentos de 10, 15 e 25% em massa de filme polimérico.

Figura 4.2 - Processo de recobrimento.



A porcentagem de recobrimento para cada fertilizante produzido foi mensurada após recobrimento através da Equação 4.3.

$$\% = \frac{(M_f - M_0)}{M_f} 100 \quad (4.3)$$

Sendo  $M_f$  a massa final do fertilizante e  $M_0$  a massa de ureia utilizada.

## 4.6 Caracterizações

### 4.6.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados qualitativos dos grupamentos presentes nas amostras sólidas de lignina Kraft in natura, lignina Kraft acetilada, soluções metélicas de PVA, blendas PVA-lignina, solução de PS e blenda PS-lignina foram obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro FTIR (Perkin Elmer, Spectrum two), na faixa de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para a detecção das bandas das amostras, utilizou-se um atenuador de reflexão total (ATR).

### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As investigações morfológicas da ureia e dos recobrimentos poliméricos foram realizadas por meio de digitalização de microscopia eletrônica de varredura (SEM, Carl Zeiss, modelo EVO MA10) e com o auxílio do software ImageJ. As amostras foram analisadas no formato esférico e cortadas transversalmente, sendo obtidas imagens da parte externa e da parte interna dos grânulos. Para as imagens de MEV, as amostras foram primeiramente cobertas com ouro utilizando um equipamento de pulverização a vácuo (LEICA EM SCD050) por 120 s a 50 mA.

### 4.6.3 Distribuição granulométrica

Para a técnica de análise do tamanho de partículas foi utilizado um analisador do tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000, onde a amostra do pó foi dispersa em água destilada para a realização das análises.

#### 4.6.4 Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)

Com o intuito de se determinar a variação de massa das amostras de lignina Kraft in natura, lignina Kraft acetilada, PVA, PS e ureia comercial, além de possíveis fenômenos associados às reações físico-químicas desses materiais durante tratamento térmico, foram realizadas análises TG e DTA através de um analisador termogravimétrico modelo DTG-60H, marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ), com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  de 30 a  $1200^\circ\text{C}$ .

#### 4.6.5 Medição do ângulo de contato das superfícies dos fertilizantes

As soluções poliméricas preparadas foram espalhadas em lâminas de plástico e o ângulo de contato dos filmes poliméricos preparados foi verificado em um instrumento de medição de ângulo de contato óptico baseado em vídeo (Dataphysics, modelo SCA20). Primeiramente, as amostras foram secas ao ar e à temperatura ambiente por 48h. Os valores do ângulo de contato com a água foram obtidos pela média de pelo menos 3 medidas.

#### 4.6.6 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

As amostras foram analisadas em um analisador térmico DSC da TA-Instruments, modelo SDT Q600, com uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ , com fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  no intervalo de temperatura entre 30 a  $400^\circ\text{C}$  utilizando aproximadamente 10mg de cada amostra em cadinho de platina. Através das curvas de DSC podem-se determinar os picos de temperaturas de transição vítrea, fusão e entalpias do processo.

#### 4.6.7 Ensaios de tração

Foram preparados filmes de PVA, PS e blendas 25L75P, 50L50P e 25L75PS, sendo as análises feitas em triplicata para cada corpo de prova, tendo essas dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 (2003), de 10 mm de largura, 30 mm de comprimento e 80  $\mu\text{m}$  de espessura. Os ensaios de tração foram realizados na Faculdade de Engenharia Civil - FEC/UFU, utilizando-se o equipamento Instron modelo 5982 (Figura 4.3), a uma velocidade de 2  $\text{mm min}^{-1}$  e uma célula de carga de 5kN. As propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade foram calculadas através do software Bluehill 3.

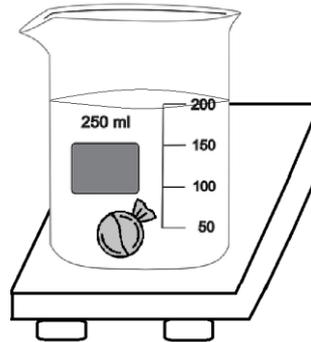
Figura 4.3 - Equipamento utilizado para ensaio de tração



#### 4.7 Teste de Imersão em água

Os ensaios de liberação da ureia foram desenvolvidos em água visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo, à temperatura ambiente. As condições experimentais seguiram a metodologia adaptada descrita por Bortoletto et al. (2016), na qual 10 g de ureia in natura e encapsulada com cada solução polimérica foram pesados com precisão e colocados num saco de malha de nylon e em seguida colocadas em béqueres de 250 mL contendo 200 mL de água destilada sem agitação, conforme visto na Figura 4.4

Figura 4.4 - Teste de Imersão em água.



Os béqueres foram vedados com filme plástico para minimizar as perdas por evaporação, e alíquotas de 1,5 mL foram recolhidas em diferentes tempos, sendo esse mesmo volume devolvido para o béquer a fim de se obter um volume constante para o meio. A determinação da concentração de ureia liberada foi analisada por meio de Espectrometria UV-Vis (equipamento Shimadzu, UV-1280), utilizando a metodologia de With et al. (1961). A metodologia consiste na preparação do reagente de Ehrlich (5,0 g de 4-4' dimetilaminobenzaldeído + 20 mL de ácido clorídrico PA, completando-se o volume com água destilada para 100 mL) e na solução de 10% ácido tricloroacético. Para determinação de ureia no meio, 500  $\mu$ L da amostra retirada é misturada com 2,5 mL da solução 10% de ácido tricloroacético e 500  $\mu$ L do reagente de Ehrlich, sendo a absorbância medida à 435 nm (Bortoletto et al., 2016). As leituras foram feitas em duplicata.

#### 4.8 Modelos não-lineares

Os dados experimentais de liberação de nitrogênio com o tempo foram ajustados para os modelos de cinética de ordem zero (Equação 3.1), Higuchi simplificado (Equação 3.2), Peppas-Sahlin (Equação 3.3) e Korsmeyer-Peppas (Equação 3.4), conforme sugerido por Costa e Lobo (2001) e Sempeho et al. (2014). O expoente do modelo de Peppas-Sahlin foi considerado igual a 0,5 para representar uma difusão em um filme, conforme sugerido por Peppas e Sahlin (1989). As equações dos referidos modelos foram apresentadas no item 3.5.1 deste trabalho. O ajuste não linear dos dados experimentais aos modelos apresentados foi realizado pelo método dos mínimos quadrados utilizando o software statistica 10.0.

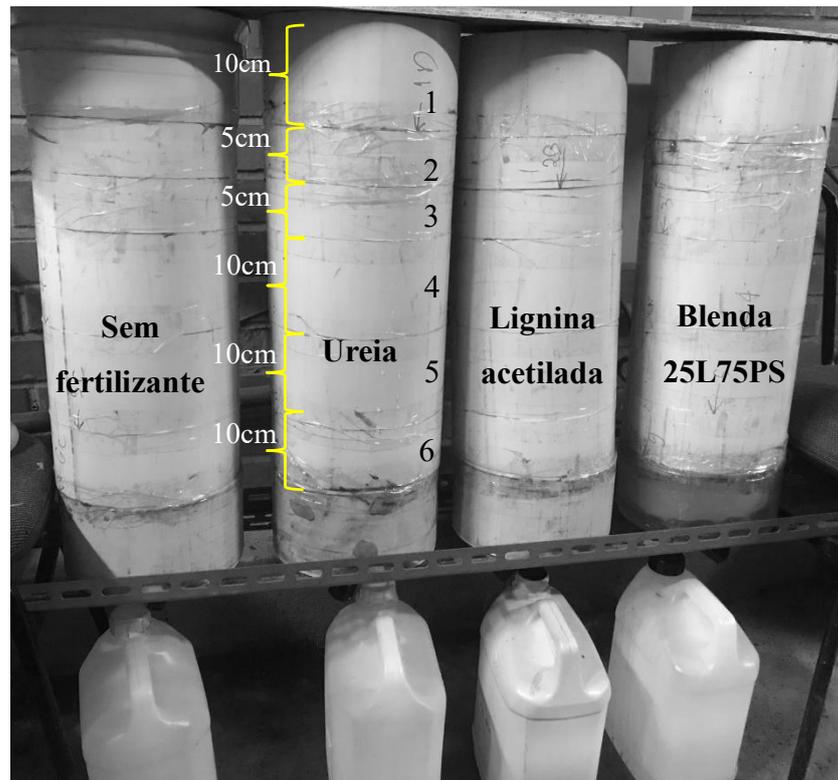
#### 4.9 Ensaio de Lixiviação

O experimento foi instalado no Núcleo de Bioprocessos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Os tratamentos foram aplicados em amostras de ureia revestida com 10% (mássico) de soluções contendo lignina que apresentaram melhores resultados durante os ensaios de imersão em água (lignina acetilada e blenda 2575PS), uma vez que esses materiais apresentam vantagens em relação ao tempo de liberação e à biodegradabilidade do filme formado nos grânulos de ureia. A parcela experimental foi composta por quatro colunas de lixiviação de 50 cm de altura e 20 cm de diâmetro, sendo dividida em 6 anéis (4 anéis de 10 cm de altura e 2 anéis de 5 cm de altura), que foram acoplados e fixados com o auxílio de uma fita adesiva. Os mesmos foram enumerados de 1 à 6. Essa fita foi passada em cada junção do anel por quatro vezes para evitar o escorrimento de água pelas paredes da coluna. Na parte inferior de cada coluna, foi adaptada uma peneira de PVC e uma manta acrílica para evitar a perda de solo. Uma redução de PVC e garrafas plásticas foram colocadas na base de cada um dos lisímetros, para a coleta do lixiviado (Figura 4.5). O lisímetro sem revestimento foi produzido para controle e melhor entendimento do fenômeno.

Os lisímetros foram preenchidos com as amostras de solo providas da UFU Campus Santa Mônica, que foram secas ao ar e passadas em uma peneira com malha de 2 mm de diâmetro. As fontes de nitrogênio foram aplicadas na dose de 120 kg ha<sup>-1</sup> de N na parte superior da coluna de lixiviação e incorporadas no primeiro anel da coluna (5 cm) (França et al., 2011).

As amostras de solo, depois de acondicionadas nas colunas, foram umedecidas até atingirem 80% de saturação. Durante 51 dias, uma irrigação equivalente a uma chuva de 206,65 mm (6,48 L 0,0314 m<sup>-2</sup>), passou pelos lisímetros, sendo esse valor referente à média anual de chuvas em Uberlândia. Diariamente, 127,2 mL de água foram adicionados em cada coluna, cuja área era de 0,0314 m<sup>2</sup>. A cada dois dias o lixiviado foi retirado das garrafas plásticas que ficavam embaixo das colunas e, posteriormente, analisados e colocados em galões de 5 L. Ao fim do experimento a quantidade de nitrogênio total foi quantificada para cada lisímetro.

Figura 4.5 - Lisímetros



#### 4.9.1 Determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl

O método de Kjeldahl baseia-se na transformação do nitrogênio da amostra em sulfato de amônio através da digestão com ácido sulfúrico e posterior destilação com liberação da amônia, que é fixada em solução ácida e titulada. Sendo este método dividido em 3 etapas principais: a digestão, destilação e titulação.

- ✓ Digestão: durante esta etapa ocorre o aquecimento da amostra com ácido sulfúrico concentrado até que o hidrogênio e o carbono sejam oxidados. No sentido de aumentar a velocidade de oxidação da matéria orgânica e temperatura de ebulição do ácido é adicionada uma mistura catalítica à reação.
- ✓ Destilação: nesta etapa ocorre a transformação do nitrogênio presente na solução na forma de sulfato de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em  $\text{NH}_3$  gasoso. Através da adição de NaOH concentrado e aquecimento, ocorre a liberação da amônia que é separada da mistura

por destilação. Seguidamente o gás formado reage com uma solução coletora de ácido bórico, formando borato de amônio.

- ✓ Titulação: consiste na titulação do borato de amônio com uma solução de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico padronizadas.

#### 4.9.1.1 Procedimento experimental

Esse método é usualmente classificado em macro, semi-micro e micro Kjeldahl de acordo com a quantidade absoluta de proteína na amostra que vai sofrerá digestão. No laboratório utilizou-se o procedimento micro-Kjeldahl e realizou-se a determinação em duplicata.

- ✓ Digestão:

- 1) Pesou-se em balança analítica 0,5 g da amostra e transferiu-se para tubo de Kjeldahl;
- 2) Adicionou-se cerca de 2,5 g de mistura catalítica (sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de cobre penta hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) p.a na proporção 1:10 em peso e em seguida 7 mL de ácido sulfúrico p.a. foram adicionados;
- 3) Aquecer o tubo em bloco digestor seguindo uma rampa, assim, a princípio aqueceu-se lentamente (iniciando-se com temperatura em torno de  $100^\circ\text{C}$  por cerca de 30 minutos); logo após, aumentou-se a temperatura para  $250^\circ\text{C}$  (em torno de 30 minutos) elevando gradativamente para  $450^\circ\text{C}$  até que o líquido tornou-se límpido e transparente, de tonalidade azul-esverdeada. Deixou-se esfriar a temperatura ambiente e adicionou-se em torno de 10 mL de água destilada.

- ✓ Destilação:

- 1) Acoplou-se ao destilador um erlenmeyer contendo cerca de 20 mL de solução de ácido bórico a 4 % com 4 gotas de solução de indicador misto (0,132 g de vermelho de metila e

cerca de 0,06 g de verde de bromo cresol, dissolvidos em aproximadamente 200 mL de solução de álcool etílico a 70 % (v/v));

2) Adaptou-se o tubo de Kjeldahl ao destilador e adicionou-se solução de hidróxido de sódio a 50 % até que a mesma tornou-se negra (cerca de 20 mL);

3) Procedeu-se à destilação. Recolheu-se o volume necessário para a completa destilação da amônia (aproximadamente 75 mL). A solução coletora foi mantida fria durante a destilação.

✓ Titulação:

Titulou-se a amostra com solução de ácido clorídrico 0,1 N até a viragem do indicador.

✓ Cálculos

$$\%N = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,014 \cdot 100}{p}$$

Sendo,  $N$  o nitrogênio total,  $V$  o volume em mililitros de solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  gastos na titulação após a correção do branco;  $M$  a molaridade teórica da solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $f$  o fator de correção da solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $p$  a massa da amostra em gramas.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

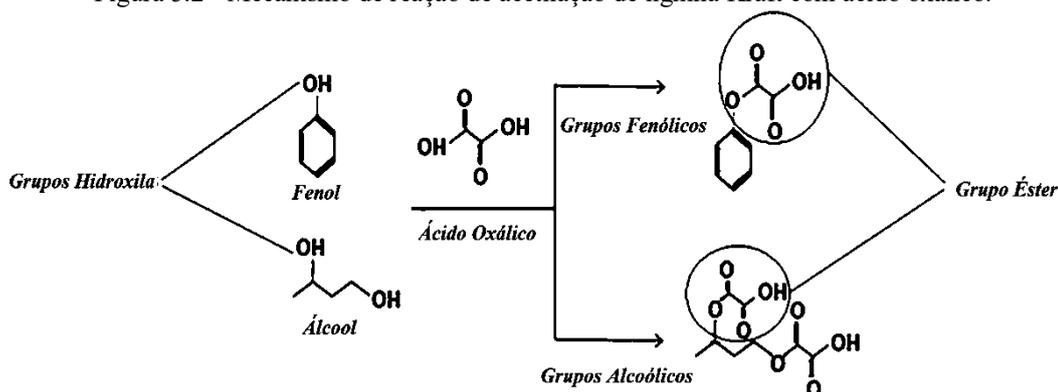
Através da reação de acetilação, buscou-se obter um melhoramento das propriedades hidrofóbicas da lignina Kraft utilizando o ácido oxálico como reagente, pois a macromolécula de lignina contém vários grupos funcionais, tais como grupos metoxila, hidroxila e álcool benzílico, e poucos grupos aldeídos terminais (Behin e Sadeghi, 2016). Os grupos funcionais hidroxila, principalmente os grupos hidroxila fenólica e alcoólica, podem resultar em aumento da hidrofobicidade da lignina. Após a reação de acetilação, a lignina tornou-se mais escura, sendo seu aspecto ilustrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Lignina antes e após a reação de acetilação: (a) lignina Kraft in natura (b) Lignina Kraft modificada.



A Figura 5.2 mostra o mecanismo esquemático simplificado da reação de acetilação com ácido oxálico. A reação envolve a substituição de um átomo de hidrogênio de um grupo hidroxila por um grupo acetila. A acetilação da lignina resultou na perda parcial ou total da ligação O-H, devido à substituição dos grupos OH por grupos carbonila (Sadeghi et al., 2017).

Figura 5.2 - Mecanismo de reação de acetilação de lignina Kraft com ácido oxálico.



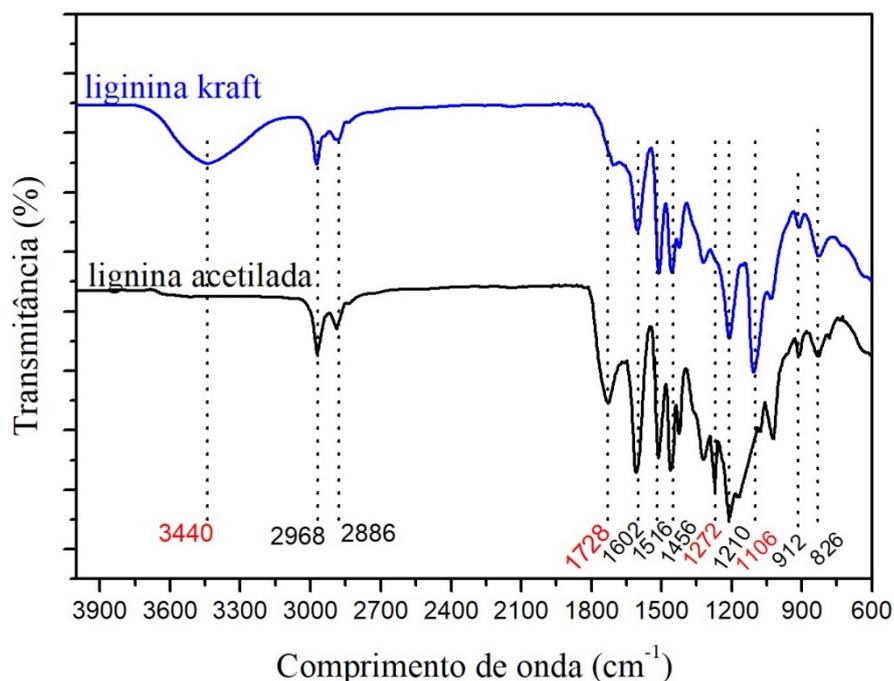
Fonte: Adaptado de Sadeghi et al. (2017).

## 5.1 Caracterização Estrutural por FTIR de Lignina Kraft, Lignina Kraft acetilada, solução de PVA, PS e blendas.

### 5.1.1 FTIR lignina Kraft in natura e lignina Kraft acetilada

A fim de identificar a modificação da lignina Kraft in natura, foram realizadas nas amostras caracterizações estruturais com o auxílio das técnicas de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sendo estes resultados apresentados na Figura 5.3.

Figura 5.3 - FTIR lignina Kraft e lignina acetilada.



Para a amostra de lignina Kraft in natura tem-se uma forte e ampla ligação de absorção entre 3100 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída à vibração de alongamento de OH, indicando a presença de grupos hidroxila alcoólicos e fenólicos envolvidos em ligações de hidrogênio (Sadeghi et al., 2017). Os picos 2968 e 2886  $\text{cm}^{-1}$  apresentam uma banda de absorção, decorrentes do estiramento C–H em metoxilas aromáticas e em grupos metil e metileno de cadeias laterais, devido possivelmente à presença de ácidos graxos na amostra (Chen et al., 2014). Os picos 1602, 1516, 1456 estão relacionados com as vibrações das ligações –C=C– e C–C em anéis aromáticos (Chen et al., 2016). As ligações a 1106 e 1210  $\text{cm}^{-1}$  são referidas aos grupos alcoólicos secundários e pela vibração de ligações C–O em grupos fenólicos e por vibração de C–O–C em grupos etéricos, respectivamente (Behin e Sadeghi et al., 2016). Os picos 912 e 826  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às ligações –C–H fora do plano em posições 2 e 6 de anéis do tipo S e em todas as posições nos anéis do tipo H (Chen et al., 2016).

Os espectros de FTIR da lignina Kraft in natura e da lignina Kraft acetilada mostram diferenças estruturais entre eles. A reação de acetilação mudou a estrutura da lignina Kraft in natura quando as principais bandas de absorção (C=O) dos grupos acetila foram identificadas em 1728  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas ao grupo ácido carboxílico que se formou pela substituição de átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila por grupos acetila (Sadeghi et al., 2017). A nova ligação a 1272  $\text{cm}^{-1}$  de lignina acetilada é característica da vibração de estiramento C–O de ésteres e grupos ácidos (Chen et al., 2014), além disso, houve um aumento da intensidade do pico 1516  $\text{cm}^{-1}$  também caracterizando aumento das vibrações de estiramento C–O, das ligações C–C e –C=C– de anéis aromáticos respectivamente. Também o pico de 3440  $\text{cm}^{-1}$  de absorção é reduzido após a acetilação.

Portanto, pode-se concluir que grupos hidroxila na lignina Kraft in natura foram acetilados e substituídos por grupos acetila (Behin e Sadeghi et al., 2016). O aumento da intensidade do pico 2968  $\text{cm}^{-1}$  é predominantemente devido ao alongamento de C–H em grupos metoxi aromáticos, provavelmente resulta da adição de grupos metila e metileno às cadeias laterais do sulfonato de lignina acetilada (Sadeghi et al., 2017).

### 5.1.2 FTIR PVA e Blendas

A Tabela 5.1 mostra as principais bandas do PVA e suas respectivas atribuições.

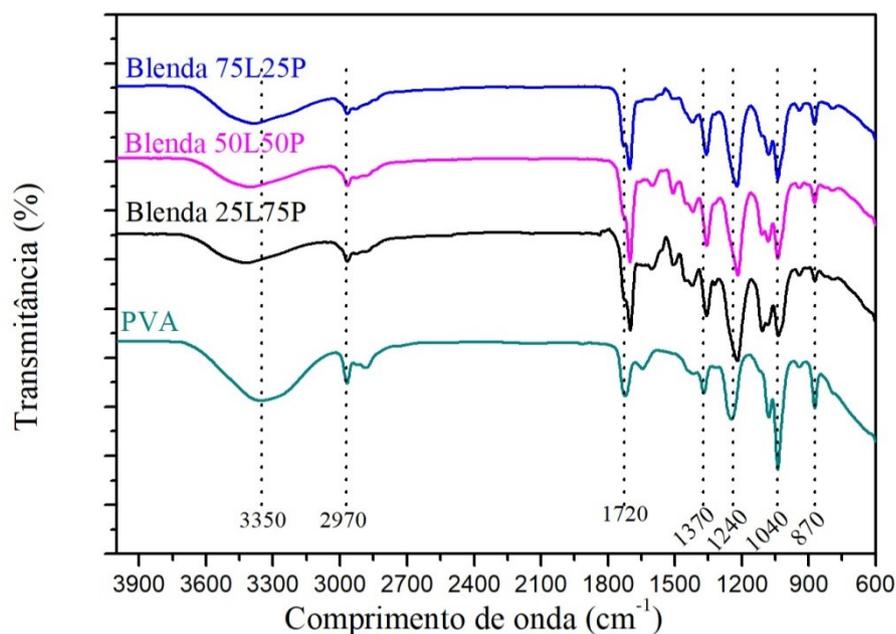
Tabela 5.1 - Principais bandas do PVA e suas atribuições

Ligações dos grupos funcionais	Faixa de comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )
O–H do meio intermolecular e ligações de hidrogênio intramoleculares	3550–3200
C–H de grupos alquílicos e aldeídos	2840–3000
C–O	1750–1735
C–O–C	1150–1085
CH <sub>2</sub>	1461–1417

Fonte: Mansur et al. (2008).

A Figura 5.4 mostra os espectros de FTIR da solução de PVA e das soluções de Blenda (PVA).

Figura 5.4 - FTIR das soluções de PVA, blenda 25L75P, 50L30P e 75L25P.



Todos os principais picos relacionados à hidroxila e grupos acetato foram observados. As grandes bandas observadas entre 3550 e 3200 cm<sup>-1</sup> estão ligadas ao alongamento das ligações O–H do hidrogênio intermolecular e intramolecular. A banda vibracional observada entre 2840 e 3000 cm<sup>-1</sup> refere-se ao alongamento C–H dos grupos alquila e o picos entre 1740

e  $1720\text{ cm}^{-1}$  são devidos ao alongamento de C=O em grupos carbonilas (Mansur et al., 2008). As vibrações de deformação da ligação C – H aparece na região de  $1427 - 1330^{-1}\text{ cm}$ . Os picos entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos grupos éter (C-O) e as bandas do anel acetal (C-O-C). As bandas de deformação são observadas perto de  $900-500\text{ cm}^{-1}$ , podem estar relacionadas com balanço das ligações CH<sub>2</sub> (Reis et al., 2006). Nota-se que com a adição da lignina ao PVA, o pico entre  $3550$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  tem sua intensidade diminuída, além disso, houve um deslocamento do pico conforme evidenciado por Ko et al. (2018).

### 5.1.2 FTIR poliestireno e Blenda 25L75PS

Na Tabela 5.2 são apresentadas as faixas de frequência de absorção para os principais grupos funcionais do poliestireno, além disso, as principais bandas do PS e da Blenda 25L75P podem ser vistas na Figura 5.5.

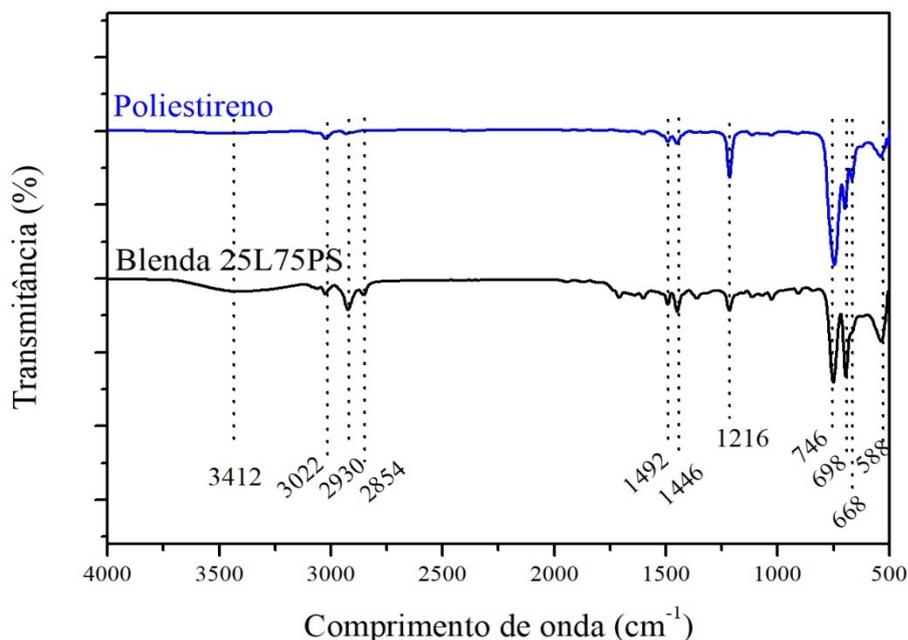
Tabela 5.2 - Principais bandas de absorção no FTIR do poliestireno.

Tipo de Ligação	Grupo Funcional	Faixa de Frequência de Absorção (cm <sup>-1</sup> )
-CH-	aromático	3100 - 3000
-CH-	alifático	2960 - 2850
-C=C-	aromático	1600 - 1450
-CH <sub>2</sub> -	aromático	1470 - 1430
-CH-	aromático mono substituído fora do plano	770 - 730 ou 710 - 690

Fonte: Lee (1997).

Conforme descrito por Muller et al. (2012), os picos de absorbância do poliestireno estão localizados em uma ampla faixa de escala de espectros. O pico a  $3022\text{ cm}^{-1}$  esta ligado a vibração de alongamento -C-H em aromáticos, as bandas a  $2930$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondem a alongamento das ligações -C-H em alifático. Os próximos três picos que estão localizados em  $1492$  e  $1446\text{ cm}^{-1}$  indicam vibração de alongamento de ligação -C-H em aromático.

Figura 5.5 - FTIR PS e blenda 25L75PS.

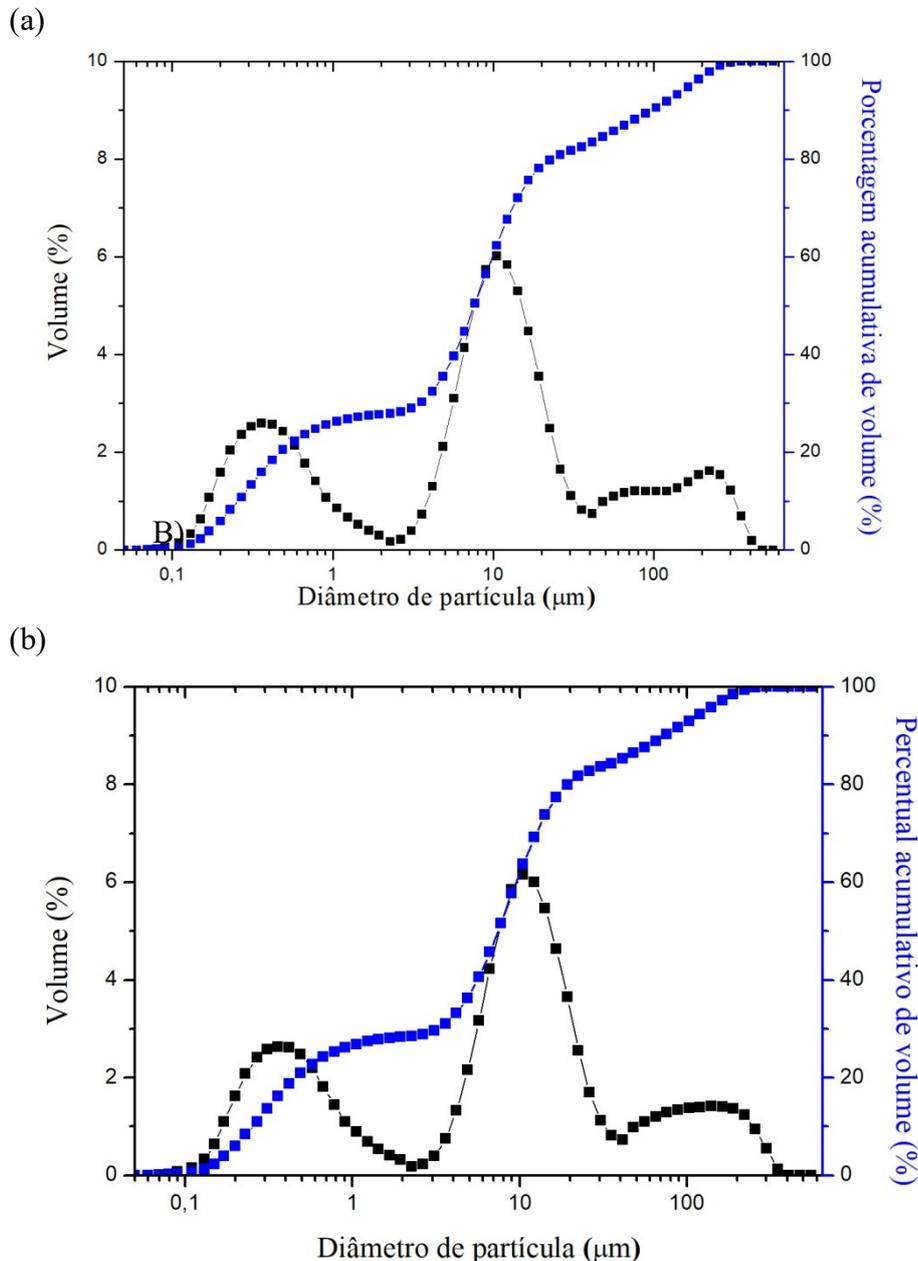


O pico localizado a  $1216\text{ cm}^{-1}$  corresponde as ligações -C-H no plano flexão. As fortes bandas de absorção em  $746$ ,  $698$ ,  $668$  e  $588\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à curvatura fora do plano das ligações -C-H. Este mesmo comportamento foi evidenciado por Darko et al. (2013). Nota-se também que para a blenda que o pico localizado a  $2939\text{ cm}^{-1}$  do poliestireno teve sua intensidade aumentada, devido ao estiramento das ligações C-H em aromáticos presentes na lignina Kraft, também que a solução blenda apresentou o surgimento de um pico a  $3412\text{ cm}^{-1}$ , ligado as ligações -OH.

## 5.2 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser

A distribuição do tamanho de partícula para a lignina Kraft antes e após processo de acetilação foi verificada por análise a laser, sendo os resultados mostrados na Figura 5.6.

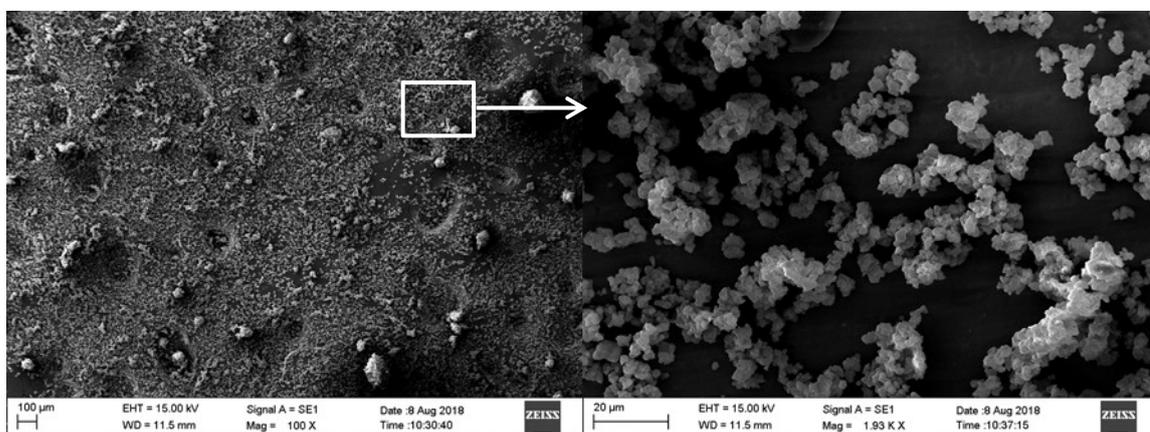
Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de partícula para (a) lignina Kraft e (b) lignina Kraft acetilada.



Os resultados da Figura 5.6 (a) indicam um diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$ ) de  $7,43\mu\text{m}$ , com as partículas variando em uma faixa de  $0,26$  a  $74,36\mu\text{m}$  ( $D_{10}$ - $D_{90}$ ) para lignina Kraft. Esta alta variação na distribuição do tamanho de partículas para ambas as amostras, bem como o tamanho médio das partículas relativamente baixo, são fatores que influenciam bastante no processo de dispersão durante o processo de fabricação de fertilizantes de liberação controlada, pois partículas muito pequenas possuem alta energia de superfície, aumentando a capacidade de adesão (Souza et al., 2013). Os resultados para a lignina modificada foram bastante próximos ao da lignina Kraft (Figura 5.6 (b)), desta forma,

obtiveram-se os seguintes resultados ( $D_{50}$ ) de  $7,40 \mu\text{m}$ , com as partículas variando em uma faixa de  $0,25$  a  $75,92 \mu\text{m}$  ( $D_{10}$ - $D_{90}$ ). Na Figura 5.7, encontra-se o MEV do pó da lignina Kraft.

Figura 5.7- Imagens obtidas por MEV, em diferentes escalas, para lignina Kraft.

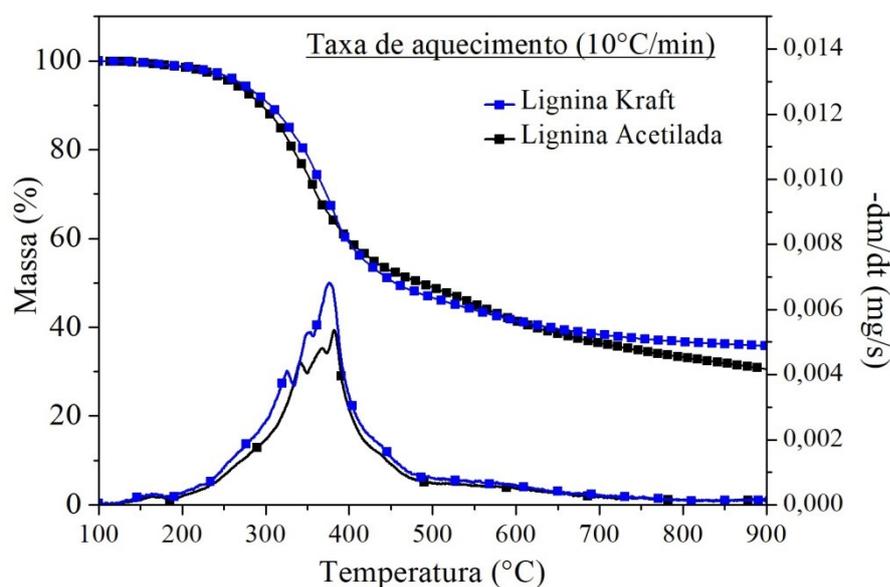


Através da Figura 5.7, observou-se que os grãos do pó de lignina Kraft, apresentaram algumas regiões com alta aglomeração possuindo formatos e diâmetros variados, com partículas de tamanho médio de aproximadamente  $7,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$  medidos através do software ImageJ, o que confirma os resultados obtidos pela técnica de distribuição do tamanho de partícula por laser. Para lignina Kraft acetilada os resultados foram semelhantes.

### 5.3 Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

As curvas TG/DTA para a amostra de lignina Kraft e lignina Kraft acetilada estão representadas na Figura 5.8. As análises foram conduzidas de forma a investigar a estabilidade térmica do material recebido, uma vez que o aumento de temperatura afeta grandemente a cristalinidade de sua matriz.

Figura 5.8 - Curvas de TGA-DTA para lignina Kraft e lignina Kraft acetilada.

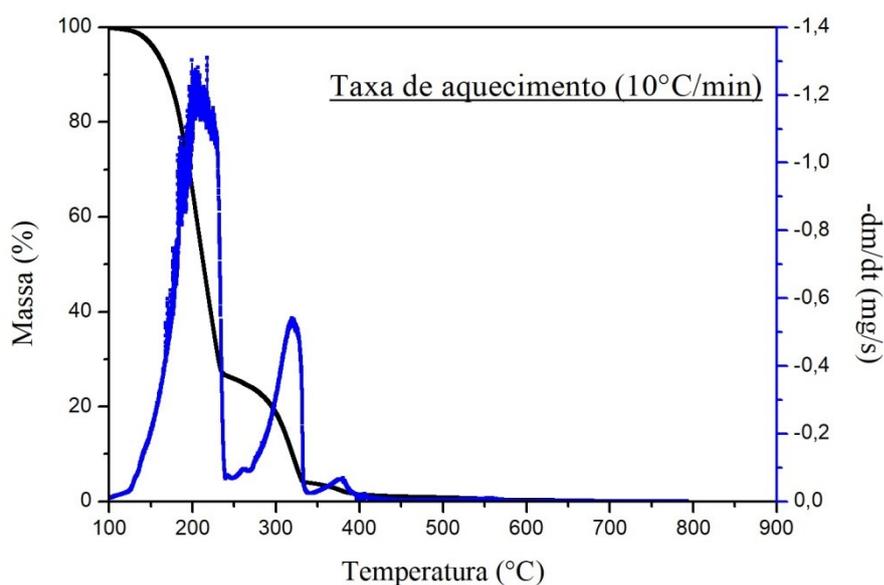


Segundo Chen et al. (2014), através das reações de desidratação, a degradação térmica da lignina inicia-se em torno de 200°C. As ligações  $\alpha$ - $\beta$ -aril-alquil-éter são quebradas até 300°C. Nesta temperatura, as cadeias laterais alifáticas começam a se separar dos anéis aromáticos. A quebra da ligação carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina ocorre entre 370 e 400°C. No entanto, a faixa de temperatura em que ocorrem estes eventos depende da atmosfera que envolve a amostra durante o processo de degradação térmica.

As taxas máximas de perda de massa foram alcançadas em temperaturas próximas a 380°C para ambas as amostras. Após isto, é possível observar que a lignina Kraft e a lignina acetilada continuam sendo degradadas, mas de forma mais suave, estando de acordo com Brebu e Vasile (2010), que relatam que a ampla faixa de degradação da lignina está relacionada aos diferentes grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, o que fornece diferentes estabilidades térmicas. Tem-se que na faixa de 200 a 600°C a perda de massa média foi de 60%, e, além disso, nota-se que a acetilação não alterou o comportamento de degradação térmica para lignina.

O comportamento de degradação térmica da ureia comercial utilizada, também foi analisado, sendo os resultados apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9 - Curvas de TGA-DTA para ureia comercial.



Para a decomposição térmica da ureia, a análise termogravimétrica apresentou perda de massa em três etapas. O primeiro estágio ocorreu no intervalo de 130 a 250 °C, com perda de massa de aproximadamente 72,67%, com pico na curva DTG em 203 °C; a segunda no intervalo de 250 à 340 °C, com perda de massa de 23,44 %, com pico em 320 °C; a terceira no intervalo de 340 a 400 °C, com perda de massa de 2,61%, com pico na curva DTG em 380 °C. Os resultados encontrados são coerentes com os resultados vistos por Rahmanian et al. (2015), para amostras de ureia. Segundo Schaber et al. (2004), esta complexidade da decomposição térmica da ureia é devido a grande quantidade de substâncias formadas na sua decomposição, dentre elas o ácido cianúrico, amelida e amelina.

#### 5.4 Viscosidades das soluções poliméricas

Com os valores reportados no software Rheocalc foi possível verificar os valores das viscosidades dinâmicas das soluções poliméricas, sendo estes valores reportados na Tabela 5.3. Também foi possível construir os gráficos de tensões cisalhantes em função das taxas de deformação para as soluções poliméricas produzidas, como mostrado nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12.

Tabela 5.3 - Viscosidade das soluções poliméricas a uma taxa de cisalhamento de  $56 \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Solução polimérica	Viscosidade (cP)
Lignina Kraft in natura	$30,190 \pm 0,320$
Lignina acetilada	$30,190 \pm 0,560$
PVA	$20,400 \pm 0,180$
Blenda 25L75P	$20,400 \pm 0,420$
Blenda 50L50P	$22,400 \pm 0,140$
Blenda 75L25P	$25,190 \pm 0,270$
PS	$22,490 \pm 0,410$
Blenda 25L75PS	$22,660 \pm 0,250$

As soluções de lignina bruta e acetilada apresentaram valores semelhantes de viscosidade. Mulder et al. (2011) relataram valores semelhantes de viscosidade para soluções de lignina com teor de matéria seca de 10%. As soluções de lignina apresentaram altas viscosidades se comparadas às outras amostras, já PVA e o PS apresentaram menores viscosidade, sendo essas variações relacionadas provavelmente ao peso molecular de ambos os polímeros e a quantidade de solvente utilizado para solubilização de cada um deles.

De acordo com as Figura 5.10, 5.11 e 5.12, a tensão cisalhante das soluções poliméricas aumentou com o aumento da taxa de formação, gerando conseqüentemente uma diminuição da viscosidade dinâmica. Além disso, ao fixarmos um valor de taxa de deformação notou-se que as soluções de lignina Kraft in natura e lignina Kraft acetilada apresentaram maiores tensões cisalhantes, de fato essas soluções apresentam maiores viscosidades, sendo mais resistentes ao fluxo se comparados com PVA, PS e as blendas 25L75P, 50L50P, 75L25P e 25L75PS. As curvas de tensão de cisalhante com taxa de deformação foram ajustadas com os modelos Power law e Bingham, sendo os parâmetros apresentados na Tabela 5.4.

Figura 5.10 - Reograma para as soluções de (a) lignina Kraft, (b) lignina acetilada e (c) PVA a 25°C.

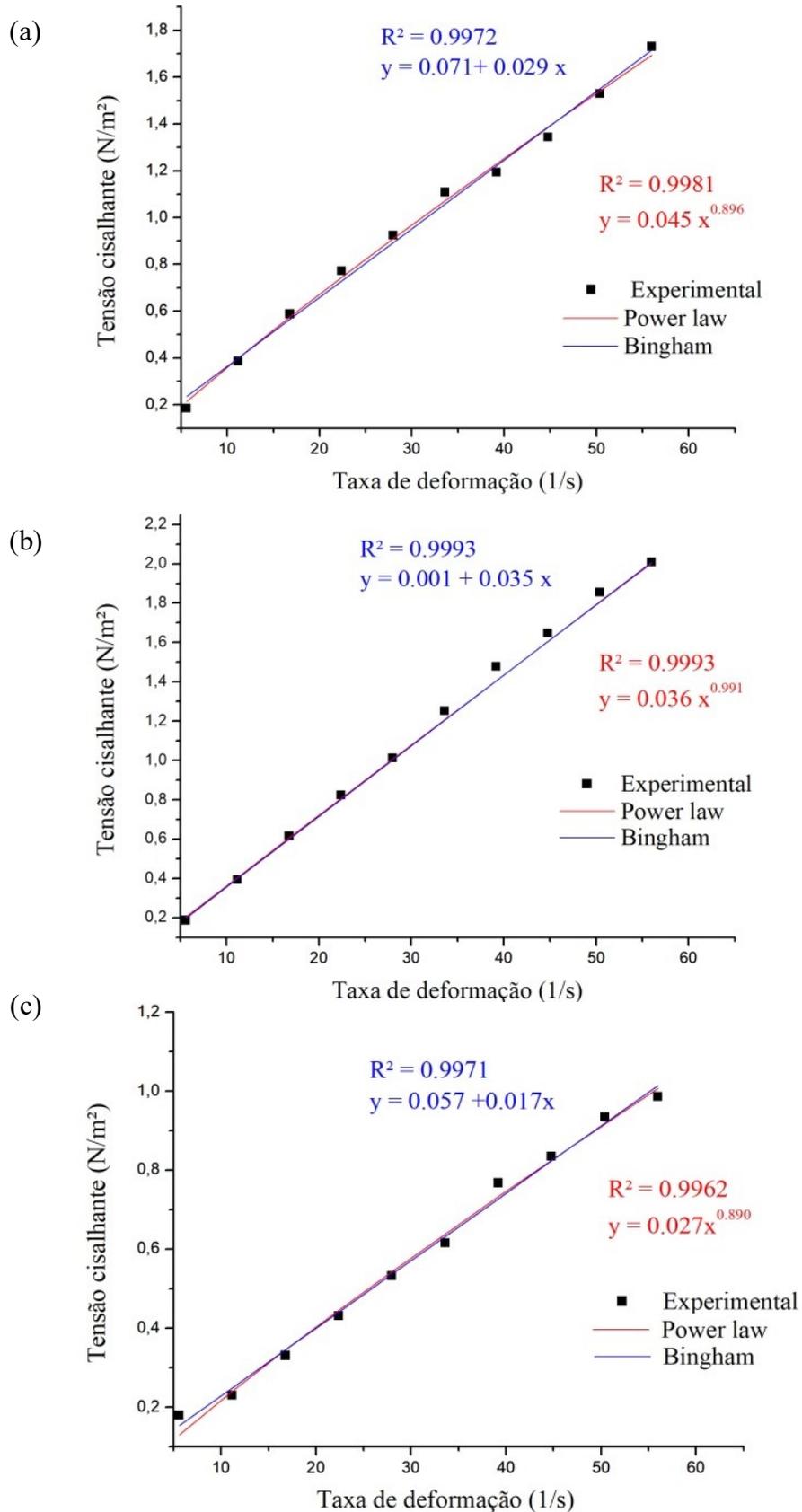


Figura 5.11 - Reograma para as soluções de blenda (a) 25L75P, (b) 50L50P e (c) 75L25P a 25°C.

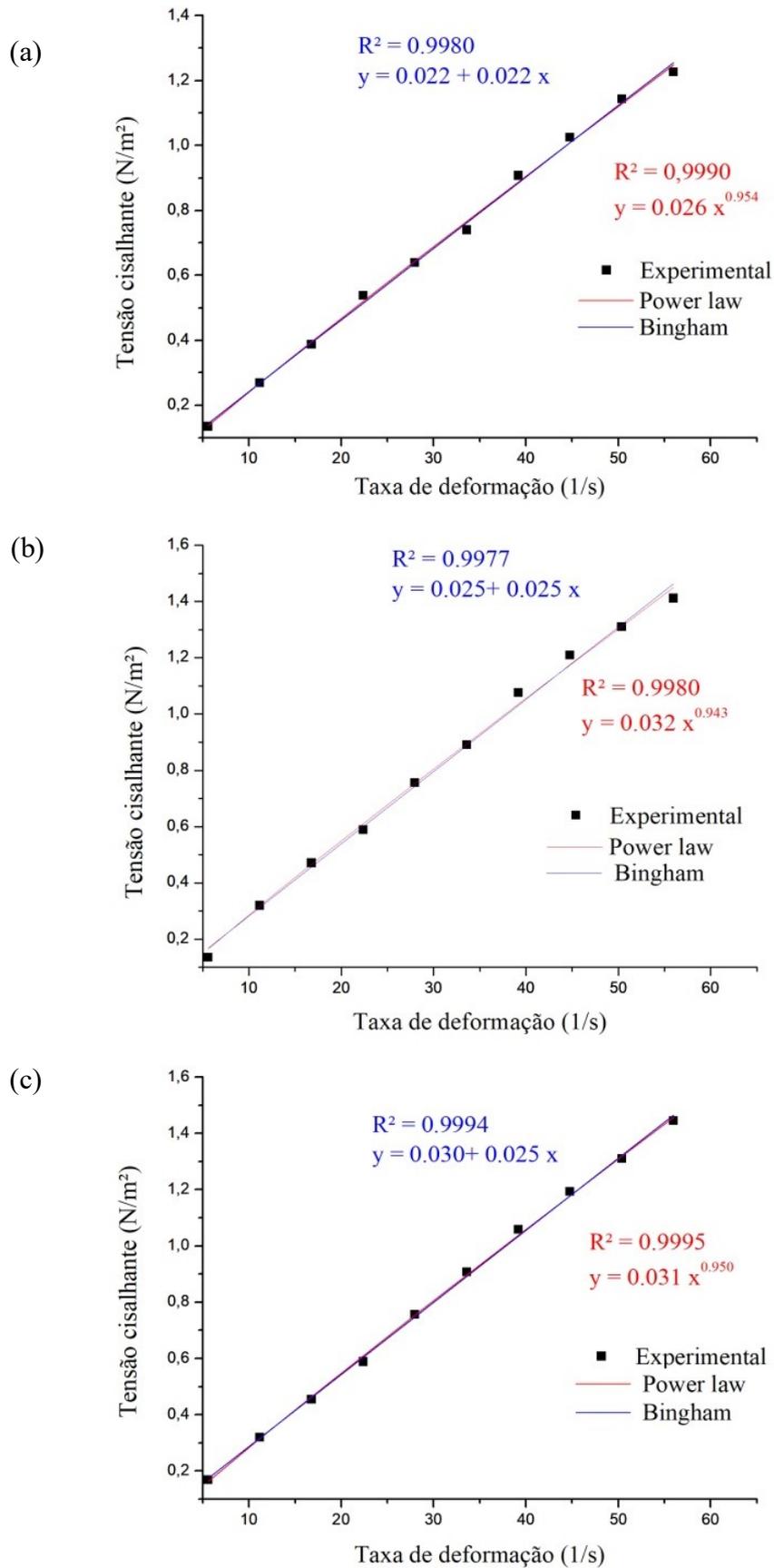


Figura 5.12 - Reograma para soluções de (a) PS e blenda (b) 25L75PS.

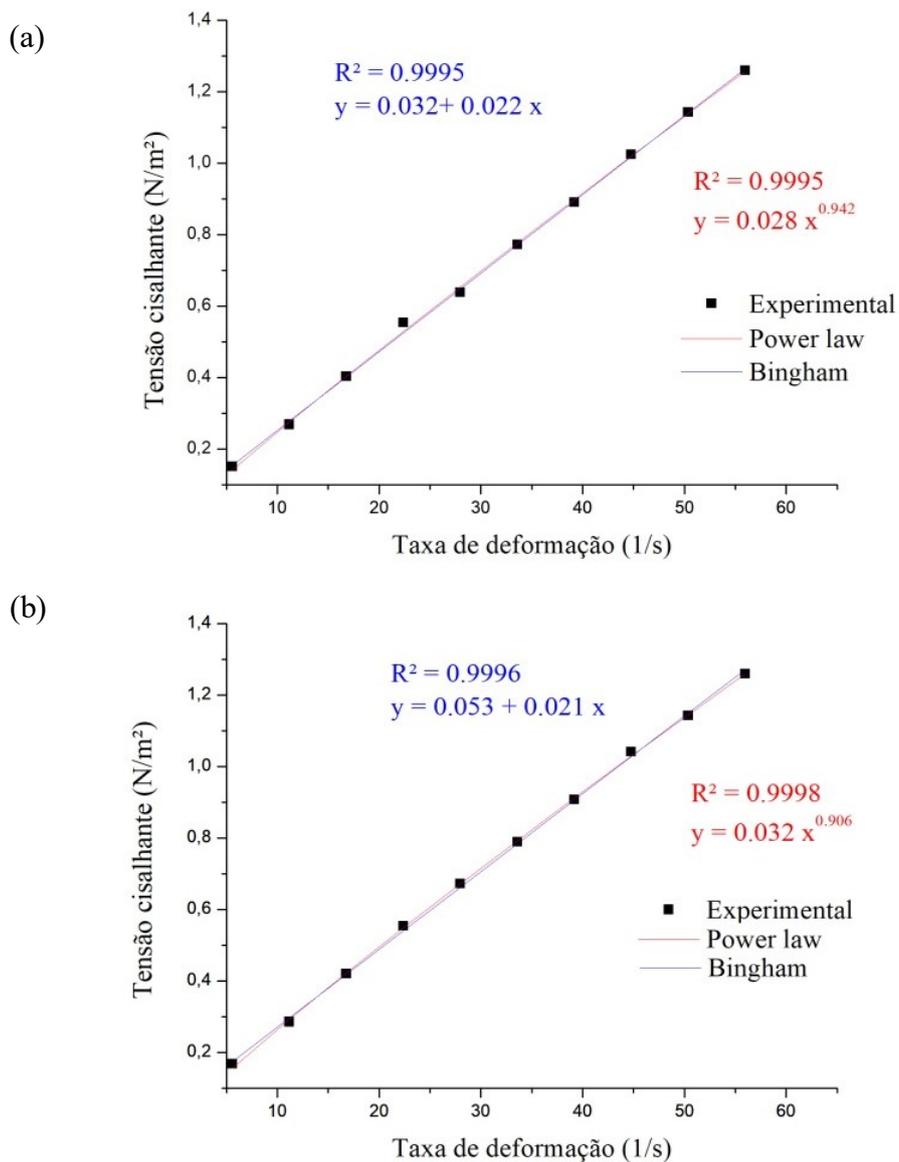


Tabela 5.4 - Parâmetros dos modelos ajustados para viscosidade das soluções poliméricas à 25°C.

Modelo	Power law			Bingham			
	Parâmetro	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>	τ <sub>0</sub>	k
Lignina Kraft		0,998	0,045	0,896	0,997	0,071	0,029
Lignina Kraft acetilada		0,999	0,036	0,991	0,999	0,001	0,035
PVA		0,996	0,027	0,890	0,997	0,057	0,017
Blenda 25L75P		0,999	0,026	0,954	0,998	0,022	0,022
Blenda 50L50P		0,998	0,032	0,943	0,997	0,025	0,025
Blenda 75L25P		0,999	0,031	0,950	0,999	0,030	0,025

Continuação						
Modelo	Power law			Bingham		
Parâmetro	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$	k
PS	0,999	0,028	0,942	0,999	0,032	0,022
Blenda 25L75PS	0,999	0,032	0,906	0,999	0,053	0,021

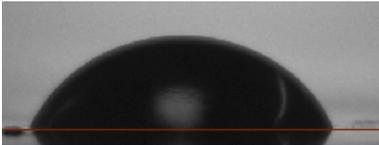
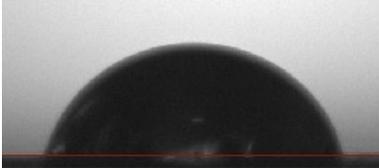
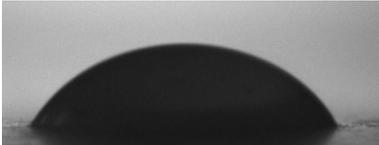
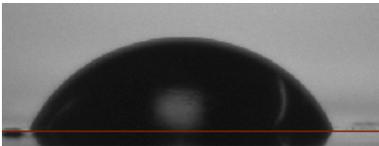
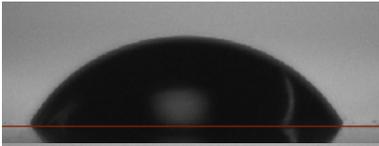
Através dos valores da soma dos erros quadrados, pode-se afirmar que os modelos power law e Bingham representaram bem o comportamento da taxa cisalhante com a taxa de deformação. Para o modelo power law, o valor  $n$  na Equação indica informações sobre comportamento do fluido, dessa forma, quando  $n < 1$ , o fluido comporta-se como um pseudoplástico,  $n = 1$  indica comportamento Newtoniano e  $n > 1$ , comportamento dilatante (Bjorn et al., 2012). Assim, todas as soluções apresentaram comportamento de fluidos pseudoplásticos, estes resultados estão de acordo com Huang et al. (2019) que estudaram o comportamento reológico de soluções poliméricas de poliácridamida, tendo como resultado para o ajuste usando o modelo de power law valores de  $n$  menores que 1. Além disso, Gui e Irvine (1994) aplicaram o modelo power law em soluções poliméricas de PVA obtendo-se resultados de  $n$  também menores que 1. No modelo de Bingham quando  $\tau_0 = 0$  o fluido possui comportamento Newtoniano, já quando  $\tau_0 > 1$ , o mesmo apresenta comportamento de um plástico de Bingham. Assim, todas as soluções apresentaram comportamento plástico de Bingham.

### 5.5 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato é uma das maneiras comuns de medir a molhabilidade de uma superfície ou material (Tavana et al., 2005). Molhar refere-se ao estudo de como um líquido depositado em um substrato sólido (ou líquido) se espalha ou a capacidade de líquidos para formar superfícies de contorno com estados sólidos (Kulkarni e Shaw, 2016). O molhamento é determinado medindo-se o ângulo de contato que o líquido forma em contato com os sólidos ou líquidos. A tendência de umedecimento é maior, quanto menor o ângulo de contato ou a tensão superficial. Um líquido molhante é um líquido que forma um ângulo de contato com o sólido que é menor que  $90^\circ$ , enquanto que um líquido não molhante cria um

ângulo de contato entre 90 e 180° com o sólido (Dwivedi et al., 2017) . A Tabela 5.5 resume o ângulo de contato das superfícies revestidas com as soluções poliméricas.

Tabela 5.5 - Medições de ângulo de contato.

Amostras	Ângulos	Ângulo Médio com Desvio Padrão	Imagem
Lignina Kraft	67,13° 66,71° 67,36°	67,07° ± 0,27°	
Lignina Kraft acetilada	77,54° 77,03° 77,44°	77,34° ± 0,22°	
PVA	58,09° 59,52° 58,09°	58,57° ± 0,67°	
Blenda 25L75P	60,01° 65,02° 57,44°	60,82° ± 3,15°	
Blenda 50L50P	62,14° 61,47° 61,11°	61,57° ± 0,43°	
Blenda 75L25P	61,71° 64,48° 63,11°	63,10° ± 1,39°	
PS	97,04° 101,1° 96,02°	98,05° ± 2,68°	
Blenda 25L7SPS	90,05° 88,09° 92,61°	90,25° ± 2,26°	

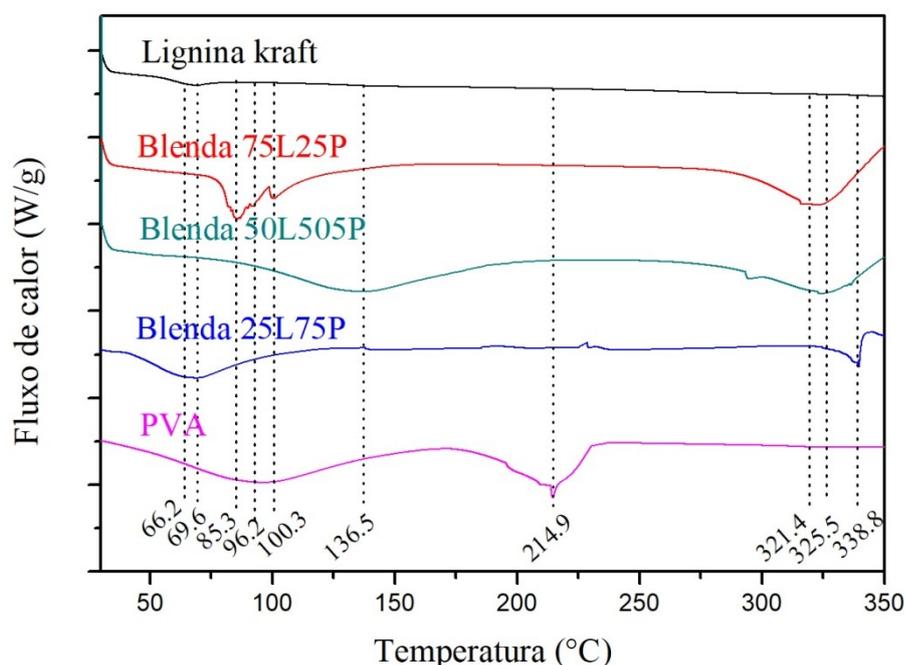
Gordobil et al. (2015) relataram valores de ângulo de contato para lignina bruta e acetilada igual a  $66,3^\circ$  e  $77,2^\circ$ , respectivamente. Estes valores estão de acordo com os relatados na Tabela 5.5. O PVA contém um grande número de grupos hidroxila e, quando dissolvidos em solução aquosa, formam ligações de hidrogênio com água, portanto o ângulo de contato do filme PVA é pequeno devido à alta hidrofilicidade desse composto, assim o valor do ângulo de contato do filme PVA está de acordo com os valores relatados por Ceia et al. (2014). Observou-se que com o aumento da porcentagem de lignina os valores do ângulo de contato dos filmes também aumentam, devido provavelmente à lignina Kraft ser mais hidrofóbica que o PVA. Além disso, o PS apresentou um ângulo de contato médio de  $98,05^\circ$ , caracterizando dessa forma uma superfície hidrofóbica, possuindo valor de ângulo de contato maior que  $90^\circ$ . Esses resultados estão de acordo com Tanikawa et al. (2011) que relataram valores de ângulo de contato para o PS de  $99^\circ$ . Por outro lado, a inserção de 25% de lignina na composição da blenda reduziu o valor do ângulo de contato devido, provavelmente, a lignina Kraft ser menos hidrofóbica que o PS.

### 5.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os padrões de DSC na Figura 5.13 mostram picos endotérmicos de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). A temperatura de transição vítrea de misturas poliméricas é uma característica típica que é usada no estudo da miscibilidade e interação entre polímeros. Já a temperatura de fusão é usada principalmente na investigação da cristalização de polímeros. O PVA e as blendas (25L75P, 50L50P) apresentaram dois principais picos endotérmicos característicos, sendo um relacionado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o outro referente à temperatura de fusão ( $T_f$ ).

O PVA teve uma temperatura de transição vítrea de  $96,2^\circ\text{C}$ , enquanto que as blendas 25L75P, 50L50P obtiveram valores para  $T_g$  de  $66,2$  e  $136,5^\circ\text{C}$  respectivamente. Além disso, a blenda 75L25P teve dois picos principais relacionados à  $T_g$  sendo localizados a  $85,35$  e  $100,3^\circ\text{C}$ .

Figura 5.13 - Curvas DSC lignina Kraft, PVA e blendas 25L75P, 50L50P e 75L25P.

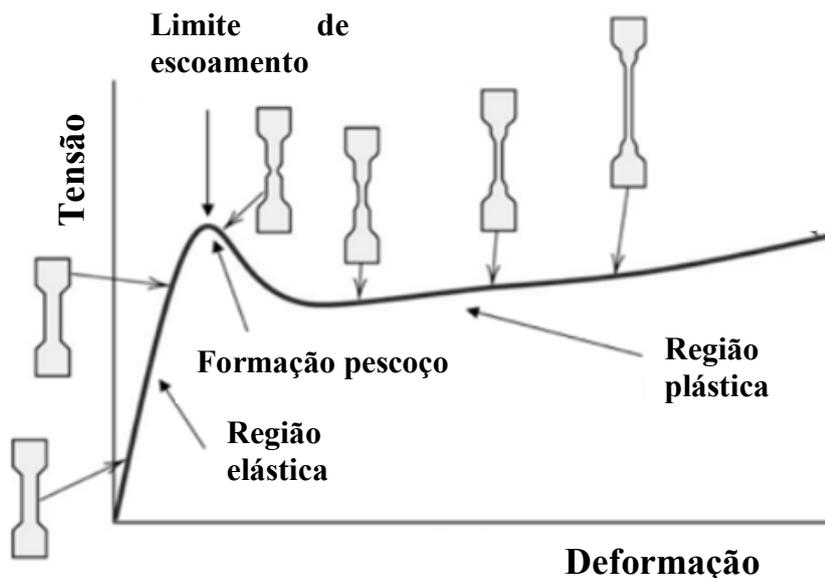


As temperaturas de fusão do PVA e blendas 25L75P, 50L50P e 75L25P apareceram em 214,9, 338,8 325,5 e 321,4° C, respectivamente. Siddaiah et al. (2018) relataram valores para  $T_g$  e  $T_f$  para o PVA de 96,3°C e 210°C, sendo esses valores próximos aos encontrados na Figura 5.13. Já para a lignina Kraft a temperatura de transição vítrea se deu a 69,6°C, sendo esse resultado próximo ao valor encontrado por Ding et al. (2016) que relataram uma temperatura de transição vítrea para lignina Kraft de 71,5 °C. Dessa forma, foi observado que as blendas 25L75P e 50L50P obtiveram uma única temperatura de transição vítrea, caracterizando boa miscibilidade entre a lignina e o PVA sendo, pois, classificada como uma mistura homogênea. No entanto a blenda contendo 75% de lignina Kraft (75L25P) teve dois picos referentes à  $T_g$ , não sendo uma mistura completamente miscível. De acordo com Hetayothin e Blum (2010), materiais plastificantes reduzem a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros através de um processo chamado plastificação. Desta forma foi notado que a blenda 25L75P apresentou temperatura de transição vítrea menor que as dos materiais puros, sendo evidenciado o processo de plastificação da lignina através da mistura de 25% em massa da mesma com o PVA, podendo então ter havido uma melhora no comportamento mecânico desses materiais.

## 5.8 Ensaio de tração

Todos os materiais sólidos podem ser deformados quando submetidos a cargas externas (Callister, 2006). Quando um corpo deformado é capaz de recuperar suas dimensões originais quando a carga é removida, seu comportamento é dito elástico, sendo a região anterior à tensão máxima sofrida pelo material chamada de região elástica (Singh, 2016). Segundo Jung e Diebels (2018), a partir da carga limite o material não se comporta mais elasticamente, atingindo então o limite elástico. Desta forma, as deformações sofridas após o valor máximo de tensão são denominadas de deformação plástica, sendo esta região conhecida como região plástica (Singh, 2016). A Figura 5.14 ilustra o comportamento do gráfico de tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $s$ ).

Figura 5.14 - comportamento tensão ( $\sigma$ ) versus deformação ( $s$ ).



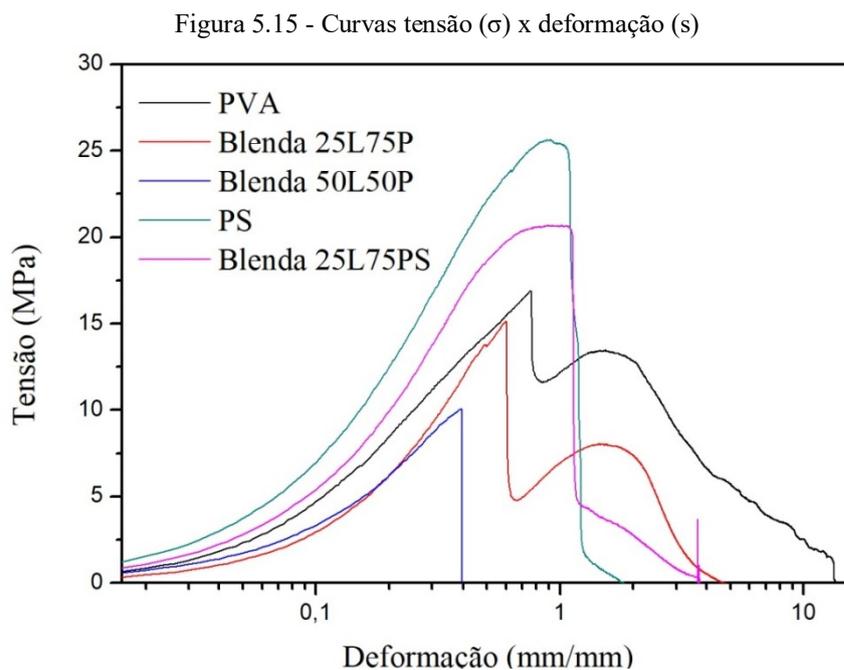
Adaptado de: Barbosa et al. (2017).

O comportamento mecânico não linear dos filmes de PVA – lignina Kraft e PS – lignina Kraft foi caracterizado pelos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente. As curvas de resistência à tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $s$ ) são mostradas na Figura 5.15. Além disso, os valores da média  $\pm$  desvio padrão da tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ) em relação a taxa de deformação para os filmes poliméricos produzidos estão dispostos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Tensão máxima e módulo de elasticidade dos filmes poliméricos.

Amostra	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (MPa)
PVA	$16,92 \pm 3,1$	$1832,70 \pm 155,22$
Blenda 25L75P	$15,14 \pm 2,4$	$1292,59 \pm 105,35$
Blenda 50L50P	$10,08 \pm 2,3$	$1229,61 \pm 122,12$
PS	$25,65 \pm 2,9$	$2374,98 \pm 129,91$
Blenda 25L75PS	$20,68 \pm 2,1$	$1832,70 \pm 135,21$

A curva tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $s$ ) para o PVA mostrou que este possui um comportamento essencialmente dúctil e resistente. Os resultados de tensão máxima foram semelhantes aos valores encontrados por Costa et al. (2008) que relataram valores de tensão máxima para o PVA de 20 MPa. Já o PS apresentou o maior valor de tensão máxima em relação aos filmes poliméricos analisados, possuindo características em relação a sua deformação de um material rígido. Botan et al. (2015) relataram valores para a tensão máxima do PS próximos aos valores reportados na Tabela 5.6. Também foi possível observar que a inserção de lignina Kraft nos filmes de PVA e PS diminuiu a tensão máxima e o módulo de elasticidade do material em relação aos polímeros puros, provavelmente devido à interação entre esses materiais causadas pelo efeito da blenda, porém a presença de lignina Kraft nos filmes de PVA e PS diminuiu a tensão máxima por um fator de pelo menos 1,1 e o módulo de elasticidade por um fator de 1,5. Dessa forma, para um mesmo valor de tensão foi evidenciado que a blenda 25L75P apresentou uma resistência maior à deformação em relação ao PVA puro. Korbag e Mohamed (2015) estudaram o comportamento mecânico de filmes com proporções mássicas diferentes entre lignina e PVA, tendo como resultado uma melhora no comportamento mecânico dos materiais quando lignina foi adicionada, assim, a adição de lignina aos filmes de PVA aumentou a resistência a tração e provocou uma leve diminuição no módulo de elasticidade, tendo como melhor resultado quando a proporção mássica entre lignina-PVA foi de 2:30. De acordo com Aouachria et al. (2014), materiais considerados plastificantes reduzem o módulo de elasticidade, pois enfraquecem a ligação que mantém as moléculas de polímero juntas, sendo assim o material se torna menos rígido apresentando uma maior elasticidade. Ademais a inserção de lignina Kraft na composição do PVA e PS aumentou a elasticidade dos materiais puros, porém a blenda 50L50P se comportou como um material rígido, não sendo evidenciada a região plástica do material como mostra a Figura 5.15.



## 5.9 Ureia recoberta

### 5.9.1 Porcentagem de recobrimento

A Tabela 5.7 indica a porcentagem de recobrimento após a utilização de cada solução polimérica empregada. Assim, as massas de polímeros adicionadas resultou no revestimento requerido próximo a 10, 15 e 25%.

Tabela 5.7 - Porcentagem de recobrimento.

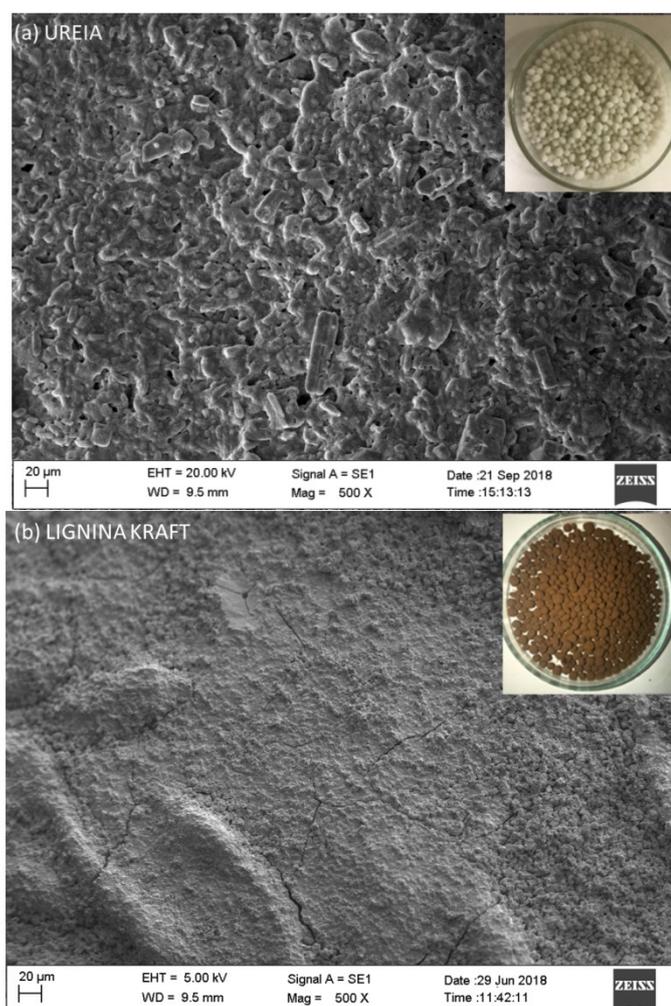
Solução de recobrimento	Recobrimento (%)		
Lignina Kraft	10,7	15,3	26,2
Lignina Kraft acetilada	10,0	15,9	24,8
PVA	9,9	15,6	25,3
Blenda 25L75P	11,1	16,3	25,5
Blenda 50L50P	11,3	15,2	25,8
Blenda 75L25P	11,0	15,1	25,1
PS	10,9	14,4	25,3
Blenda 25L75PS	10,6	15,5	25,9

O revestimento de grânulos de ureia com as diferentes soluções poliméricas resultou em superfícies externas com aspectos diferentes, como apresentado nas Figuras 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19. O aumento na porcentagem de recobrimento para os grânulos de ureia não

modificou visualmente a superfície externa da mesma. O revestimento polimérico de 10% em peso permitiu o revestimento completo dos grânulos.

A superfície externa da ureia sem revestimento apresentou-se rugosa e porosa, como apresentado na Figura 5.16 (a), devido principalmente a sua típica estrutura interna cristalina (DA Rosa e DOS Santos Rocha, 2010).

Figura 5.16 - Imagens MEV de superfícies externas de (a) grânulos de ureia não revestidos e grânulos de ureia revestidos com solução de (b) lignina Kraft.



Os grânulos de ureia revestidos com soluções de lignina Kraft apresentaram coloração acastanhada relacionada à cor da solução polimérica utilizada. Já os grânulos de ureia revestidos com lignina acetilada e com as blendas 25L75P, 50L50P, 75L25P e 25L75PS apresentaram-se visualmente mais escuros que os grânulos de ureia revestidos com lignina Kraft bruta, enquanto que os grânulos de ureia revestidos com PVA e PS apresentaram-se esbranquiçados.

Figura 5.17 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) lignina Kraft acetilada, (b) PVA e (c) blenda 25L75P.

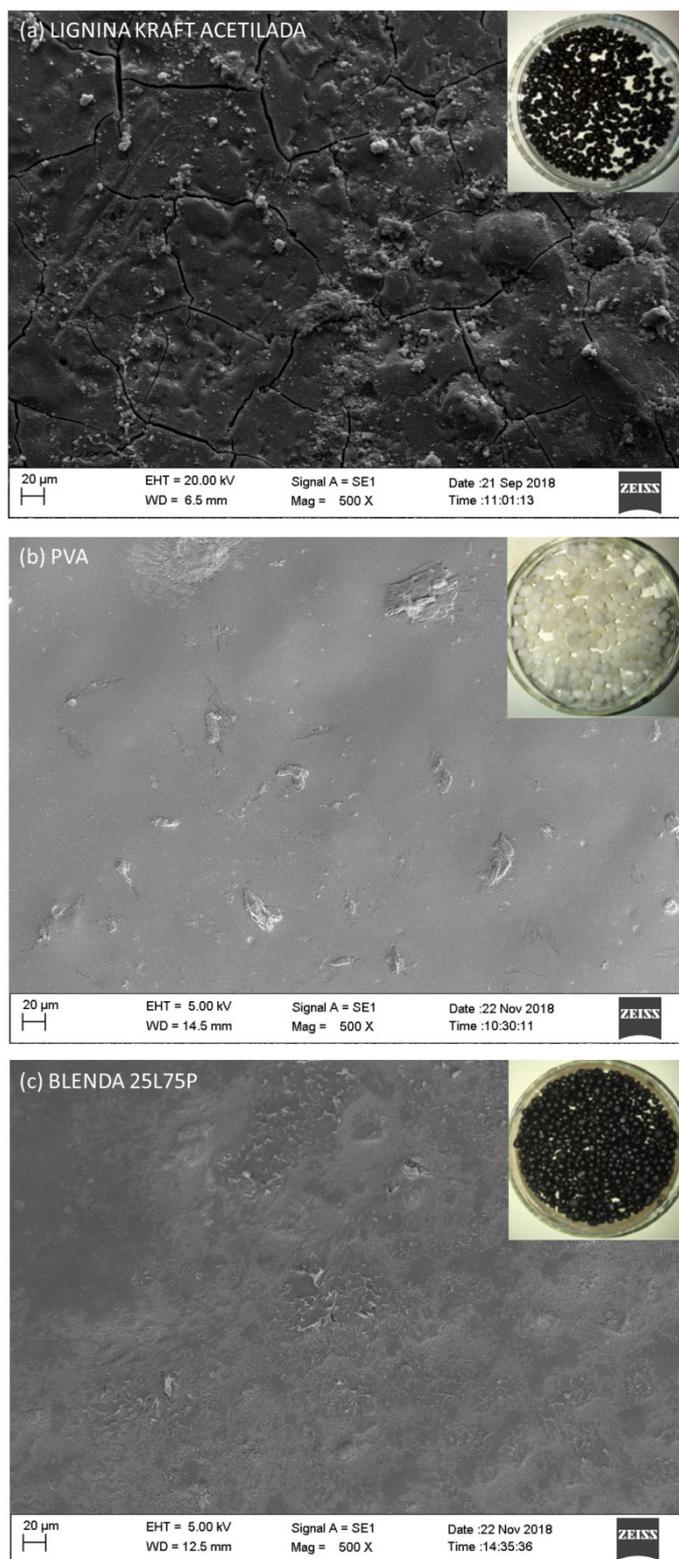


Figura 5.18 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) blenda 50L50P, (b) blenda 75L25P e (c) PS.

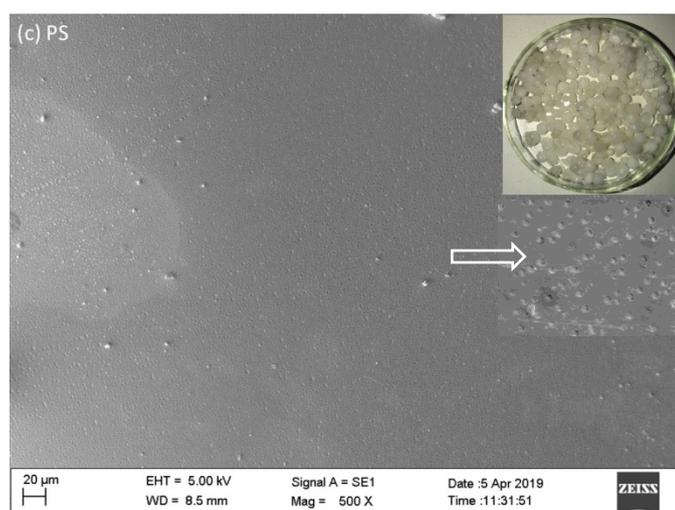
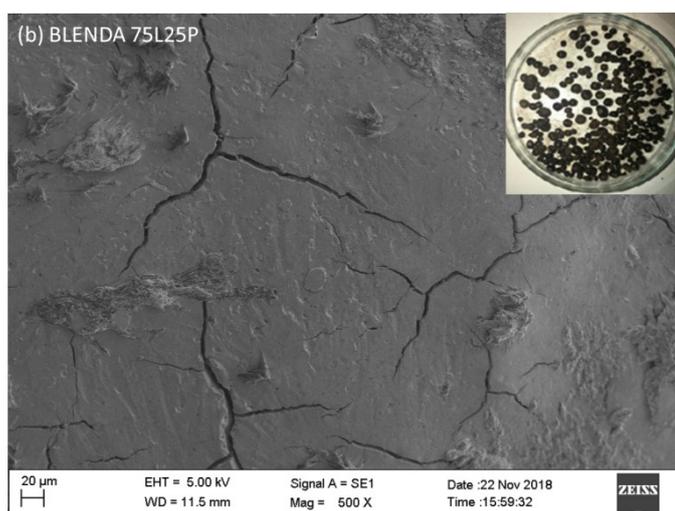
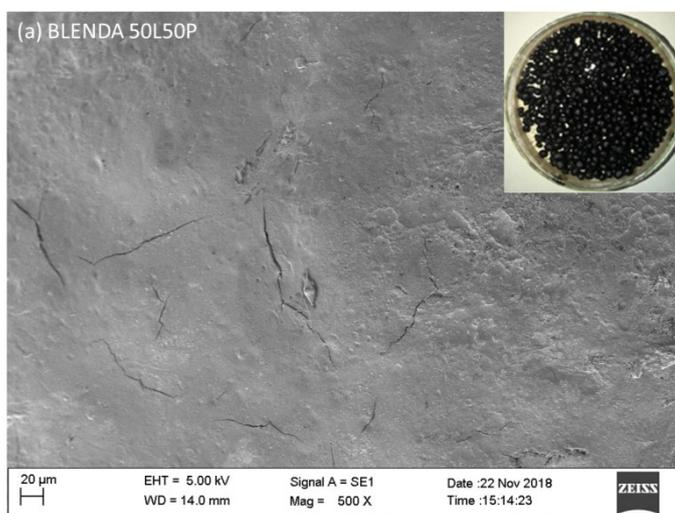
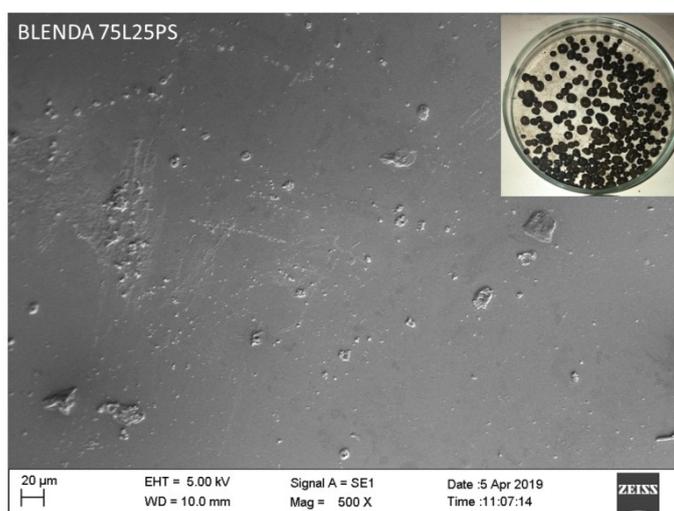


Figura 5.19 - Imagens MEV de superfícies externas de grânulos de ureia revestidos com blenda 75L25PS.



O revestimento dos grânulos de ureia com todas as soluções poliméricas propostas formou uma superfície externa mais lisa, conforme apresentado nas imagens de MEV (Figuras 5.16 (b), 5.17 (a) a (c), 5.18 (a) a (c) e 5.19). A superfície externa da ureia revestida de lignina Kraft bruta (Figura 5.16 (b)) apresentou-se mais rugosa com relevos e rachaduras, provavelmente relacionados a alguma agregação da estrutura da lignina. Como visto na Figura 5.17 (a), o uso de solução de lignina acetilada melhorou o aspecto liso da superfície externa da ureia através da deposição da solução polimérica. Essa melhora pode estar relacionada à sua maior hidrofobicidade devido à reação de acetilação, se comparada à solução bruta de lignina Kraft. No entanto, várias fissuras foram observadas na superfície externa dos grânulos de ureia revestidos com lignina acetilada. A superfície externa dos grânulos de ureia recobertos com lignina Kraft também apresentou algumas rachaduras e essas rachaduras aumentaram com a utilização da lignina acetilada. O processo de acetilação da lignina leva à substituição das ligações de hidroxila e, assim, reduz a energia de ligação e resulta em uma estrutura mais frágil (Rowell, 2014). Assim, embora a lignina acetilada seja mais hidrofóbica que a lignina bruta, a estrutura mais frágil da lignina acetilada pode comprometer o controle da liberação de nitrogênio. Segundo as imagens do MEV e com o auxílio do software ImageJ, as trincas apresentaram comprimento de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m}$ . Essas fissuras em microescala podem ser responsáveis pela difusão da água nos grânulos de ureia e, consequentemente, pela liberação de nitrogênio.

Os grânulos de ureia revestidos com PVA apresentaram uma superfície externa lisa e densa, não sendo observadas rachaduras ou cavidades (Figura 5.17 (b)). As superfícies

externas da ureia revestida com mistura de PVA-Lignina ainda eram uniformes e nenhuma agregação foi verificada, como observado nas Figuras 5.17 (c), 5.18 (a) e 5.18(b), o que indica que as moléculas de PVA e lignina foram homogeneamente misturadas. Porém, o incremento de 50 e 75% em massa de lignina Kraft bruta na solução de PVA levou a formação de fissuras na superfície externa dos grânulos de ureia, sendo o aumento das fissuras proporcional à quantidade de lignina adicionada. Ko et al. (2018) avaliaram as propriedades das soluções de mistura de PVA-lignina e também observaram que filmes uniformes eram formados quando o conteúdo de PVA na mistura era superior a 30% em peso. Assim, através das imagens do MEV observou-se que o filme com 25% em massa de lignina Kraft (Figura 5.17 (c)) apresentava-se homogêneo e sem relevos, rachaduras ou cavidades. Porém, a adição de 50% em peso de PVA já causou formações de rachaduras.

Na superfície externa dos grânulos de ureia revestidos com PS foi observada a presença de micro cavidades superficiais, possivelmente pela presença de ar na solução polimérica (Figura 5.18 (c)). Não foi evidenciado na superfície externa da ureia revestida com mistura de PS-Lignina aglomerações, como observado na Figura 5.19, indicando que as moléculas de PS e lignina foram homogeneamente misturadas.

As Figuras 5.20, 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam imagens do MEV de seção transversal dos grânulos de ureia revestidos com as diferentes soluções poliméricas propostas com 25% de recobrimento em peso. Embora diferentes concentrações de polímero resultassem em diferentes espessuras do filme polimérico, a morfologia dos filmes em todas as concentrações foi bastante similar.

Figura 5.20 - Imagem MEV transversal de ureia não revestida.

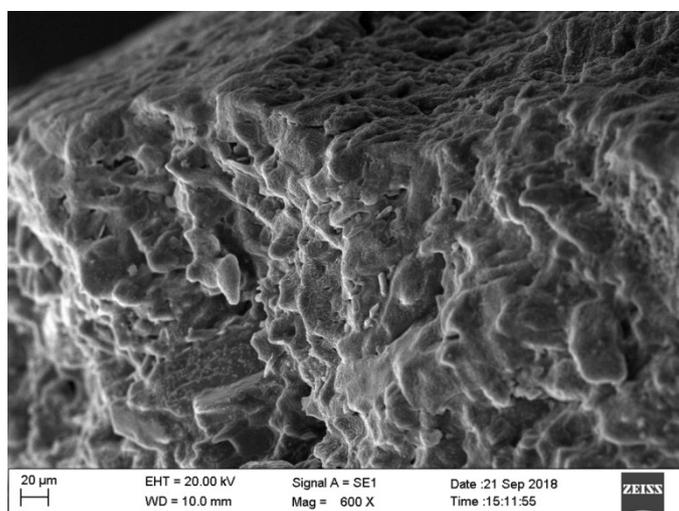


Figura 5.21 - Imagens MEV transversais de grânulos de ureia revestidos por soluções de: (a) lignina Kraft, (b) lignina acetilada e (c) PVA.

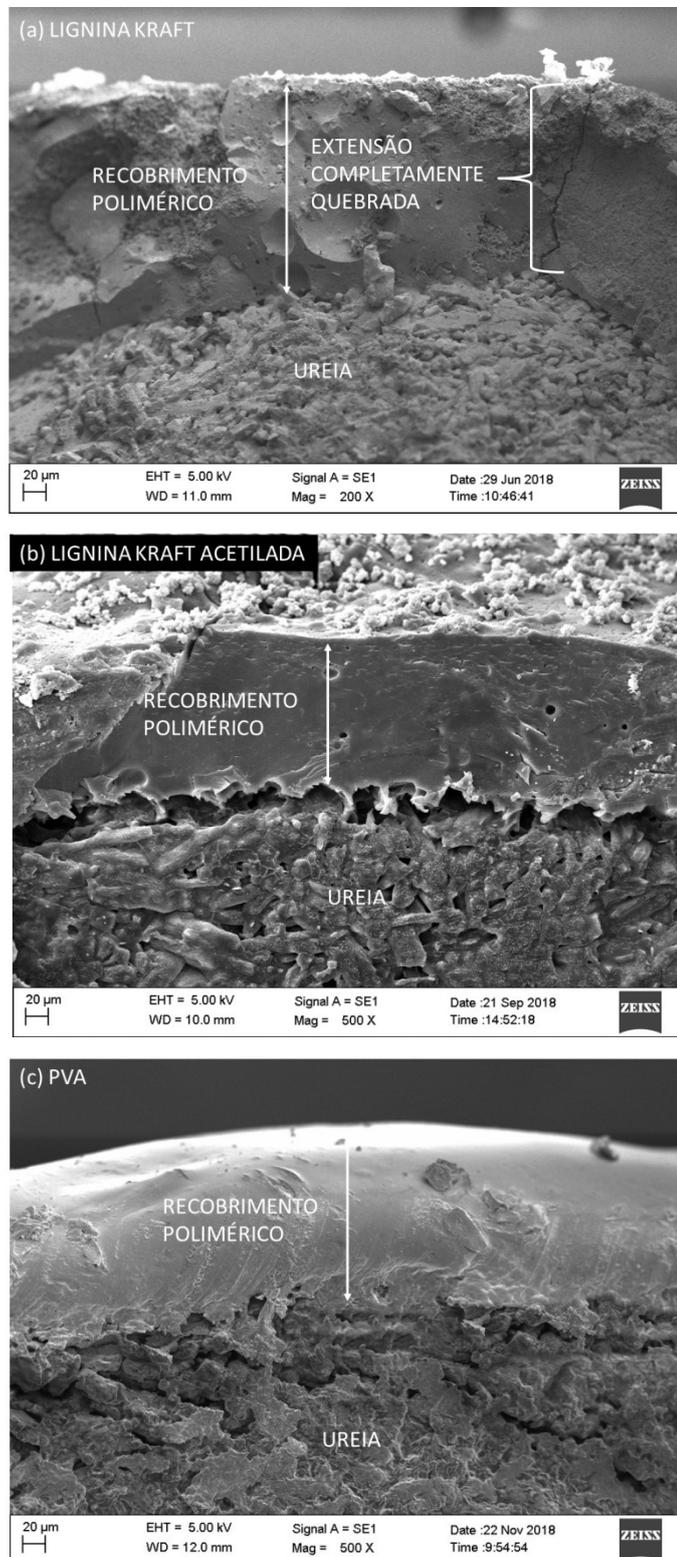
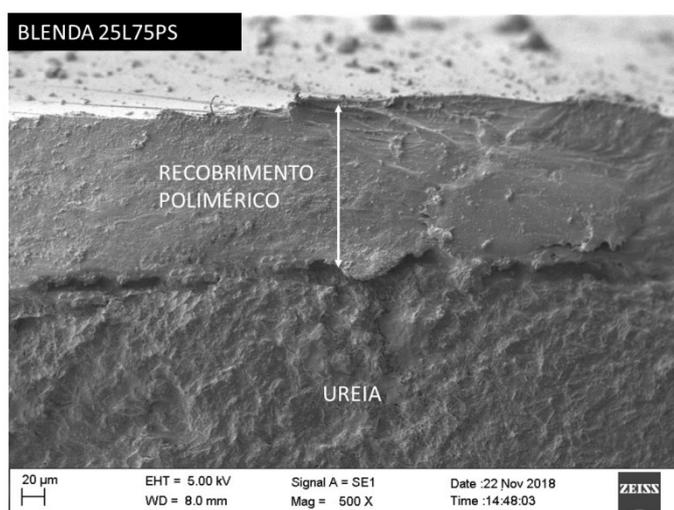


Figura 5.22 - Imagem M EV transversal de grânulos de ureia revestidos por soluções de blenda 25L75P.



A imagem MEV transversal dos grânulos de ureia sem revestimento (Figura 5.20) exibiu uma estrutura formada por cristais alongados e rugosidades. Nos filmes formados com lignina (Figura 5.21 (a) e (b)), algumas bolhas foram visualizadas, sendo uma possível causa à presença de ar nas soluções poliméricas. Uma rachadura foi observada no filme de lignina Kraft bruta (Figura 5.21 (a)), tendo essa rachadura se estendido por toda extensão da seção transversal do filme polimérico, devido principalmente a sua estrutura quebradiça.

Os filmes de PVA e blenda 25L75P (Figuras 5.21 (c), 5.22, 5.23 e 5.24(a)), mostraram um alto grau de adesão à superfície dos grânulos de ureia, de fato o grau de adesão do polímero a superfície da ureia é um dos fatores que influenciam no mecanismo de liberação de nitrogênio na água.

Figura 5.23 - Imagem MEV transversal de grânulos de ureia revestidos por soluções de blenda 50L50P

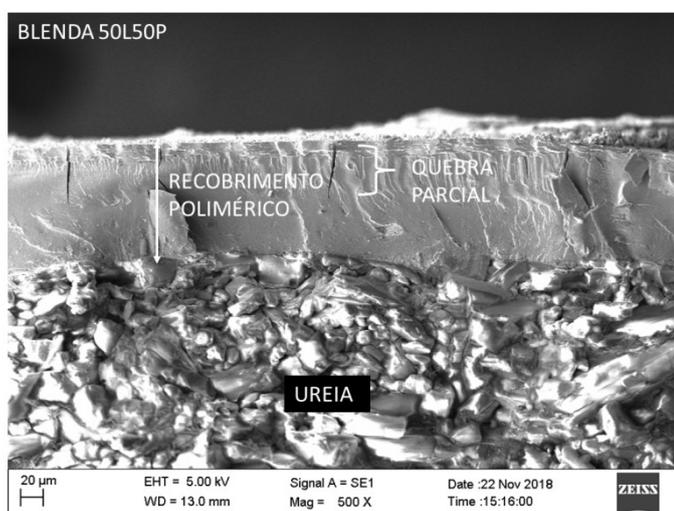
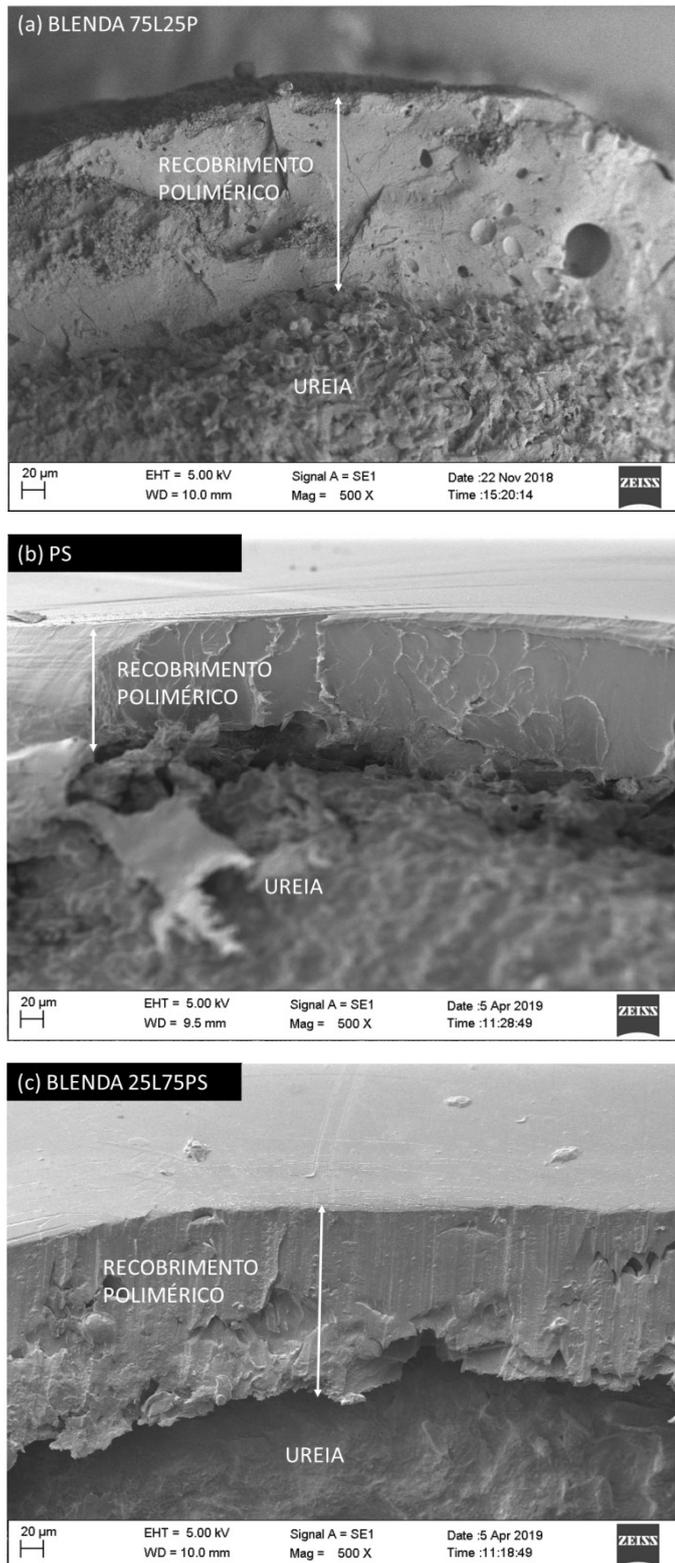


Figura 5.24 - Imagens MEV transversais de grânulos de ureia revestidos por diferentes soluções poliméricas: (a) blenda 50L50P, (b) blenda 75L25P, (c) PS e (d) blenda 25L75PS.



No filme formado com a mistura de 50% em peso de lignina bruta e 50% em peso de PVA (blenda 50L50P) foi observada a presença de fissuras, porém as fissuras não cruzaram toda a extensão da camada polimérica formada (Figura 5.23). No filme formado pela solução de PS (Figura 5.24 (b)) foi observada uma textura irregular na camada, já o filme formado pela solução blenda 25L75PS (Figura 5.24 (c)) apresentou alguns furos e teve baixo grau de adesão a superfície dos grânulos de ureia. De modo geral, todas as soluções poliméricas formaram filmes densos nos grânulos de ureia recobertos. Assim, a liberação de nitrogênio dos grânulos de ureia pode ser preservada se a maioria das rachaduras não for totalmente estendida. A confirmação desta hipótese será verificada de acordo com testes de liberação de nitrogênio em meio aquoso.

O aumento da porcentagem de recobrimento aumentou significativamente o tamanho da camada para todos os polímeros utilizados. Com o auxílio do software ImageJ foram medidas as espessuras das camadas formadas, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.8. Para todas as medidas considerou-se pelo menos 10 diferentes regiões para cada imagem e os resultados são apresentados como média  $\pm$  desvio padrão dessas medidas.

Tabela 5.8 - Espessura das camadas poliméricas (em  $\mu\text{m}$ ) nos grânulos de ureia para todas as soluções poliméricas.

Solução polimérica	Porcentagem de recobrimento (%)		
	10	15	25
Lignina Kraft in natura	52,5 $\pm$ 4,6	85,7 $\pm$ 3,1	173,8 $\pm$ 2,5
Lignina Kraft acetilada	53,9 $\pm$ 4,8	83,6 $\pm$ 2,6	169,0 $\pm$ 2,9
PVA	46,6 $\pm$ 2,6	72,8 $\pm$ 1,2	146,5 $\pm$ 5,9
25L75P	48,5 $\pm$ 1,5	87,6 $\pm$ 4,8	152,5 $\pm$ 3,8
50L50P	59,3 $\pm$ 1,7	82,9 $\pm$ 0,5	148,5 $\pm$ 2,3
75L25P	49,3 $\pm$ 1,9	81,7 $\pm$ 3,5	149,6 $\pm$ 2,0
PS	46,2 $\pm$ 3,1	84,7 $\pm$ 3,5	159,2 $\pm$ 7,7
25L75PS	51,1 $\pm$ 3,8	88,9 $\pm$ 6,8	154,9 $\pm$ 5,8

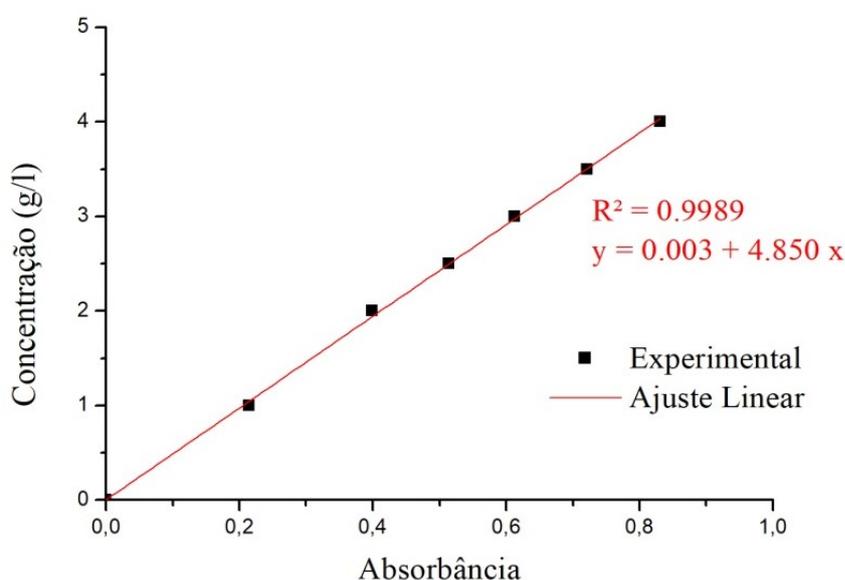
As soluções de PVA e de PS têm viscosidades menores que as soluções de lignina, de forma que a espessura dos filmes produzidos com esses polímeros são ligeiramente inferiores que com lignina. Considerando a média de todas as soluções poliméricas, os revestimentos poliméricos a 10, 15 e 25% em peso resultaram em filmes poliméricos nos grânulos de ureia com espessuras de  $50,973 \pm 3,270$ ,  $83,527 \pm 4,924$  e  $156,794 \pm 9,968$   $\mu\text{m}$ . Assim, o aumento

na concentração polimérica de 10 para 15% em peso aumentou a espessura do filme em até 1,7 vezes. A espessura do filme foi aumentada em até 1,9 vezes quando a razão de massa da solução polimérica para grânulos de ureia foi aumentada de 15 para 25% em peso.

### 5.7 Cinéticas de liberação de nitrogênio

Visando-se avaliar a instrumentação proposta para padronização dos ensaios, foi produzida uma curva de calibração, tendo como objetivo verificar a linearidade entre a concentração de ureia e a absorbância, sendo o resultado médio apresentado na Figura 5.25. Através desse ensaio, notou-se que o equipamento, juntamente com o controle dos parâmetros, apresentou melhores condições de linearidade, permitindo desenvolver ensaios de liberação para os materiais revestidos.

Figura 5.25 - Curva de calibração.



Grânulos de ureia revestidos pelas diferentes soluções poliméricas em diferentes espessuras foram então imersos em água para avaliar a liberação de nitrogênio de acordo com o tempo de contato. As experiências foram realizadas até que a liberação de nitrogênio fosse aproximadamente 90%. As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 apresentam os dados experimentais de liberação de nitrogênio e a curva ajustada de acordo com o modelo de Higuchi (Equação 3.4).

Figura 5.26 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) lignina Kraft, (b) lignina Kraft acetilada e (c) PVA.

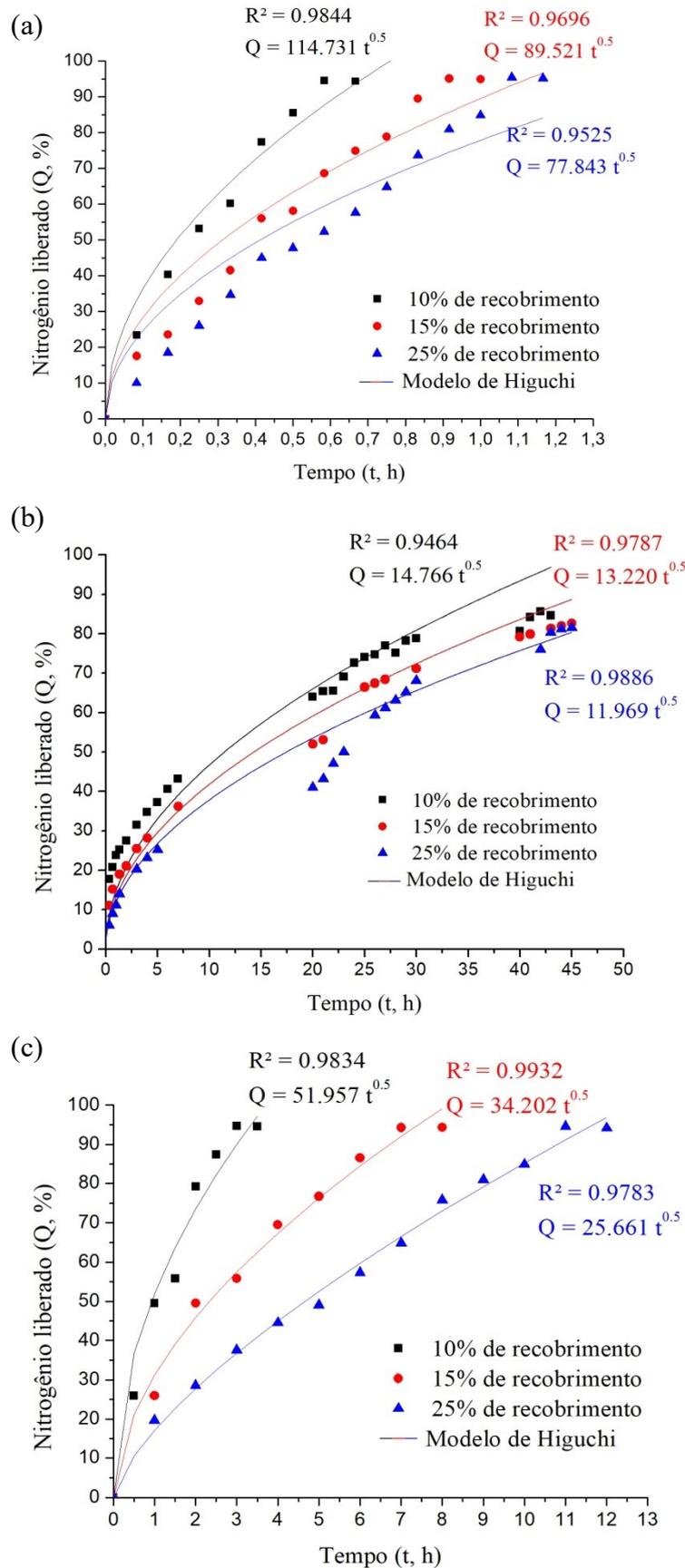


Figura 5.27 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) 25L75P, (b) 50L50P e (c) 75L25P.

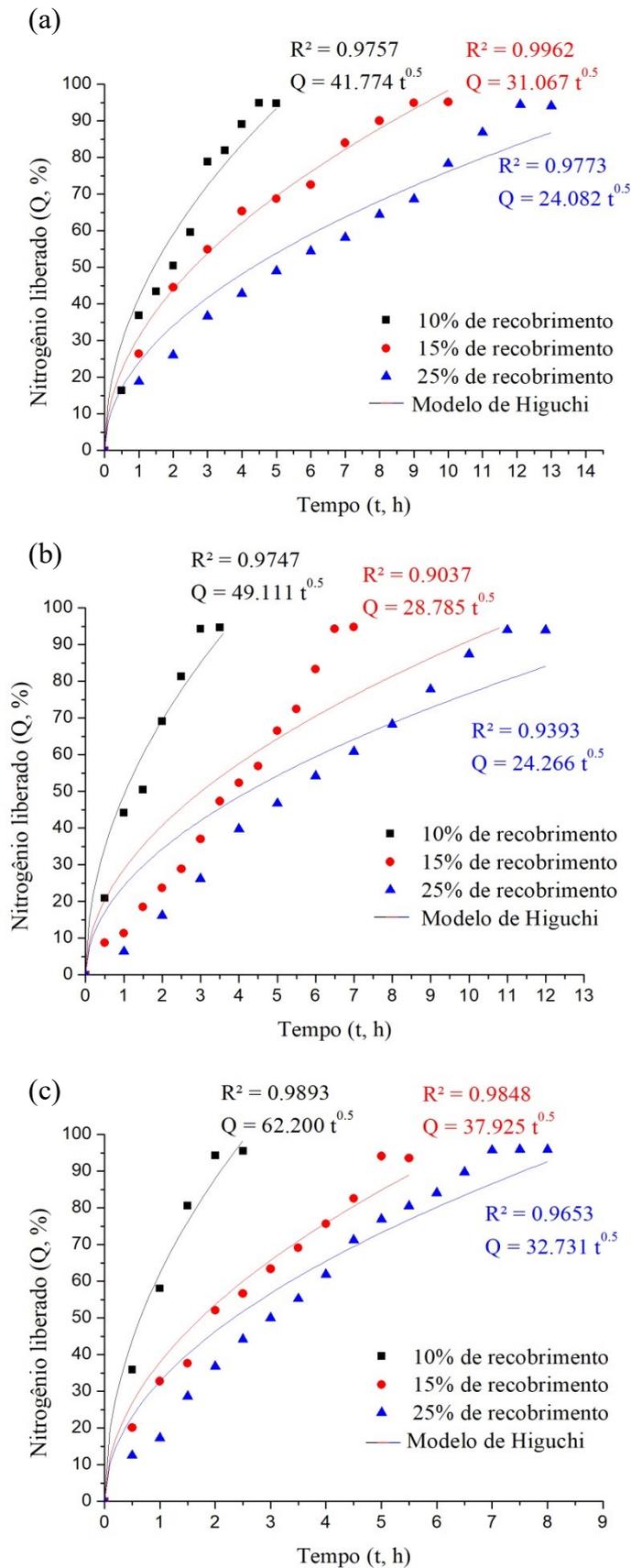
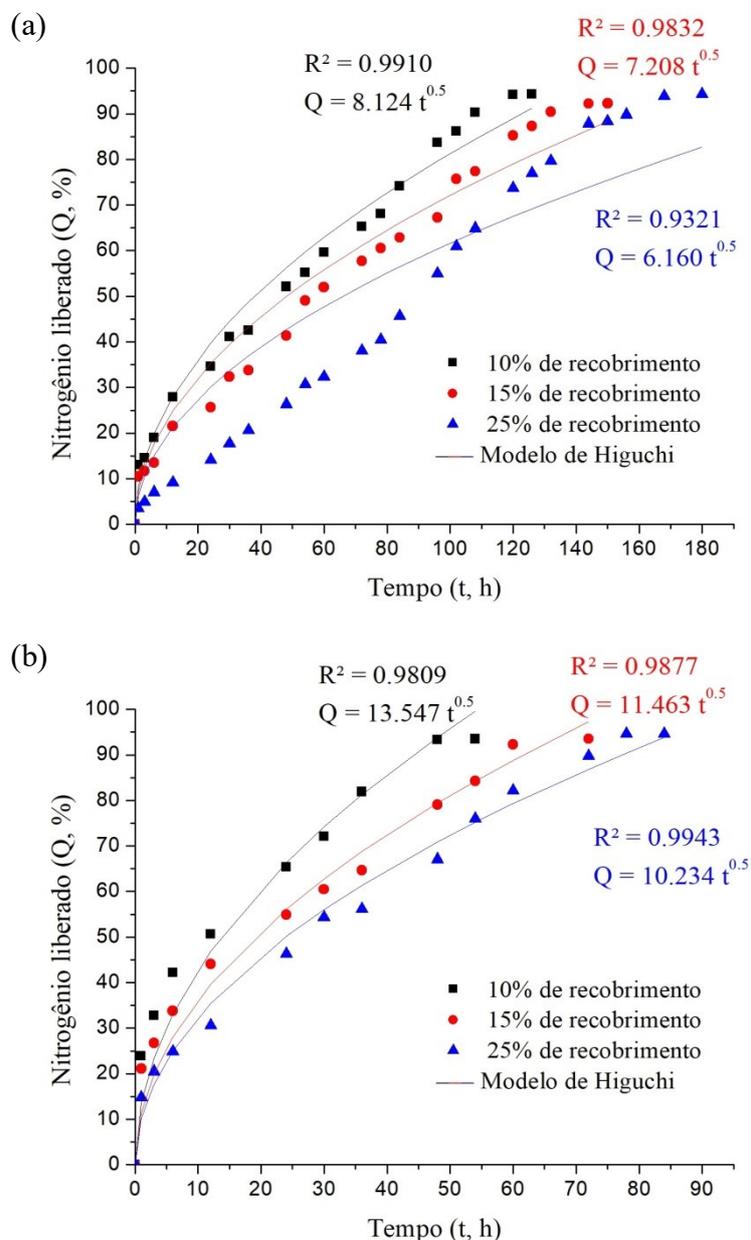


Figura 5.28 - Efeito das diferentes espessuras de amostras de ureia recobertas com (a) PS e (b) 25L75PS.



A partir dos dados de liberação obtidos, notou-se que o aumento da espessura do filme polimérico diminuiu a liberação de nitrogênio na água, sendo este mesmo comportamento também observado por Liu et al. (2019). O aumento na concentração de polímero de 10 para 15% em peso causou uma diminuição mais acentuada na liberação de nitrogênio para a ureia revestida com a mistura 50L50P, desta forma quando a concentração de polímero foi aumentada de 10 para 15% em peso, a curvatura dos dados de liberação de nitrogênio diminuiu por um fator de 1,7, sendo o coeficiente de Higuchi diminuído de 49,1 a 28,7. Para

todos os outros polímeros, a curvatura dos dados de liberação de nitrogênio foi diminuída por um fator de pelo menos 1,1 quando a concentração de polímero foi aumentada de 10 para 15% em peso. A curvatura dos dados de liberação de nitrogênio foi diminuída por um fator inferior a 1,3 quando a porcentagem mássica foi aumentada de 15 para 25% em peso. Assim, o aumento na concentração de polímero de 10 para 15% em peso foi mais significativo na diminuição da liberação de nitrogênio das amostras de ureia revestidas do que de 15 a 25% em peso. Este comportamento pode estar associado ao fato de que o revestimento de amostras de ureia com 15% em massa dos polímeros propostos serem suficientes para controlar a liberação de nitrogênio. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os filmes poliméricos foram densos, mas várias rachaduras foram observadas, e essas rachaduras resultaram em difusão de água para grânulos de ureia revestidos. Assim, a espessura dos polímeros não foi o parâmetro mais importante no controle da difusão de água para os grânulos de ureia revestidos com as soluções poliméricas utilizadas.

A diminuição do parâmetro de curvatura representa uma diminuição da liberação de nitrogênio. Os grânulos de ureia revestidos com PS apresentaram os menores parâmetros de curvatura e, assim, foi o polímero mais eficiente para reduzir a liberação de nitrogênio de acordo com o tempo de contato com a água. A Tabela 5.9 apresenta o tempo em minutos requerido para liberar aproximadamente 90% de nitrogênio dos grânulos de ureia revestidos com os polímeros propostos.

Tabela 5.9 - Tempo (em min) de liberação de 90% do nitrogênio em água.

Fertilizante recoberto com	% de recobrimento		
	10	15	25
Lignin Kraft in natura	35	55	65
Lignina Kraft acetilada	2460	2580	2640
PVA	180	420	660
25L75P	270	540	720
50L50P	180	390	600
75L25P	120	300	410
PS	6480	7920	9360
25L75PS	2880	3600	4680

O tempo necessário para liberar aproximadamente 90% de nitrogênio da ureia não revestida foi de 20 min. Todos os polímeros propostos melhoraram o tempo de liberação de nitrogênio, porém a ureia revestida com PS apresentou o maior tempo de liberação. Liang e Liu (2006) relataram uma liberação de 80% nitrogênio para os grânulos de ureia revestidos com 10% de PS em oito dias, dessa maneira os resultados obtidos no presente estudo foram inferiores, tendo os grânulos de ureia revestidos com PS um tempo de liberação de 5 dias, podendo esse comportamento estar associado a presença de micro furos na superfície externa do fertilizante recoberto com PS, além disso, através das imagens MEV a espessura da camada apresentou uma textura irregular, podendo facilitar a entrada de água nos grânulos revestidos. Os grânulos de ureia revestidos com solução blenda 25L75PS e lignina acetilada também apresentaram um tempo de liberação de nitrogênio alto se comparado às demais amostras. O tempo de liberação de nitrogênio para os grânulos de ureia revestidos com blenda lignina-PS foram superiores aos valores encontrados por Muslim et al. (2015), que utilizaram uma blenda entre PS - amido obtendo-se um tempo de liberação de 80% do nitrogênio em água em aproximadamente 24h. Suharti et al. (2016) também relataram um tempo de liberação de 60% de nitrogênio da ureia revestida com uma blenda entre PS – policaprolactona de aproximadamente 24h, sendo esse comportamento também evidenciado para a ureia revestida com a mistura 25L75PS (Figura 5.28 (b)). Apesar da ureia revestida com solução de lignina Kraft acetilada apresentar algumas rachaduras em sua superfície, sua maior hidrofobicidade, impossibilitou a entrada de água nos grânulos revestidos, aumentando o tempo de liberação.

Sadeghi et al. (2017) também relataram que a liberação de nitrogênio inferior a 80% de sulfonato de lignina acetilada em água para tempos de contato inferiores a 1800 min. Li et al. (2017) relataram que o tempo necessário para a liberação completa de nitrogênio na água a partir de grânulos de ureia revestidos com uma mistura de PLA e lignina acetilada foi 30 vezes maior que a da ureia exposta (de 1 a 25 min). Mulder et al. (2011) relatou que após 20 min de tempo de contato com a água a liberação de nitrogênio foi diminuída de aproximadamente 80 a 60% usando ureia revestida com lignina de linho (Bioplast) reticulada com anidrido alcenil succínico (ASA). Behin e Sadeghi (2016) relataram que a liberação total de nitrogênio da ureia revestida com lignina Kraft acetilada foi alcançada após 3000 min.

### 5.8 Análise do perfil cinético de liberação de nitrogênio

Os parâmetros dos modelos ajustados, utilizando os modelos cinéticos para os grânulos de ureia revestidos com de 10, 15 e 25% de solução polimérica, estão dispostos nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12.

Segundo Korsmeyer et al. (1983), o parâmetro  $n$  no modelo Korsmeyer-Peppas indica o mecanismo de transporte. Se  $n = 0,5$ , o mecanismo de transporte é devido à difusão de Fick e, se  $n = 1$ , o transporte é dominado pelo relaxamento das estruturas do material. Se  $n$  valor estiver entre 0.5 e 1.0, ambos os mecanismos são responsáveis pelo transporte. Além disso, de acordo com o modelo de Peppas-Sahlin, os parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  representam as constantes cinéticas para difusão de Fick e para o relaxamento do material sólido, respectivamente.

Tabela 5.10 - Parâmetros dos modelos ajustados para 10% de recobrimento.

Modelo	Parâmetro	Lignina Kraft	Lignina Kraft acetilada	PVA	Blenda 75L25P	Blenda 50L50P	Blenda 25L75P	P.S	Blenda 25L75PS
Korsmeyer-Peppas	$R^2$	0,997	0,996	0,992	0,992	0,988	0,989	0,994	0,996
	$K_{ps}$	0,087	0,049	0,049	0,053	0,053	0,018	5,693	20,968
	$n$	0,631	0,364	0,549	0,699	0,547	0,586	0,581	0,374
Zero ordem	$R^2$	0,949	0,723	0,907	0,939	0,907	0,960	0,941	0,774
	$K_0$	0,024	0,001	0,004	0,007	0,005	0,003	0,845	2,089
Higuchi	$R^2$	0,988	0,973	0,991	0,989	0,986	0,971	0,9877	0,980
	$K_H$	0,136	0,018	0,063	0,080	0,068	0,054	7,943	13,475
Peppas-Sahlin	$R^2$	0,997	0,994	0,992	0,991	0,987	0,988	0,993	0,992
	$K_1$	0,096	0,025	0,057	0,066	0,063	0,030	5,927	17,633
	$K_2$	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,221	0,689

Tabela 5.11 - Parâmetros dos modelos ajustados para 15% de recobrimento.

Modelo	Parâmetro	Lignina Kraft	Lignina Kraft acetilada	PVA	Blenda 75L25P	Blenda 50L50P	Blenda 25L75P	PS	Blenda 25L75PS
Korsmeyer-Peppas	$R^2$	0,996	0,996	0,995	0,997	0,997	0,996	0,995	0,993
	$K_{ps}$	0,047	0,025	0,031	0,021	0,001	0,038	3,424	15,647
	$n$	0,745	0,440	0,556	0,655	0,416	0,508	0,663	0,418
Zero ordem	$R^2$	0,976	0,883	0,914	0,955	0,995	0,876	0,958	0,834
	$K_0$	0,017	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001	0,697	1,585

<b>Higuchi</b>	R <sup>2</sup>	0,969	0,993	0,993	0,984	0,903	0,996	0,984	0,987
	K <sub>H</sub>	0,115	0,016	0,044	0,048	0,037	0,040	7,277	11,463
<b>Peppas-Sahlin</b>	R <sup>2</sup>	0,995	0,995	0,994	0,996	0,996	0,996	0,995	0,990
	K <sub>1</sub>	0,054	0,018	0,039	0,031	0,006	0,039	4,715	13,245
	K <sub>2</sub>	0,009	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,252	0,260

Tabela 5.12 - Parâmetros dos modelos ajustados para 25% de recobrimento.

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Lignina Kraft</b>	<b>Lignina Kraft acetilada</b>	<b>PVA</b>	<b>Blenda 75L25P</b>	<b>Blenda 50L50P</b>	<b>Blenda 25L75P</b>	<b>PS</b>	<b>Blenda 25L75PS</b>
<b>Korsmeyer-Peppas</b>	R <sup>2</sup>	0,997	0,989	0,997	0,998	0,997	0,995	0,994	0,995
	K <sub>ps</sub>	0,026	0,008	0,009	0,009	0,003	0,009	0,632	8,756
	n	0,844	0,576	0,518	0,772	0,664	0,523	0,980	0,539
<b>Zero ordem</b>	R <sup>2</sup>	0,991	0,950	0,967	0,982	0,992	0,964	0,994	0,925
	K <sub>0</sub>	0,014	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,573	1,293
<b>Higuchi</b>	R <sup>2</sup>	0,952	0,987	0,978	0,965	0,949	0,977	0,932	0,994
	K <sub>H</sub>	0,100	0,014	0,033	0,042	0,031	0,031	6,141	10,125
<b>Peppas-Sahlin</b>	R <sup>2</sup>	0,994	0,981	0,995	0,997	0,997	0,996	0,994	0,995
	K <sub>1</sub>	0,027	0,011	0,018	0,017	0,007	0,017	0,554	8,793
	K <sub>2</sub>	0,010	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,241	0,176

Através dos valores da soma dos erros quadrados, pode-se afirmar que os modelos de Korsmeyer-Peppas e Peppas-Sahlin representaram melhor o comportamento cinético dos fertilizantes de ureia produzidos. De fato, esses modelos incorporam mais parâmetros que poderiam descrever melhor os mecanismos de difusão e consideram a geometria do material. Olad et al. (2018) prepararam fertilizante de NPK de liberação lenta por polimerização de enxofre com ácido acrílico, sendo avaliado os modelos de Higuchi, Korsmeyer-peppas, ordem zero para representação da cinética de liberação de nitrogênio em água, tendo como resultado o modelo de Korsmeyer-Peppas, e além disso, o modelo de ordem zero também mostrou-se pouco representativo para o processo. Brar et al. (2008) avaliaram a representação dos modelos de ordem zero, primeira ordem e parabólico, para a cinética de liberação de potássio em solo, tendo o modelo de ordem zero um resultado insatisfatório.

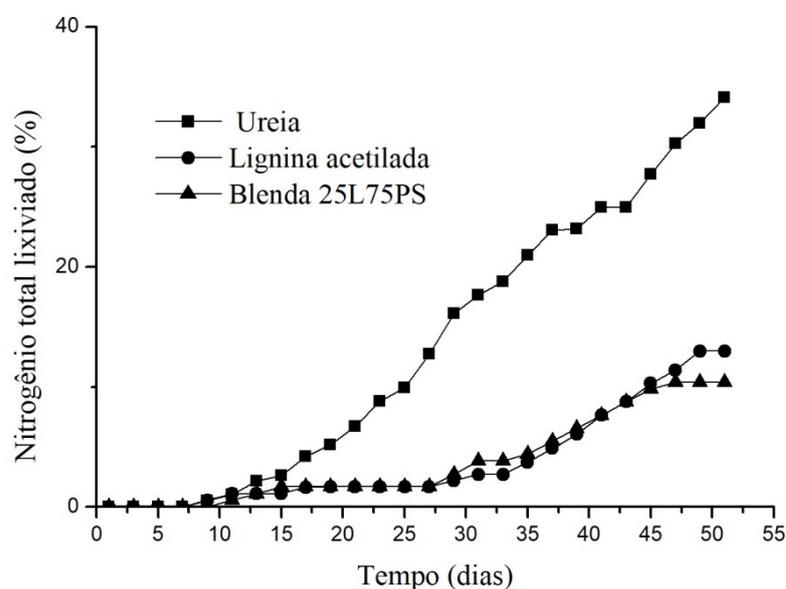
Os valores de n observados (Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12) indicaram que os fertilizantes recobertos com lignina Kraft (10, 15 e 25%), lignina Kraft acetilada (10, 15 e 25%), blenda

50L50P (15 e 25%), blenda 75L25P (10, 15 e 25%), PS (10, 15 e 25%) e blenda 25L75PS (10, 15 e 25%) apresentaram comportamento de liberação anômalo, o qual trata-se de uma combinação, o transporte por mecanismo difusivo e transporte por relaxamento da matriz, além disso, os fertilizantes recobertos com PVA (10, 15 e 25%), blenda 25L75P (10,15 e 25%) e blenda 50L50P (10%) apresentaram comportamento de liberação por difusão Fickiana. Sendo  $K_1$  a constante cinética relacionada ao comportamento de liberação por difusão de Fick e  $K_2$  a constante cinética relacionada com o mecanismo de liberação por relaxamento da matriz, foi evidenciado por meio dos valores de  $K_1$  e  $K_2$ , para todos os fertilizantes com comportamento anômalo, que o mecanismo de liberação de nitrogênio é predominantemente por difusão de Fick, uma vez que  $K_1$  é sempre maior que  $K_2$  para as condições experimentais adotadas.

## 5.9 Lixiviação

Durante 51 dias, uma irrigação equivalente a uma chuva de 206,65 mm foi perpassada pelos lisímetros. A quantidade de nitrogênio total na água percolada foi acompanhada pelo método de Kjeldhal. A Figura 5.29 exibe a porcentagem de liberação de nitrogênio total na água percolada nos lisímetros ao longo do experimento. Para efeitos de comparação e melhor entendimento do fenômeno, apresentam-se em uma mesma figura o comportamento dos lisímetros contendo grânulos de ureia sem revestimento e revestidos com soluções poliméricas de lignina acetilada e blenda 25L75PS.

Figura 5.29 – Lixiviação de nitrogênio total para os lisímetros



De acordo com a Figura 5.29, pode-se observar que a porcentagem de nitrogênio total liberada no lixiviado a partir do vigésimo primeiro dia para o lisímetro com ureia pura sofreu influência da precipitação aplicada diariamente, uma vez que a água percolada pelo lisímetro arrastou o nitrogênio liberado a partir dos grânulos de ureia sem revestimento. Já os lisímetros contendo grânulos de ureia revestidos com lignina acetilada e blenda 25L75PS tiveram menor porcentagem de liberação de nitrogênio total. De fato, o revestimento polimérico reduz a saída de nutrientes para o meio, como evidenciado nos testes de imersão em água.

A porcentagem de nitrogênio total liberado na água percolada pelas colunas para todos os lisímetros nos primeiros 15 dias foi próxima a zero. Esse comportamento também foi evidenciado por Oliveira et al. (2002), que relataram valores de nitrogênio total na água percolada próximos a zero para três primeiras semanas em ensaios de lixiviação utilizando lisímetros contendo solo arenoso com saturação inicial de 60%, sendo ureia utilizada como fonte de nitrogênio. Ademais, a quantidade de nitrogênio perdida por lixiviação variou de 9,3 a 35,1% em relação ao nitrogênio total aplicado, sendo a menor fração obtida para coluna contendo o fertilizante recoberto com blenda 25L75P e a maior fração de liberação para a coluna contendo grânulos de ureia sem revestimento. Ernani et al. (2002) relataram valores de perda de nitrogênio no lixiviado durante um período de dez semanas, variando de 20 a 70% em relação a quantidade de nitrogênio aplicada, utilizando como fonte de nitrogênio ureia aplicadas em lisímetros contendo solo argiloso. Oliveira et al. (2002) relataram que nas primeiras 48 horas após a fertilização do solo a ureia não foi detectada na solução lixiviada. No solo saturado a atividade de oxigênio é baixa, o que mantém o nitrogênio no solo preferencialmente na forma de  $\text{NH}_4^+$ , que não lixivia com facilidade em solos tropicais devido ao predomínio de cargas negativas (Chen e Wei, 2018). Sendo assim, o nitrogênio liberado pode ter sido fixado no solo. A confirmação desta hipótese será verificada de acordo com testes de quantificação de nitrogênio total distribuídos nos anéis dos lisímetros.

O solo provindo da UFU foi submetido a ensaios de quantificação de nitrogênio total por método de Kjeldhal. Desta forma pode-se fazer um melhor controle do processo de lixiviação, uma vez que a quantidade de nitrogênio total foi acompanhada durante todo o experimento e ao fim do mesmo. A quantidade de ureia inserida em cada lisímetro identificado como ureia, lignina acetilada e blenda 25L75PS foi próxima de 3,8 gramas de grânulos de ureia (cerca de 43,3% de nitrogênio). No sentido de verificar-se a distribuição de nitrogênio total no solo presente nos anéis de cada um dos lisímetros, os mesmos foram

submetidos a análises de nitrogênio total, sendo os valores médios das massas de nitrogênio em miligrama (mg) contidas nos anéis de cada lisímetro apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Distribuição de nitrogênio total nos anéis dos lisímetros

Lisímetro	Anel					
	1	2	3	4	5	6
Ureia	41,00	66,80	61,37	130,11	142,29	158,52
Lignina acetilada	60,68	62,82	64,97	118,77	124,29	127,37
Blenda 25L75PS	53,06	58,11	59,21	94,55	101,60	107,64

A partir dos dados obtidos da distribuição de nitrogênio total nos anéis do lisímetro contendo grânulos de ureia sem revestimento, notou-se que 36% do total aplicado estavam distribuídos ao longo da coluna, estando a maior parcela de nitrogênio total localizada nos anéis de 4-6. Já os lisímetros contendo grânulos de ureia recobertos com lignina acetilada e blenda 25L75PS obtiveram, respectivamente, 30,2 e 25,6% do seu nitrogênio total, em relação ao total aplicado, distribuídos ao longo da coluna, sendo que a distribuição de nitrogênio foi mais uniforme em comparação com o lisímetro contendo ureia sem revestimento. Assim o processo de lixiviação foi mais acentuado na coluna contendo ureia sem revestimento. Desta forma, pode-se constatar que houve uma perda de nitrogênio total de 29% para ureia sem revestimento, uma vez que ao fim do experimento o total de nitrogênio calculado foi de 71% do total de nitrogênio incorporado no lisímetro. Esse comportamento provavelmente pode estar associado ao processo de perda por volatilização. Tasca et al. (2011) estudaram a volatilização de amônia provinda de grânulos de ureia incorporadas ao solo e relataram que o pico de volatilização diária de amônia ocorria sempre na primeira semana após a aplicação, tendo como resultados valores de perda total de nitrogênio variando de 2 à 50%. Segundo Giroto et al. (2017) cerca de 40-70% do nitrogênio aplicado como fertilizante no solo são perdidos para o meio ambiente ou ficam quimicamente ligados ao solo. Também foi possível notar que o lisímetro contendo ureia sem revestimento teve um aumento da quantidade de nitrogênio total liberada ao longo dos anéis da coluna, tendo uma maior concentração de nitrogênio total nos anéis de 4-6 se comparados com os anéis 1-3. Duarte (2012) relatou um comportamento semelhante em relação à distribuição de nutrientes nos anéis de lisímetros

contendo solo mineral e solo argiloso, utilizando-se termopotássio como fonte de nutrientes para o meio.

Os lisímetros contendo os fertilizantes recobertos com soluções de lignina acetilada e blenda 25L75PS apresentaram uma distribuição mais uniforme do nitrogênio total ao longo dos anéis de 1 a 6 se comparado com o lisímetro com ureia sem revestimento, podendo esse comportamento estar associado ao mecanismo de liberação de nitrogênio, uma vez que nos ensaios de liberação de nitrogênio em água os filmes poliméricos apresentaram um comportamento de liberação predominantemente por difusão Fickiana. Assim, através das quantidades de nitrogênio total analisadas na água percolada através dos lisímetros e das amostras de solo, verificou-se que as quantidades de nitrogênio total liberado para as colunas contendo grânulos de ureia revestidos com lignina acetilada e blenda 25L75PS, foram de 44 e 35% respectivamente em relação à quantidade de nitrogênio total aplicada no início do experimento. Logo, os filmes poliméricos dos fertilizantes recobertos com de lignina acetilada e blenda 2575PS podem ter dificultado a saída de nitrogênio para o meio, uma vez que, além de terem retido maior parte de nitrogênio nas camadas mais superficiais dos lisímetros, em relação às colunas contendo ureia sem revestimento, também foi evidenciado nos ensaios de liberação em água uma menor taxa de liberação de nitrogênio para esses fertilizantes em relação aos grânulos sem revestimento.

### 6. CONCLUSÃO

A propriedade de hidrofobicidade da lignina Kraft foi melhorada pela sua modificação através de reação de acetilação utilizando ácido oxálico como agente modificador. Desta forma, por meio dos ensaios de imersão em água, pode-se verificar que o caráter hidrofóbico do material de revestimento na superfície da ureia é um fator importante que afeta a qualidade do revestimento e têm uma influência substancial na liberação de nitrogênio. Assim a acetilação da lignina Kraft aumentou o tempo de liberação de 65 min para 44 h.

Os filmes de PVA tiveram seus valores de ângulo de contato aumentados com a incorporação de 25, 50 e 75% em massa de lignina Kraft. Sendo assim, a hidrofobicidade da superfície foi aumentada, no entanto a blenda 25L75PS obteve o comportamento inverso, de fato os filmes de PS apresentaram maior ângulo de contato se comparado com a lignina Kraft.

A variação do teor de lignina Kraft na blenda contendo PVA tem correlação direta com o perfil de liberação, existindo uma proporção ótima para blenda, visto que o 25L75P apresentou um tempo de liberação maior que os fertilizantes 50L50P, 75L25P e do próprio fertilizantes recoberto com PVA. Esse comportamento pode estar associado à melhoria das propriedades mecânicas do material com a inserção da lignina a solução de PVA observadas através dos ensaios de tração, uma vez que uma melhor elasticidade pode diminuir as falhas geradas após o processo de inchamento do material de revestimento quando submersos em água.

A partir da caracterização dos grânulos de ureia, pode-se observar que os revestimentos contendo PVA e PS se aderiram melhor que os filmes contendo lignina, formando filmes isentos de fissuras e furos. Essa característica pode ser confirmada nos ensaios de liberação, onde a presença dos polímeros PVA e PS teve influência direta no comportamento de liberação dos fertilizantes em meio aquoso.

Também foi verificado que o aumento da porcentagem de recobrimento aumentou o tempo de liberação de nitrogênio em água. Porém o aumento da porcentagem de 10 para 15% foi mais significativo que o aumento de 15 para 25%, podendo este comportamento estar

associado ao fato de que o revestimento de grânulos de ureia com 15% de recobrimento em massa dos polímeros propostos ser suficiente para o controle da liberação de nitrogênio.

Os grânulos de ureia revestidos com PS e blenda 25L75PS apresentaram um tempo de liberação superior aos demais fertilizantes produzidos, sendo assim, visando à sustentabilidade o uso da blenda PS-lignina como material de recobrimento mostrou-se atrativo para a aplicação, uma vez que o PS puro contribui diretamente com a poluição ambiental, através do acúmulo desse material no solo.

Os modelos não lineares de Korsmeyer-Peppas e Peppas Sahin obtiveram bons resultados para representação do comportamento cinético de liberação de nitrogênio na água nas condições de meio e tempo adotadas, de fato esses modelos apresentam parâmetros que poderiam descrever melhor os mecanismos de difusão uma vez que consideram a geometria do material. Também se verificou que o processo de liberação por difusão Fickiana é mais predominante no processo de liberação de nitrogênio em meio aquoso que o processo de relaxamento do material.

No processo de lixiviação a porcentagem de nitrogênio total perdida na água percolada variou de 9 a 35 %, sendo a menor perda apresentada pelos grânulos recobertos com blenda 25L75PS e a maior perda para os grânulos de ureia sem revestimento. Dessa forma, os fertilizantes revestidos com lignina acetilada e blenda 25L75PS reduziram a taxa de lixiviação no solo. De fato, através dos ensaios de liberação em água, os fertilizantes recobertos obtiveram menores taxas de liberação em relação ao fertilizante sem recobrimento. Além disso, os grânulos de ureia sem revestimento apresentaram uma perda de nitrogênio total no experimento de 29%, provavelmente pelo processo de volatilização. O lisímetro contendo ureia sem revestimento obteve uma distribuição de nitrogênio total crescente nos anéis de 1 a 6. Já nos lisímetros contendo grânulos de ureia revestidos com lignina acetilada e blenda 25L75PS, os anéis apresentaram uma distribuição de nitrogênio total mais uniforme.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

AHMED, T.; MEEHAN, D. N. Introduction to Enhanced Oil Recovery. **Advanced Reservoir Management and Engineering**. v.1, p. 541–585, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. United States of America, 2003. <<http://www.dept.aoe.vt.edu/~aborgolt/aoe3054/manual/expt5/D638.38935.pdf>>. Acesso em: 03 de julho de 2019.

AMIANI, M. **Uso e aplicação do poliestireno expandido (eps) reciclado para impermeabilização por impregnação de superfícies de concreto pré-fabricado**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. UFOP, Ouro preto – MG, 2005

AOUACHRIA, K.; QUINTARD, G.; MASSARDIER-NAGEOTTE, V.; BELHANECH-BENSEMRA, N. The effect of di-(-2-ethyl hexyl) phthalate (Dehp) as plasticizer on the thermal and mechanical properties of pvc/pmma blends. **Polímeros**. v. 24, n. 4, p. 428–433, 2014. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1588>

ASIKKALA, J.; TAMMINEN, T.; ARGYROPOULOS, D. S. Accurate and Reproducible Determination of Lignin Molar Mass by Acetobromination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 60, n. 36, p. 8968–8973, 2012. <http://doi.org/10.1021/jf303003d>

AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z. B., BASIT, A. AND THANH, T. H. Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**. v. 181, p. 11 - 21, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>

AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material. **Procedia Engineering**. v. 148, p. 282–289, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.615>

BARBOSA, L. A.; DREGER, A. A.; SCHNEIDER, E. L.; MORISSO, F. D. P. 4; SANTANA, R. M. C. **Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações**. Espacios, Venezuela. v. 38, n. 17, p.10-23, 2017.

BEHIN, J.; SADEGHI, N. Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. v. 5, n. 4, p. 289–299, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40093-016-0139-1>

BJORN, A.; SEGURA, P.; KARLSSON, A.; EJLERTSSON, J.; SVENSSON, B. Rheological Characterization. **Biogas, IntechOpen**. v. 10, p. 5772 – 32596, 2012. <https://doi.org/10.5772/32596>

BOTAN, R., GONÇALVES, N. A., MORAES, S. B. DE, & LONA, L. M. F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. **Polímeros**. v. 25, n. 1, p. 117–124, 2015. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1798>

BORTOLETTO S. R.; RIBEIRO C.; POLITO L. W. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 133. n. 33, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1002/app.43790>

BRAR, N. K.; BENIPAL, D. S.; BRAR, B. Potassium release kinetics in soils of long term fertiliser experiment. **Indian Journal of Ecology**. v. 35, p. 9, 2008.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010. <https://doi:10.1.1.466.6299>

BROWN, M. E.; HINTERMANN, B.; HIGGINS, N. Markets, climate change, and food security in West Africa. **Environmental Science & Technology**. v. 43, n. 21, p. 8016–8020, 2009. <https://doi: 10.1021/es901162d>

CALABRIA, L.; VIECELI, N.; BIANCHI, O.; BOFF DE OLIVEIRA, R. V.; DO NASCIMENTO FILHO, I.; SCHMIDT, V. Soy protein isolate/poly(lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. **Industrial Crops and Products**. v. 36, n. 1, p. 41–46, 2017. <https://doi:10.1016/j.indcrop.2011.08.003>

CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Abordagem Integrada**. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., Rio de Janeiro, 2006.

CEIA, T.F.; SILVA, A.G.; RIBEIRO, C.S.; PINTO, J.V.; CASIMIRO, M.H.; RAMOS, A.M.; VITAL, J. PVA composite catalytic membranes for hyacinth flavour synthesis in a pervaporation membrane reactor. **Catalysis Today**. v. 236, p. 98-107, 2014.

CHANDRA, M. R. G. S.; MADAKKA, M. Comparative Biochemistry and Kinetics of Microbial Lignocellulolytic Enzymes. **Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry**. p. 147–159, 2019. <https://doi:10.1016/b978-0-12-816328-3.00011-8>

CHEN, Y.; STARK, N.; CAI, Z.; FRIHART, C.; LORENZ, L.; IBACH, R. Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties. **BioResources**. v. 9, n. 3, p. 5488-5500, 2014.

CHEN J.; CHEN J.; TAN M; GONG Z. Soil degradation: a global problem endangering sustainable development. **Journal of Geographical Sciences**. v. 12,n. 2, p. 243-252, 2002. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02837550>.

CHEN, J.; WEI, X. Controlled-Release Fertilizers as a Means to Reduce Nitrogen Leaching and Runoff in Container-Grown Plant Production. **Nitrogen in Agriculture – Updates InTech Open**. Rijeka, Croatia, 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73055>

CHEN, J.; LIU, C.; WU, S.; LIANG, J.; LEI, M. Enhancing the quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of Kraft black liquor lignin. **RSC Advances**. v. 6, n. 109, p. 107970–107976, 2016. <https://doi:10.1039/c6ra18923g>

CHIEN, S.; PROCHNOW, L.; CANTARELLA, H. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**. v. 102, p. 267-322, 2009. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(09\)01008-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(09)01008-6)

CHU H.; HOSEN, Y.; YAGI, K. NO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes in winter barley field of Japanese Andisol as affected by N fertilizer management. **Soil Biology and Biochemistry**. v. 39, p. 330–339, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.08.003>

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Chemistry of lignin-based materials. **Green Materials**. v. 1, n. 3, p. 137–160, 2013. <https://doi:10.1680/gmat.12.00009>

COSTA JR.; E. DE S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1460–1466, 2008. <https://doi:10.1590/s0100-40422008000600034>

COSTA, P. J.; LOBO, M.S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 13, n. 2, p. 123-133, 2001.

COSTA, M. M. E.; CABRAL A. E. C. M.; ALVES, T. L. M.; PINTO, J. C.; FIALHO, R. L. Use of Polyhydroxybutyrate and Ethyl Cellulose for Coating of Urea Granules. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 61, n. 42, p. 9984–9991, 2013. <https://doi:10.1021/jf401185y>

DARKO, G.; CHIGOME, S.; LILLYWHITE, S.; TSHENTU, Z.; DARKWA, J.; TORTO, N. Sorption of toxic metal ions in aqueous environment using electrospun polystyrene fibres incorporating diazole ligands. **Water SA**. v. 39, n.1, 2013. <https://doi:10.4314/wsa.v39i1.6>

DA ROSA, G. S.; DOS SANTOS ROCHA, S. C. Effect of process conditions on particle growth for spouted bed coating of urea. **Chemical Engineering and Processing - CHEM ENG PROCESS**. v. 49, p. 836-842, 2010. <https://doi:10.1016/j.cep.2010.06.005>

DE GONZALO, G.; COLPA, D. I.; HABIB, M. H. M.; FRAAIJE, M. W. Bacterial enzymes involved in lignin degradation. **Journal of Biotechnology**. v. 236, p. 110–119, 2016. <https://doi:10.1016/j.jbiotec.2016.08.011>

DEMERLIS C.C., SCHONEKER D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**. v. 41, p. 319–326, 2003. [https://doi:10.1016/S0278-6915\(02\)00258-2](https://doi:10.1016/S0278-6915(02)00258-2)

DING, R.; WU, H.; THUNGA, M.; BOWLER, N.; KESSLER, M. R. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. **Carbon**. v. 100, p. 126–136, 2016. <https://doi:10.1016/j.carbon.2015.12.078>

DOMINGHETTI, A. W.; GUELFY, D. R.; GUIMARÃES, R. J.; CAPUTO, A. L. C.; SPEHAR, C. R.; FAQUIN, V. Nitrogen loss by volatilization of nitrogen fertilizers applied to coffee orchard. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 40, n. 2, p. 173-183, 2016. <https://dx.doi.org/10.1590/1413-70542016402029615>

DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA X.; GATTO, D. A.; LABIDIA J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**. v. 55, p. 149-154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>

DUARTE, I. N. **Termopotássio: fertilizante alternativo para a agricultura brasileira**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. UFU, Uberlândia – MG, 2012.

DWIVEDI, C.; PANDEY, I.; PANDEY, H.; RAMTEKE, P. W.; PANDEY, A. C.; MISHRA, S. B.; PATIL, S. Electrospun Nanofibrous Scaffold as a Potential Carrier of Antimicrobial Therapeutics for Diabetic Wound Healing and Tissue Regeneration. **Nano- and Microscale Drug Delivery Systems**. p. 147–164, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-52727-9.00009-1>

ERNANI, P. R.; SANGOI, L.; RAMPAZZO, C. Lixiviação e imobilização de nitrogênio num nitossolo como variáveis da forma de aplicação da uréia e da palha de aveia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, n. 4, p. 993-1000, 2002. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832002000400017>

ESTIU, G.; MERZ, K. M. Competitive hydrolytic and elimination mechanisms in the urease catalyzed decomposition of urea. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 111, p. 10263-10274, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp072323o>

EZEUDU, O.; AGUNWAMBA, J.; EZEASOR, I.; MADU, C. Sustainable Production and Consumption of Paper and Paper Products in Nigeria: A Review. **Resources**. v. 8, n. 1, p. 53, 2019. <https://doi.org/10.3390/resources8010053>

FAGERIA, N. K.; SANTOS, A. B.; MOREIRA, A. Yield, nutriente uptake and changes in soil chemical properties as influenced by liming and iron application in common bean in a no-tillage system. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Georgia. v. 41, n. 14, p. 1740-1749, 2010. <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.489137>

FRANÇA, S.; MIELNICZUK, J.; ROSA, L. M. G.; BERGAMASCHI, H.; BERGONCI, J. I. Nitrogênio disponível ao milho: crescimento, absorção e rendimento de grãos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 15, n. 11, p. 1143-1151, 2011. <https://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662011001100006>

GAAZ, T. S.; SULONG, A. B.; AKHTAR, M. N.; KADHUM, A. A.; MOHAMAD, A. B.; AL-AMIERY, A. A. Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. **Molecule**. Basel, Switzerland. v. 20, n. 12, p. 22833–22847, 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules201219884>

GIROTO, A. S.; GUIMARÃES, G. G. F.; FOSCHINI, M.; RIBEIRO, C. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**. v. , n. 1, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep46032>

GORDOBIL, O.; DELUCIS, R.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**. v. 72, p. 46-53, 2015.

GORTZ, H. H. Polystyrene: Syndiotactic. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. p. 7742–7744, 2001. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01390-5>

- GOSWAMI, T. K.; MANGARAJ, S. Advances in polymeric materials for modified atmosphere packaging (MAP). **Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging**. p. 163–242, 2011. <https://doi:10.1533/9780857092786.1.163>
- GUI F.; IRVINE, T. F. Theoretical and experimental study of the falling cylinder viscometer. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v. 37, n. 1, p. 41-50, 1994.
- HAGHDAN, S.; RENNECKAR, S.; SMITH, G. D. Sources of Lignin. **Lignin in Polymer Composites**. p. 1–11, 2016. <https://doi:10.1016/b978-0-323-35565-0.00001-1>
- HAN, X.; CHEN, S.; HU, X. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. **Desalination**. v. 240, p. 21-26, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.047>
- HAWHEEL, C.K.; AMMAR, S. Preparation of poly (Vinyl) alcohol from local raw material. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**. v. 9, p. 15-21, 2008.
- HETAYOTHIN B.; BLUM, F. D. **Effect of Structure and Plasticizer on the Glass Transition of Adsorbed Polymer**. Ph.D. Dissertation, Missouri University of Science and Technology, MO, USA 2010.
- HIGUCHI, T. (1963). Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 52, n. 12, p. 1145–1149, 1963. <https://doi:10.1002/jps.2600521210>
- HUANG, B.; LI, X.; FU, C.; WANG, Y.; CHENG, H. Study Rheological Behavior of Polymer Solution in Different-Medium-Injection-Tools. **Polymers**. v. 11, n. 2, p. 319, 2019.
- ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**; 2ª Edição Atualizada e Ampliada ed.; IBRACON: São Paulo. v. 2, 2010.
- JAMNONGKAN T.; KAEWPIROM S. Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: Phosphorus release kinetics. **Science journal Ubon Ratchathani University ScJ ubu**. v.1, p. 43–50, 2010.
- JONSSON, J.; PETTERSSON, K.; BERNTSSON, T.; HARVEY, S. Comparison of options for utilization of a potential steam surplus at Kraft pulp mills - Economic performance and CO2 emissions. **International Journal of Energy Research**. v. 37, p. 1017–1035, 2013.
- JUNG, A.; DIEBELS, S. Yield surfaces for solid foams: A review on experimental characterization and modeling. **GAMM-Mitteilungen**. v. 41, n. 2, 2018. <https://doi:10.1002/gamm.201800002>
- KORBAG, I.; MOHAMED SALEH, S. Studies on mechanical and biodegradability properties of PVA/lignin blend films. **International Journal of Environmental Studies**. v. 73, n. 1, p. 18–24, 2015. <https://doi:10.1080/00207233.2015.1082249>

KORSMEYER, R. W.; ROBERT G.; ERIC D.; PIERRE B.; NIKOLAOS A. P. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 15, n. 1, p. 25-35, 1983.

KO, H. U.; ZHAI, L.; PARK, J. H.; LEE, J. Y.; KIM, D.; KIM, J. Poly(vinyl alcohol)-lignin blended resin for cellulose-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 135, n. 34, p. 46655, 2018. <https://doi:10.1002/app.46655>

KULKARNI, V. S.; SHAW, C. Surfactants, Lipids, and Surface Chemistry. **Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages**. v. 1, p. 5–19, 2016. <https://doi:10.1016/b978-0-12-801024-2.00002-9>

KUMARASWAMY, G. N.; RANGANATHAIAH, C.; URS, M. V. D.; RAVIKUMAR, H. B. Miscibility and phase separation in SAN/PMMA blends investigated by positron lifetime measurements. **European Polymer Journal**. v.42, n. 10, p. 2655–2666, 2006. <https://doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.05.007>

LACERDA, C. F.; ENEAS, F. J.; PINHEIRO, C. B. **Fisiologia vegetal**: 5. ed. Fortaleza: Editora UFC, 2007.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LEE, M. Identifying an Unknown Compound by Infrared Spectroscopy. **Chemical Education Resources**. Furman University, USA, 1997.

LI, G. H.; ZHAO, L. P.; ZHANG, S.X.; HOSEN, Y.; YAGI, K. Recovery and Leaching of <sup>15</sup>N-Labeled Coated Urea in a Lysimeter System in the North China Plain. **Pedosphere**. v. 21, n. 6, p. 763–772, 2011. [https://doi:10.1016/s1002-0160\(11\)60180-x](https://doi:10.1016/s1002-0160(11)60180-x)

LI, J.; WANG, M.; SHE, D.; ZHAO, Y. Structural functionalization of industrial softwood Kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. **Industrial Crops and Products**. v.109, p. 255-265, 2017.

LIANG, R.; LIU, M. Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 54, n.4, p. 1392–1398, 2006. <https://doi:10.1021/jf052582f>

LIMPAN, N.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly (vinyl alcohol)(PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films. **Food Hydrocoll**. v. 29, p. 226–233, 2012.

LISPERGER, J.; DROGUETT, C.; RUF, B.; NUNEZ, M. The Effect of wood acetylation on thermal behavior of wood-polystyrene composites. **Journal of the Chilean Chemical Society**. v. 52, p. 1073-1075, 2007.

LIU, J., YANG, Y., GAO, B., LI, Y.C., & XIE, J. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. **Journal of Cleaner Production**. v. 209, 528-537, 2019.

LIU, L.; KOST, J.; FISHMAN, M. L.; HICKS, K. B. A Review: Controlled Release Systems for Agricultural and Food Applications. **New Delivery Systems for Controlled Drug Release from Naturally Occurring Materials**. v. 1, p. 265–281, 2008. <https://doi:10.1021/bk-2008-0992.ch014>

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions. **Green Chemistry**. v. 17, p. 4888-4907, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>

LOURENÇO, A.; PEREIRA, H. Compositional Variability of Lignin in Biomass. **Lignin - Trends and Applications**. 2018. <https://doi:10.5772/intechopen.71208>

LU, P.; ZHANG, M.; LI, Q.; XU, Y. Structure and Properties of Controlled Release Fertilizers Coated with Thermosetting Resin. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. v. 52, n. 4, p. 381-386, 2013. <https://doi:10.1080/03602559.2012.752000>

MAHMOOD, N.; YUANA Z.; SCHMIDT J.; XUA, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 60, p. 317-329, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>

MAHMOOD, Z.; YAMEEN, M.; JAHANGEER, M.; RIAZ, M.; GHAFAR, A.; JAVID, I. Lignin as Natural Antioxidant Capacity. **Lignin - Trends and Applications**. 2018. <<https://www.intechopen.com/books/lignin-trends-and-applications/lignin-as-natural-antioxidant-capacity>>. Acesso em: 03 de março de 2019. <https://doi:10.5772/intechopen.73284>

MAKAI, A.; KISS, J. MUCSI, G. **The Possibilities of Polystyrene Waste Recycling**. Micro CAD International Multidisciplinary Scientific Conference. Konferencia helye, ideje: Miskolc, Magyarország. Miskolc: University of Miskolc, 2016. <https://10.26649/musci.2016.008>.

MANSUR, H.; SADAHIRA M.C.; SOUZA N. A.; MANSUR, A. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**. v. 28, p. 539-548, 2008.

MARIA, T.M.; CARVALHO, R.A.; SOBRAL, P.J.; HABITANTEA, A.M.; SOLORZA-FERIAB, J. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**. v. 87, p. 191–199, 2008.

MONTENEGRO, R.S.P.; SERFATY, M. E. **Aspectos gerais do poliestireno**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro. n. 16, p. 123-136, 2002.

MUHAMMAD, N.; SHAHARIN, S. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. **Journal of Controlled Release**. v.1, p. 225, 2016. <https://10.1016/j.jconrel.2016.01.037>.

MULDER W.J.; GOSSELINK R.J.A.; VINGERHOEDS M.H.; HARMSSEN P.F.H.; EASTHAM D. Lignin based controlled release coatings. **Industrial Crops and Products**. v. 34, p. 915-920, 2011.

MULLER, F.; FERREIRA, C. A.; FRANCO, L.; PUIGGALÍ, J.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 116, n. 38, p. 11767–11779, 2012. <https://doi:10.1021/jp3068415>

MUSLIM S.; SALMAN, F. L.; NETTY S.; ERIZAL Z.; FEBRIYENTI, A. Y.; AKMAL D. Use of bioblend polystyrene/starch for coating urea granules as slow release fertilizer. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**. v. 7, n. 11, p. 478-484, 2015.

NASCIMENTO, C. A. C.; VITTI, G. C.; FARIA, L. A.; LUZ, P. H. C.; MENDES, F. L. Ammonia volatilization from coated urea forms. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37, n. 4, p. 1057-1063, 2013.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. **Journal of Controlled Release**. v. 225, p. 109–120, 2016. <https://doi:10.1016/j.jconrel.2016.01.037>

NIU, Y.; LI, H. Controlled Release of Urea Encapsulated by Starch-g-poly(vinyl acetate). **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, n. 38, p. 12173-12177, 2012. <https://doi:10.1021/ie301684p>

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 19, n. 5, p. 409–416, 2014. <https://doi:10.1016/j.cocis.2014.08.004>

OBREZA, T.A, R. Advancement with controlled-release fertilizers for Florida citrus production: 1996-2006. Univ. of Florida-Institute of Food and Agricultural Sciences. **Soil and Water Sciences Department**. SL-243. 2006.

OLAD, A.; ZEBHI, H.; SALARI, D.; MIRMOHSENI, A.; REYHANI T. A. Slow-release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose-based nanocomposite with the function of water retention in soil. **Materials Science and Engineering: C**. v. 90, p. 333–340, 2018. <https://doi:10.1016/j.msec.2018.04.083>

OLIVEIRA, M. W. DE; TRIVELIN, P. C. O.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; MORTATTI, J. Leaching of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in a sandy soil cultivated with sugarcane. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 37, n. 6, p. 861–868, 2002. <https://doi:10.1590/s0100-204x2002000600016>

PANG, W.; HOU, D.; WANG, H.; SAI, S.; WANG, B.; KE, J.; WU, G.; LI, Q.; HOLTZAPPLE, M. T. Preparation of Microcapsules of Slow-Release NPK Compound Fertilizer and the Release Characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 29, n. 11, p. 2397-2404, 2018.

PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 57, n. 2, p. 169–172, 1989.

QIAO, D.; LIU, H.; YU, L.; BAO, X.; SIMON, G. P.; PETINAKIS, E.; CHEN, L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. **Carbohydrate Polymers**. v. 147, p. 146-154, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.010>

QIN, Y. Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials. **Medical Textile Materials**. p. 55–70, 2016. <https://doi:10.1016/b978-0-08-100618-4.00005-4>

RAGNAR, M.; HENRIKSSON, G.; LINDSTROM, M. E.; WIMBY, M.; BLECHSCHMIDT, J.; € HEINEMANN, S. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2000.

RAHMANIAN, N.; NADERI, S.; SUPUK, E.; ABBAS, R.; HASSANPOUR, A. (2015). Urea Finishing Process: Prilling Versus Granulation. **Procedia Engineering**. v. 102, p. 174–181, 2015. <https://doi:10.1016/j.proeng.2015.01.122>

REIS, E. F. de; CAMPOS, F. S.; LAGE, A. P.; LEITE, R. C.; HENEINE, L. G.; VASCONCELOS, W. L.; LOBATO, Z. I. P.; MANSUR, H. S. Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. **Materials Research**. v. 9, n. 2, p. 185-191, 2006.

ROSE, R. **Slow release fertilizers 101**, in: R.K. Dumroese, L.E. Riley, T.D. Landis (Eds.), **Technical**. v. 97331, n. 541, p. 737 – 6580, 2002.

ROWELL, R. M. Acetylation of wood - a review. **International Journal of Lignocellulosic Products**. v. 1, n. 1, p. 1-27, 2014.

RUNT, J.;HUANG, J. Polymer blends and copolymers. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. p. 273–294, 2002. [https://doi:10.1016/s1573-4374\(02\)80011-5](https://doi:10.1016/s1573-4374(02)80011-5)

SADEGHI, N.; SHAYESTEH, K.; LOTFIMAN, S. Effect of Modified Lignin Sulfonate on Controlled-Release Urea in Soil. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 25, p. 792–799, 2017. <https://doi:10.1007/s10924-016-0848-6>

SADEGHIFAR, H.; WELLS, T.; LE, R. K.; SADEGHIFAR, F.; YUAN, J. S.; RAGAUSKAS, A. J. Fractionation of Organosolv Lignin Using Acetone:Water and Properties of the Obtained Fractions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 5, n. 1, p. 580-587, 2017.

SAMENI, J. K. **Physico-Chemical Characterization of Lignin Isolated from Industrial Sources for Advanced Applications**. Ph.D. Dissertation, University of Toronto, Canada. 2015.

SANGHA, A. K.; DAVISON, B. H.; STANDAERT, R. F.; DAVIS, M. F.; SMITH, J. C.; PARKS, J. M. Chemical Factors that Control Lignin Polymerization. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 118, n. 1, p. 164–170, 2013. <https://doi:10.1021/jp411998t>

SCHABER, P. M.; COLSON, J.; HIGGINS, S.; THIELEN, D.; ANSPACH, B.; BRAUER, J. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. **Thermochemica Acta**. v. 424, n. 1, p. 131–142, 2004. <https://doi:10.1016/j.tca.2004.05.018>

SEMPEHO, S. I.; KIM, H. T.; MUBOFU, E.; HILONGA, A. Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers. **Advances in Chemistry**. p. 1–16, 2014. <https://doi:10.1155/2014/363071>

SIDDAIAH, T.; OJHA, P.; KUMAR, N. O. G. V. R. ; RAMU, C. Structural, Optical and Thermal Characterizations of PVA/MAA:EA Polyblend Films. **Materials Research**. v. 21, n. 5, p. 1980 – 5373, 2018. <https://doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0987>

SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, Frankfurt. Proceedings. Paris. **International Fertilizer Industry Association**. p. 1 –15, 2005.

SHROTRI, A.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals. **Advances in Catalysis**. p. 59–123, 2017. <https://doi:10.1016/bs.acat.2017.09.002>

SINGH B.; SHARMA N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 561-584, 2008.

SINGH, R. Mechanical Properties and Testing of Metals. **Applied Welding Engineering. Processes, Codes, and Standards**. p. 103–110, 2016. <https://doi:10.1016/b978-0-12-804176-5.00011-6>

SOUZA, F. DE; BRAGANCA, S. R. **Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante**. Cerâmica, São Paulo. v. 59, n. 350, p. 331-337, 2013.

SUHARTI, N.; SULAIMAN, S.; MUSLIM S.; DILLASAMOLA, D.; FEBRIYENTI, F.; IDRIS; DJAMAAN, A. Coating of Urea Granules for Slow Release Fertilizer Using Bioblend Polystyrene / Polycaprolactone. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**. v. 7, n. 1, p. 1691, 2016.

SUHERMAN, I.; ANGGORO, D. D. Producing slow release rate urea by coating with starch/acrylic acid in fluid bed spraying. **International Journal of Engineering & Technology**. v. 11, p. 62–66, 2011.

TAN C.J.; TONG Y.W. The effect of protein structural conformation on nanoparticle molecular imprinting of ribonuclease a using miniemulsion polymerization. **Langmuir**. v. 23, p. 2722–2730, 2007. <https://doi:10.1021/la062178q>

- TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 35, n. 2, p. 493-502, 2011. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000200018>
- TAVANA, H.; PETONG, N.; HENNIG, A.; GRUNDKE, K.; NEUMANN, A. W. Contact Angles and Coating Film Thickness. **The Journal of Adhesion**. v. 81, n. 1, p. 29–39, 2005. <https://doi:10.1080/00218460590904435>
- TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A. Use of Polysulfone in Controlled-Release NPK Fertilizer Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, n. 16, p. 4634–4639, 2002. <https://doi:10.1021/jf0116808>
- TANIKAWA, I.; KONUMA, M.; HOSONO, H.; NAKAMURA, H. Alternative Plugs Flow Liquid Chromatography (APFLC)/EI-MS System Using a T-shaped Flow Path. **Analytical Sciences**. v. 27, n. 1, p. 95–99, 2011. <https://doi:10.2116/analsci.27.95>
- TRENKEL, M. E. “Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture.” **International Fertilizer Industry Association (IFA)**. Paris, France, 2010.
- TYCZEWSKA, A.; WOŹNIAK, E.; GRACZ, J.; KUCZYŃSKI, J.; TWARDOWSKI, T. Towards Food Security: Current State and Future Prospects of Agrobiotechnology. **Trends in Biotechnology**. v. 36, n. 12, p. 1219-1229, 2018. <https://doi:10.1016/j.tibtech.2018.07.008>
- UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. **Chemical Reviews**. v. 116, p. 2275-2306, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- VARANASI, P.; SINGH, P.; AUER, M.; ADAMS, P. D.; SIMMONS, B. A.; SING, S. Survey of renewable chemicals produced from lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment. **Biotechnology for Biofuels**. v. 6, p. 01-09, 2013. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-14>
- VICTOR, P. A. **Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. UnB, Brasília – DF, 2014.
- VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresources**. v. 6, p. 3547-3568, 2011. <https://10.15376/biores.6.3.3547-3568>.
- WANG, C.; XING, X.; HAN, X. Advances in study of factors affecting soil N mineralization in grassland ecosystems. **Chinese Journal of Applied Ecology**. v. 15, p. 2184-2188, 2004.
- WANG, M.; GE, X.; ZHANG, Z. Radiation Emulsion Polymerization. **Radiation Technology for Advanced Materials**. p. 183–205, 2019. <https://doi:10.1016/b978-0-12-814017-8.00006-8>

WEN, P.; HAN, Y.; WU, Z.; HE, Y.; YE, B.; WANG, J. Rapid synthesis of a corn-cob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses. **Arabian Journal of Chemistry**. v.10, p. 922-934, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.03.002>

WITH, T. K.; PETERSEN, B.; PETERSEN, T. D. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine. **Journal of Clinical Pathology**. v. 14, p. 202–204, 1961. <https://doi:10.1136/jcp.14.2.202>

WONG, S. S.; ALTINKAYA, S.A.; MALLAPRAGADA, S.K. Crystallization of poly(vinyl alcohol) during solvent removal: Infrared characterization and mathematical modeling. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. v. 45, n. 8, p. 930-935, 2007. <http://doi.org/10.1002/polb.21101>

WU, L.; LIU, M. Preparation and Properties of Chitosan-Coated NPK Compound Fertilizer with Controlled-Release and Water-Retention. **Carbohydrate Polymers**. v. 72, p. 240-247, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.08.020>

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **SpringerPlus**. v. 2, n. 1, p. 398, 2013. <https://doi:10.1186/2193-1801-2-398>

ZAVASCHI, E.; FARIA, L. A.; VITTI, G. C.; NASCIMENTO, C. A. C.; MOURA, T. A.; VALE, D. W.; MENDES, F. L.; KAMOGAWA, M. Y. Ammonia volatilization and yield components after application of polymer-coated urea to maize. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 38, n. 4, p. 1200-1206, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832014000400016>

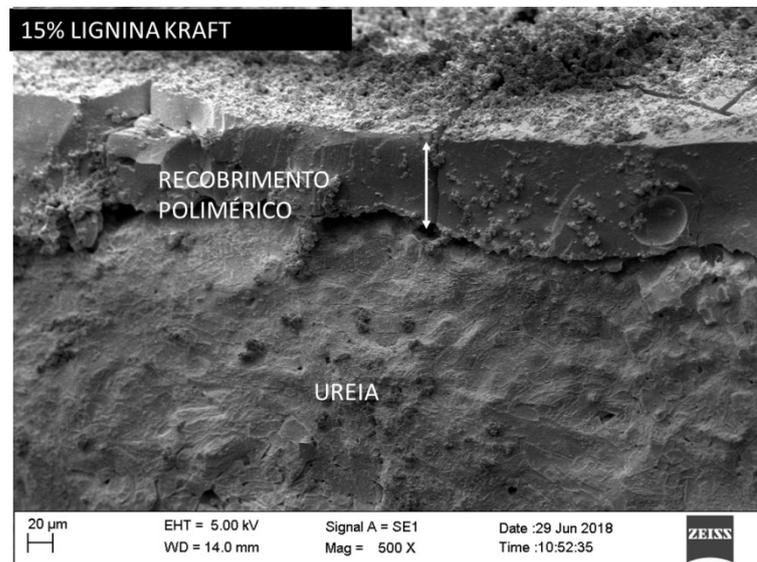
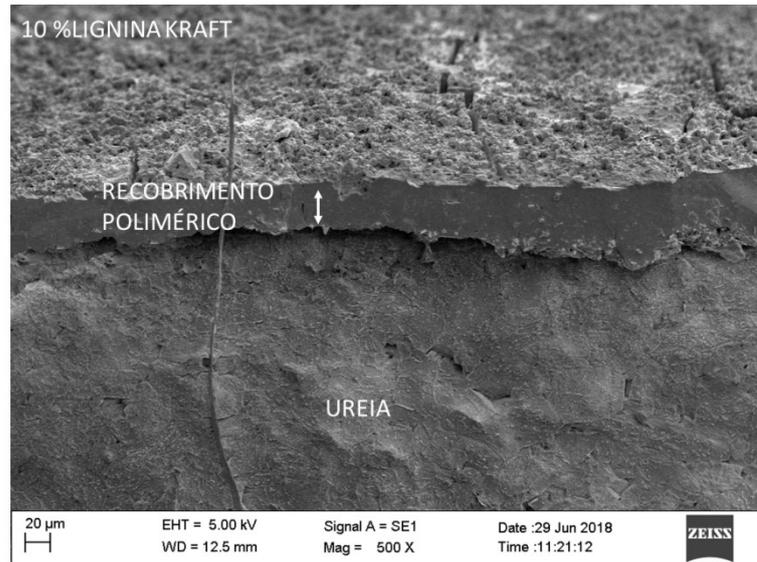
ZHAO, Y.; TAGAMI, A.; DOBELE, G.; LINDSTROM, M. E.; SEVASTYANOVA, O. The Impact of Lignin Structural Diversity on Performance of Cellulose Nanofiber (CNF)-Starch Composite Films. **Polymers**. v. 11, n. 3, p. 538, 2019. <https://doi:10.3390/polym11030538>

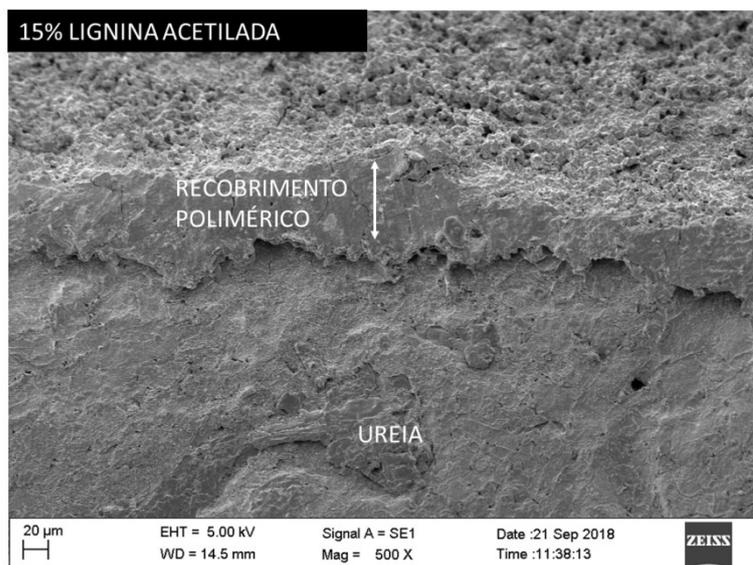
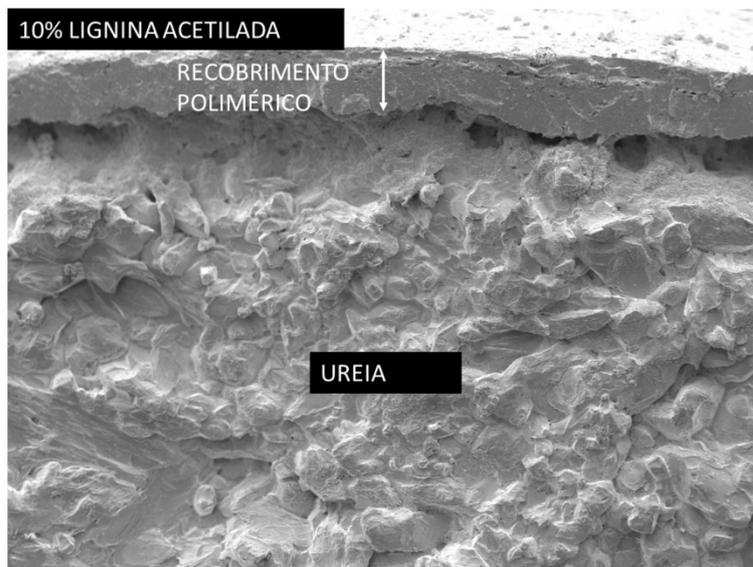
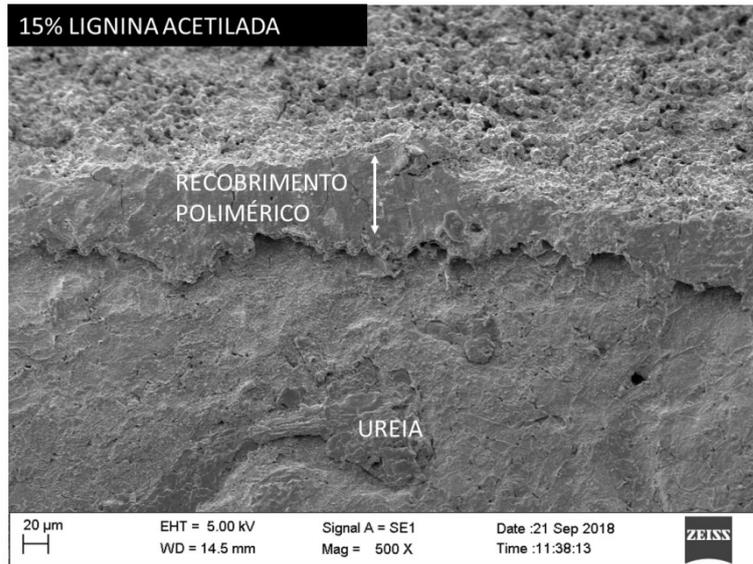
ZINANI, F.; FREY, S. Galerkin least-squares solutions for purely viscous flows of shear-thinning fluids and regularized yield stress fluids. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**. v. 29, n. 4, p. 432–443, 2007. <https://http://dx.doi.org/10.1590/S1678-58782007000400012>

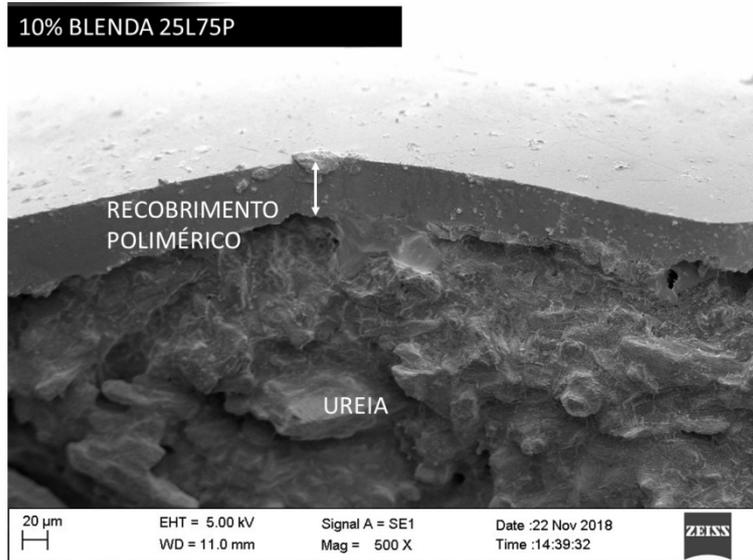
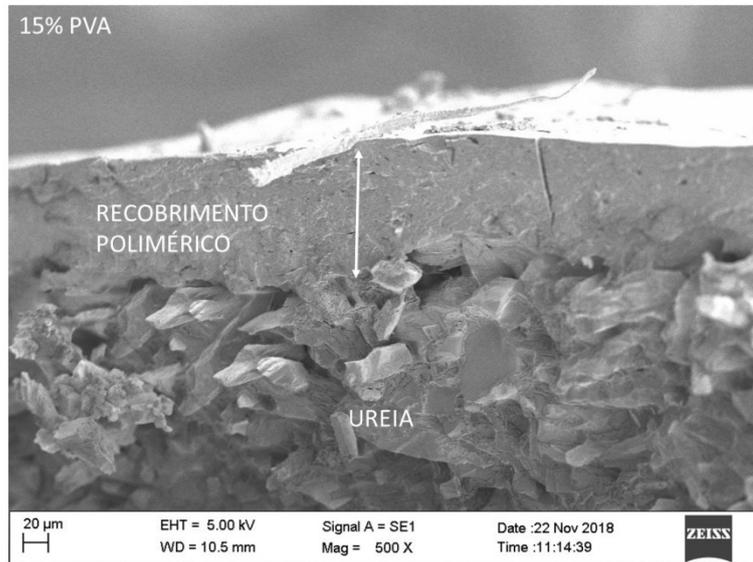
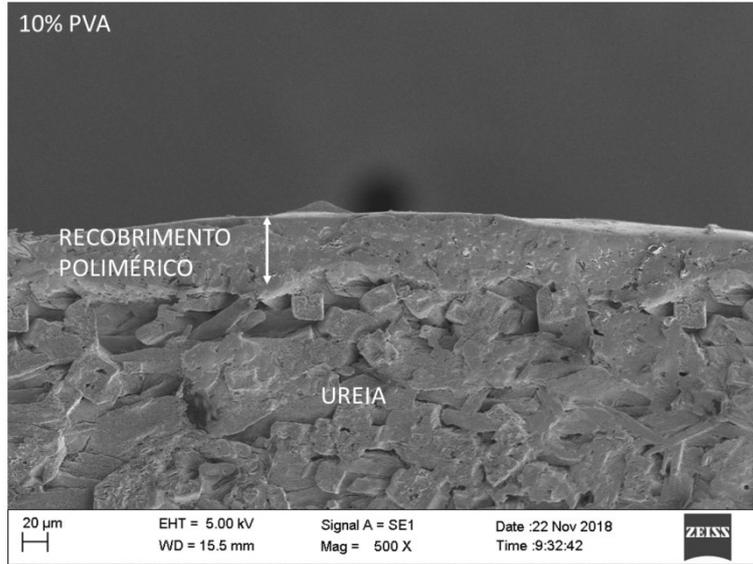
## ANEXO A

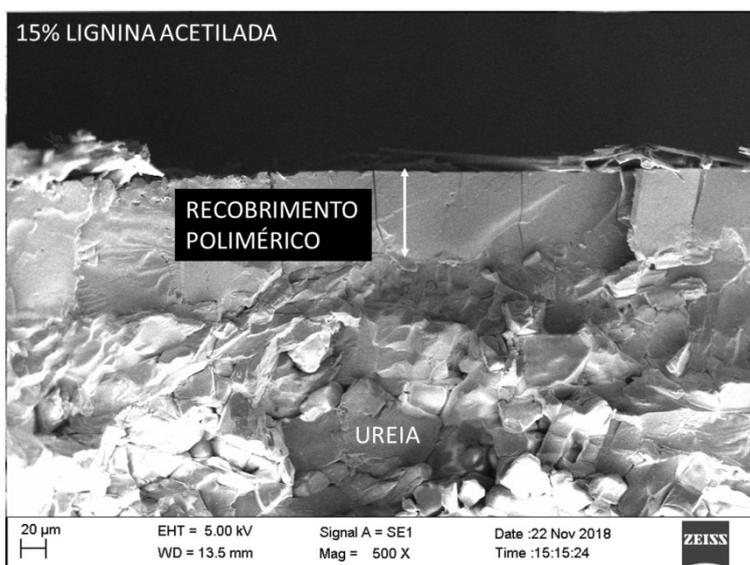
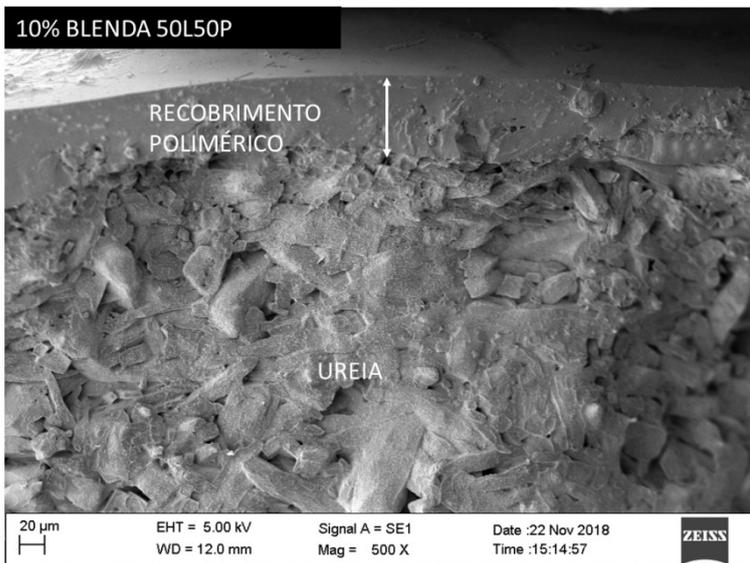
Imagens MEV

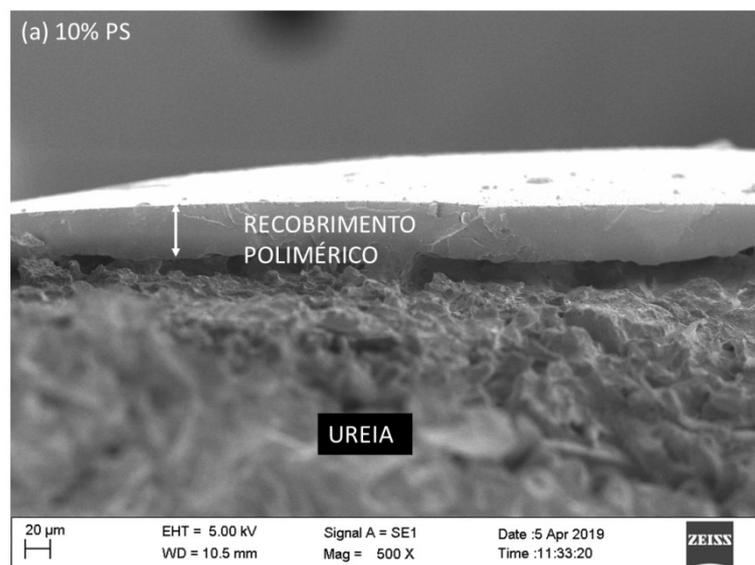
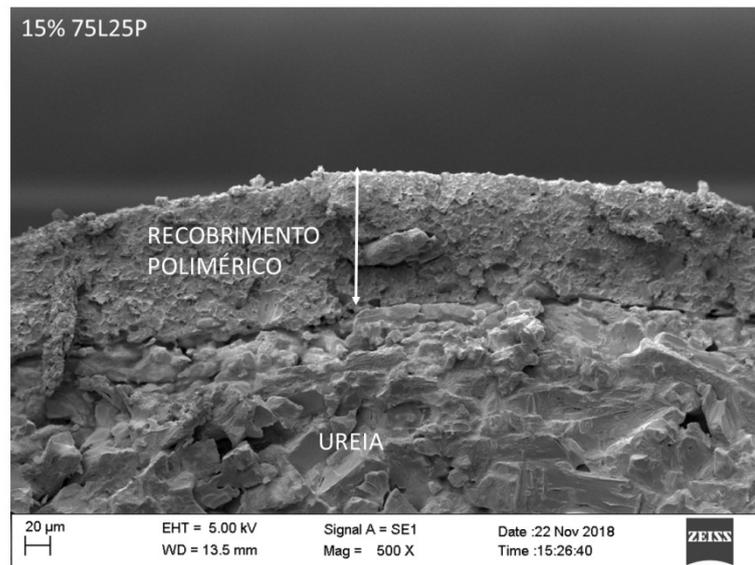
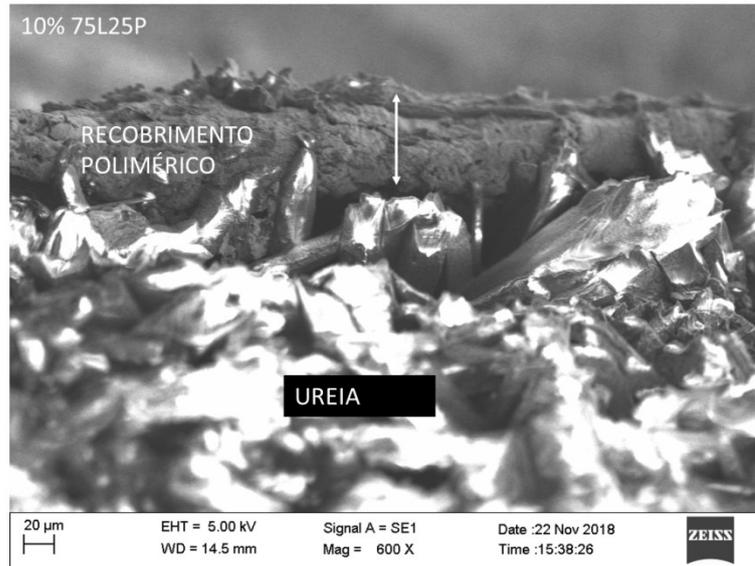
Espessuras de recobrimento

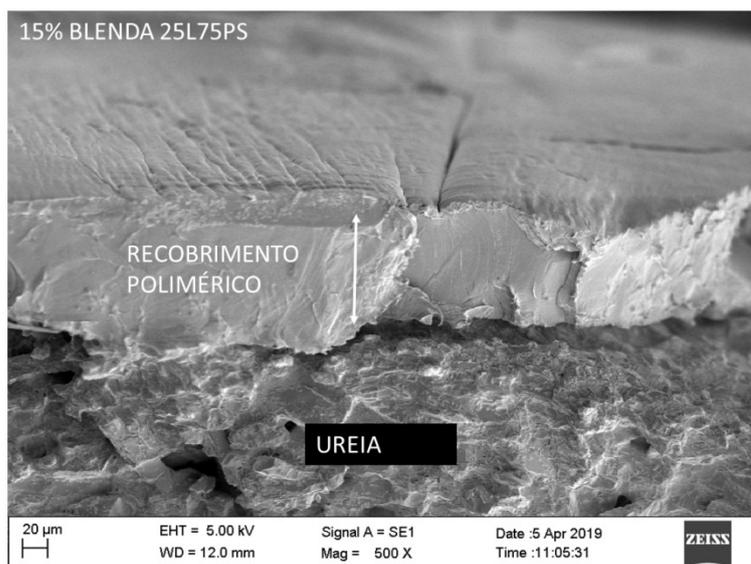
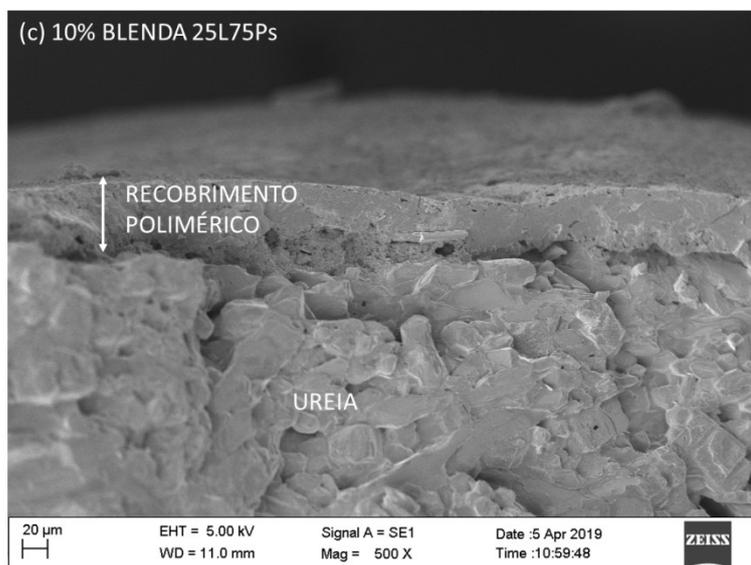
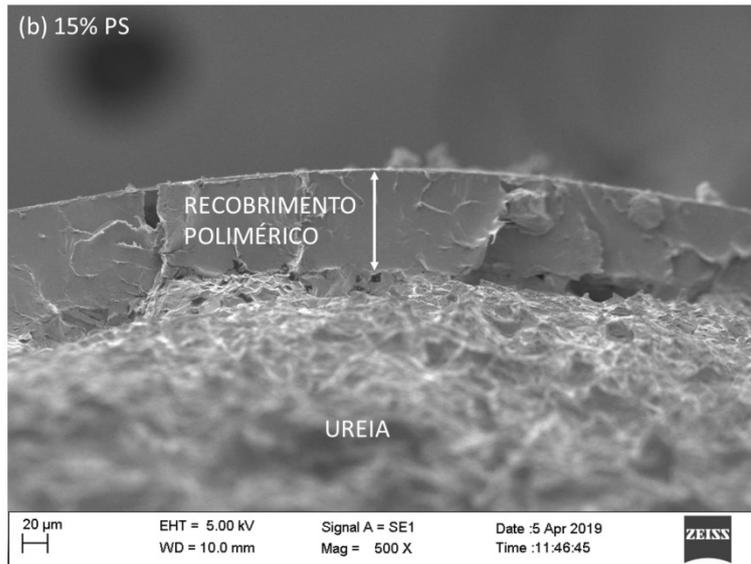




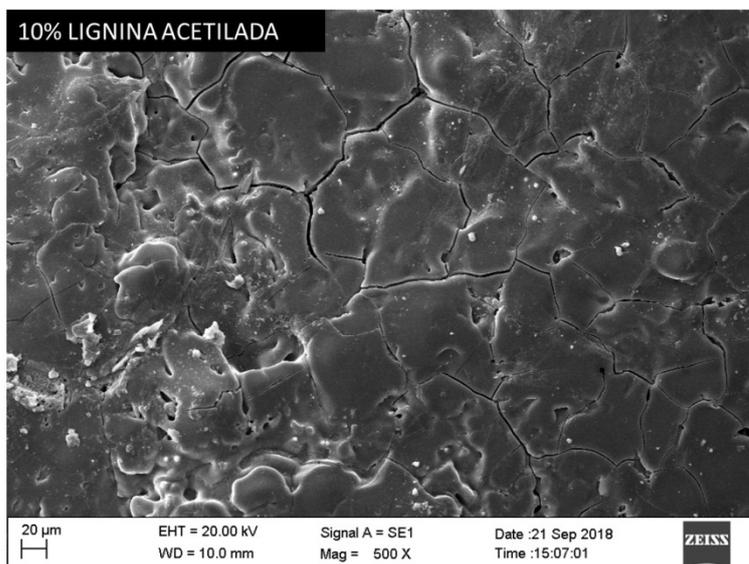
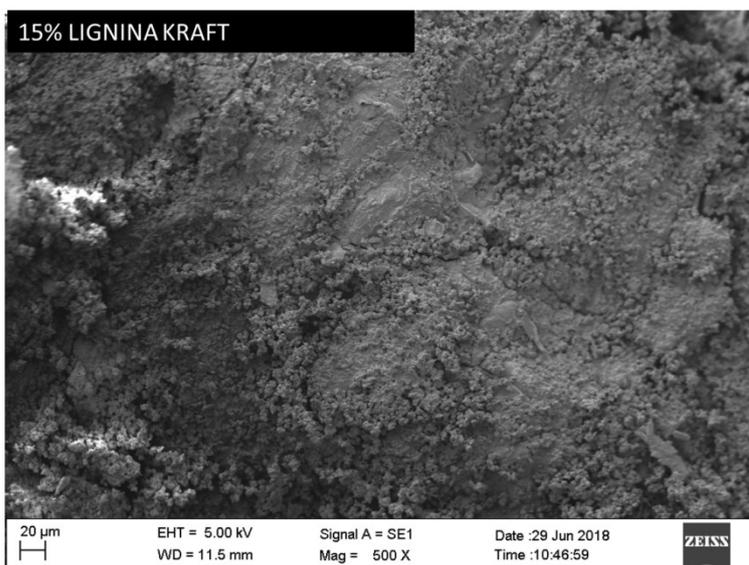
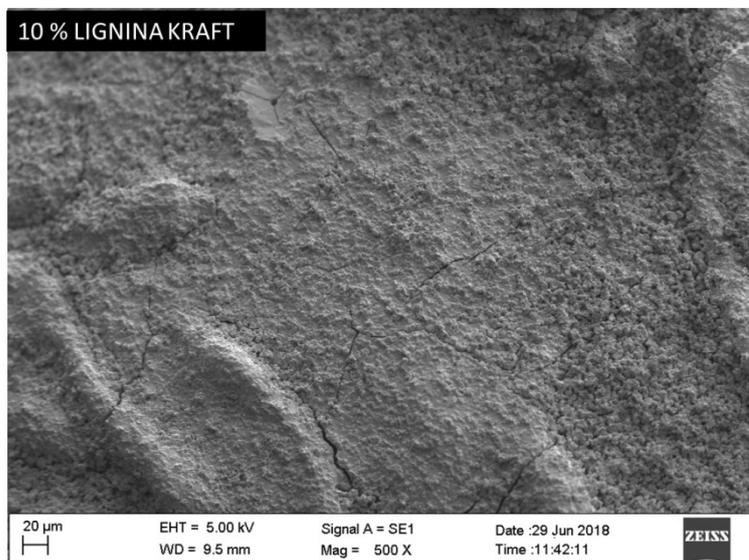


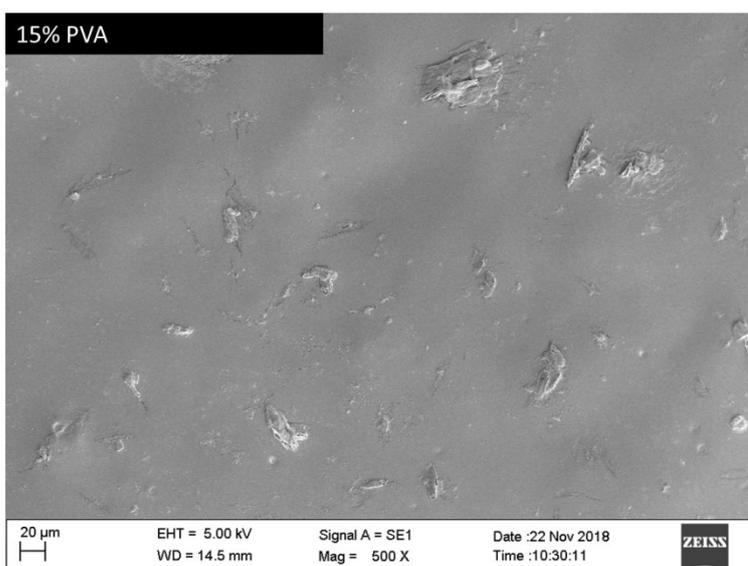
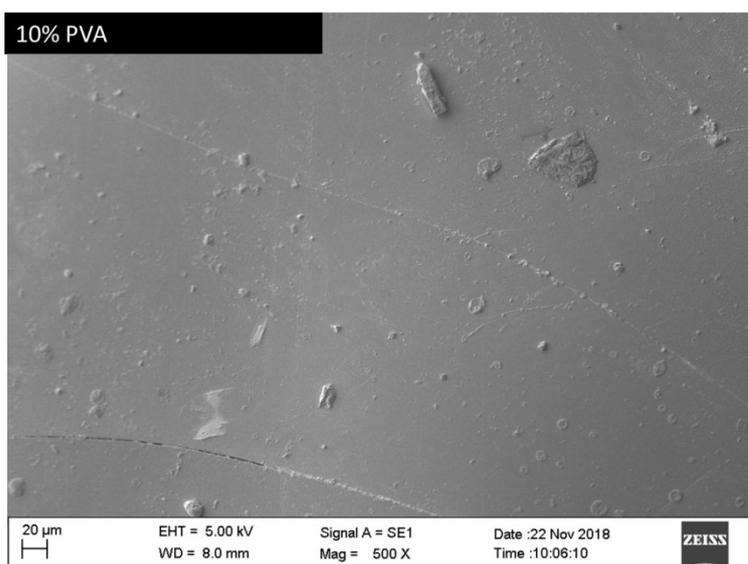
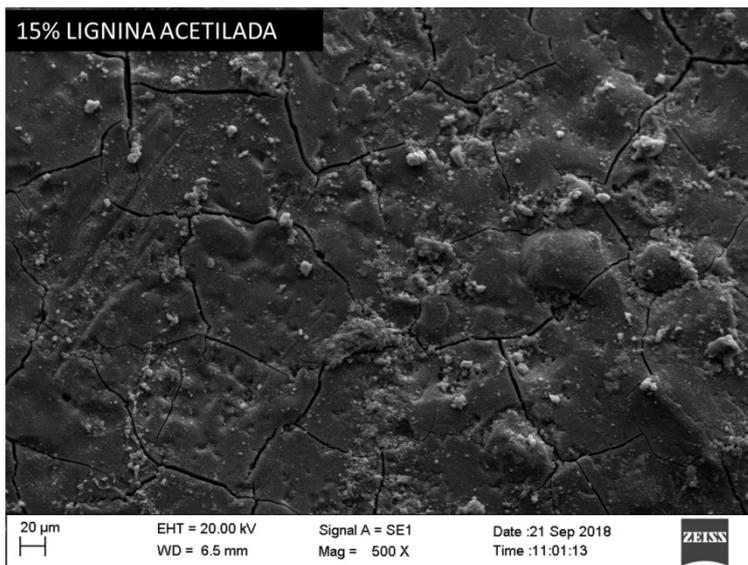


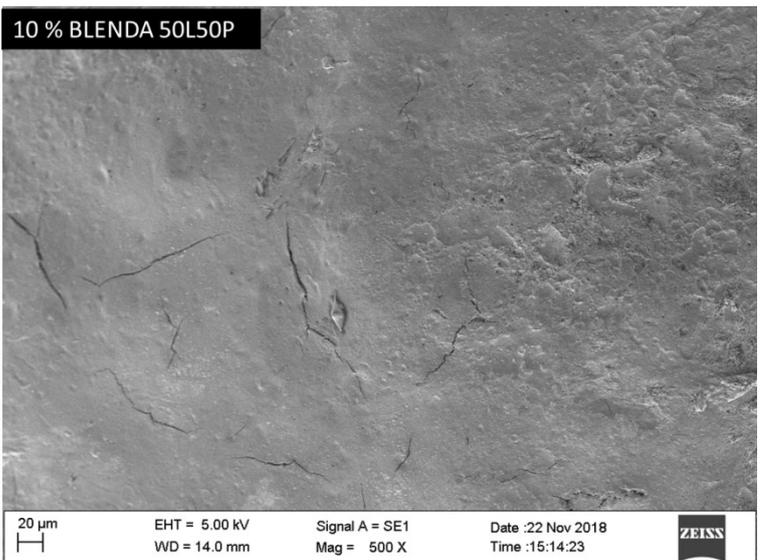
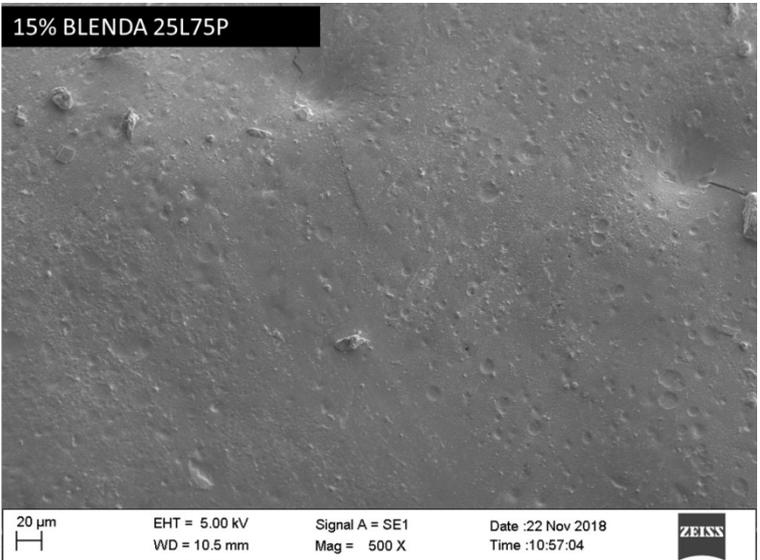
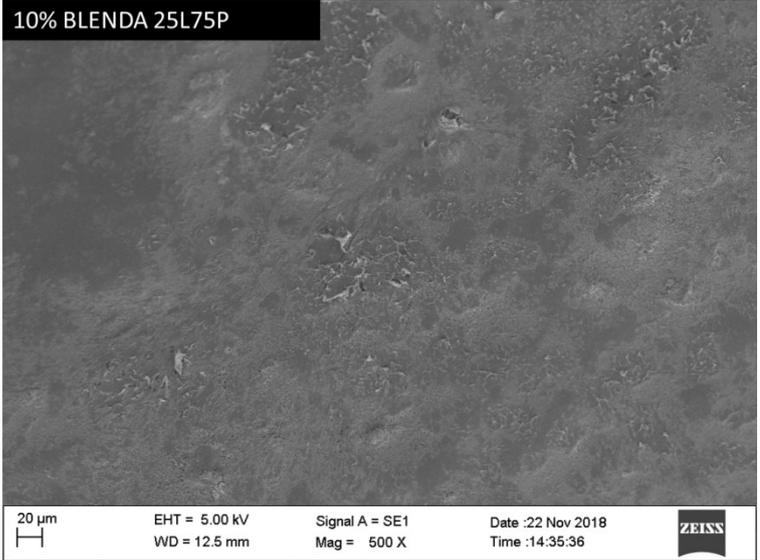


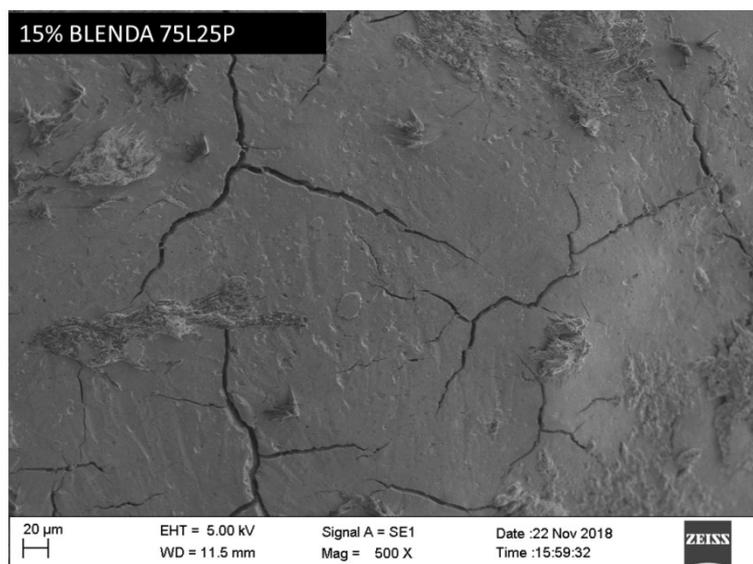
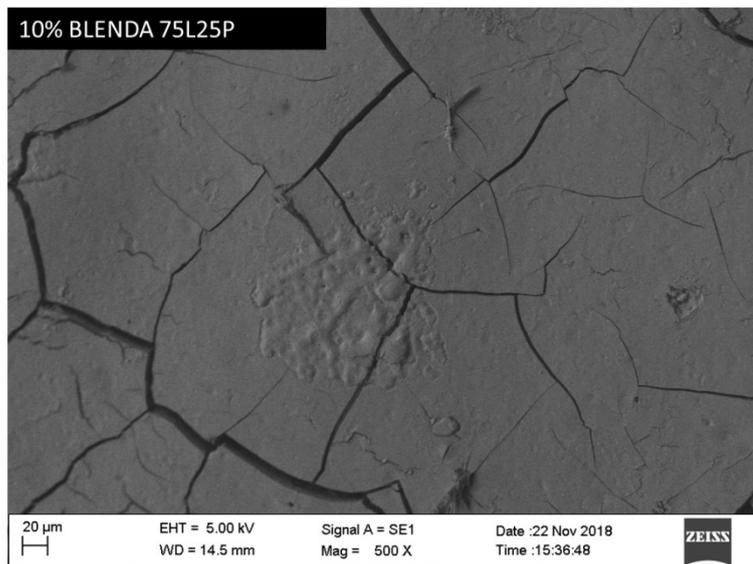
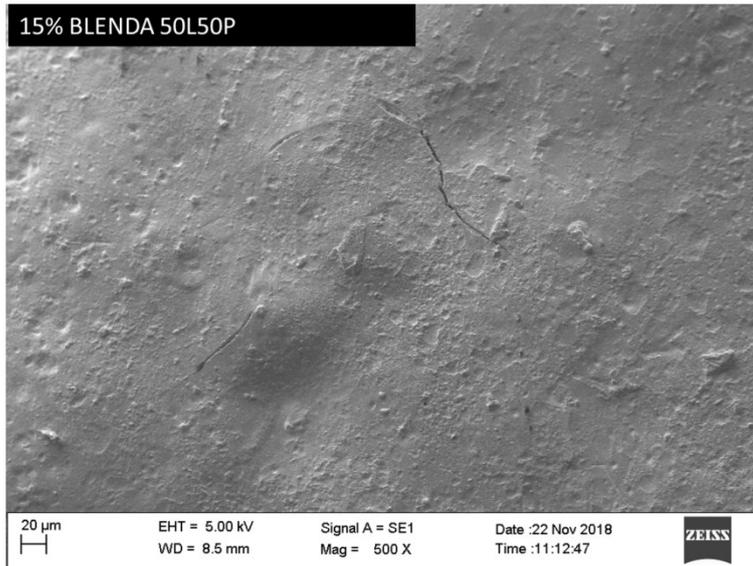


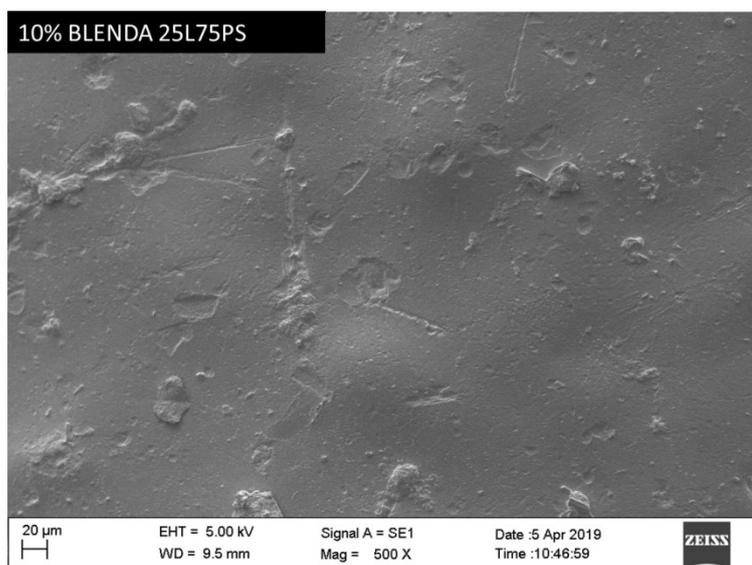
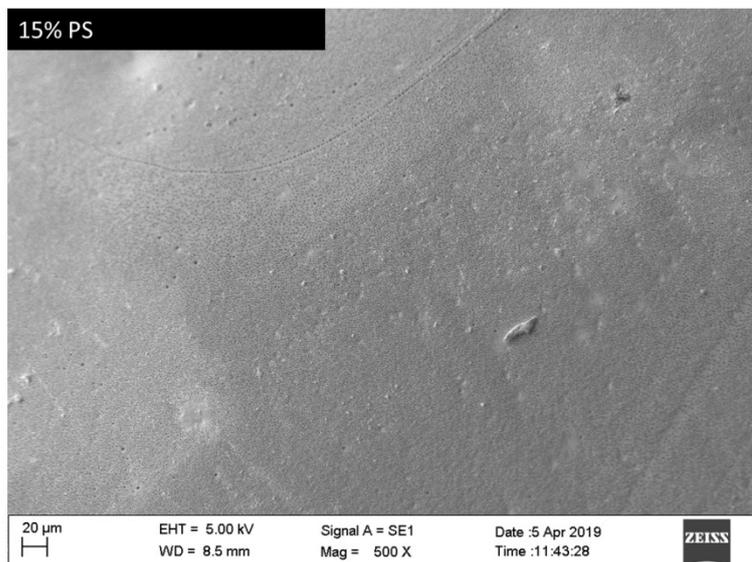
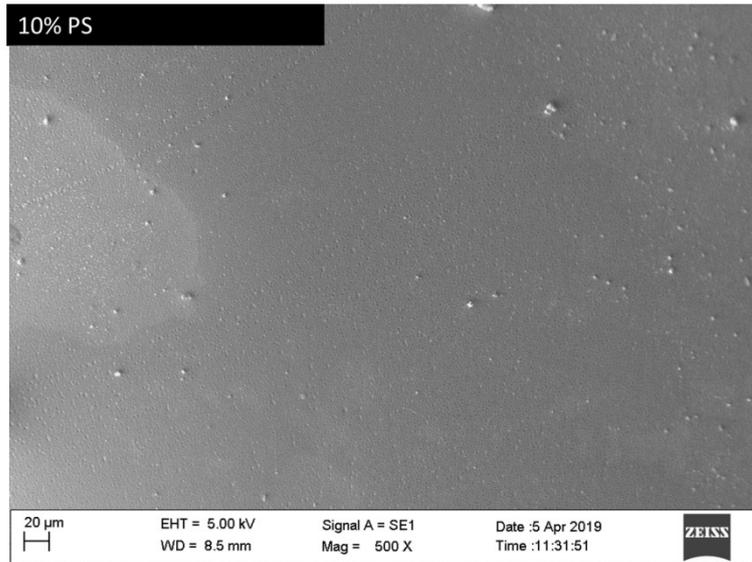
Superficies externas

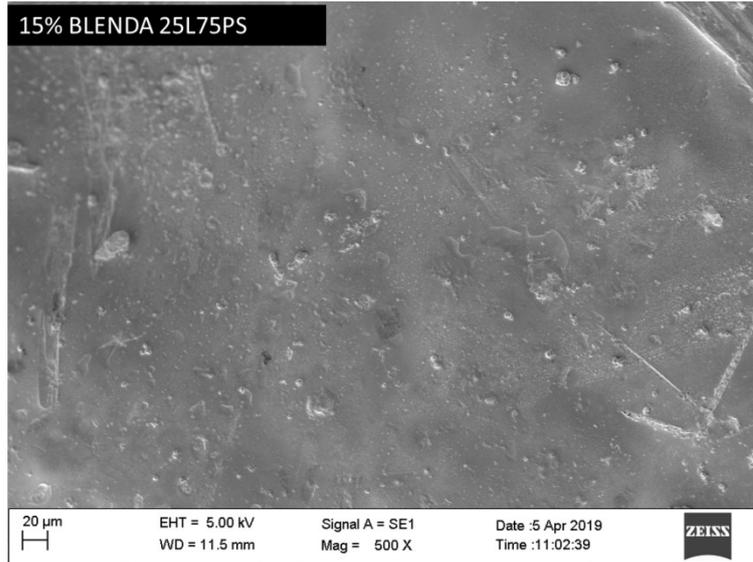










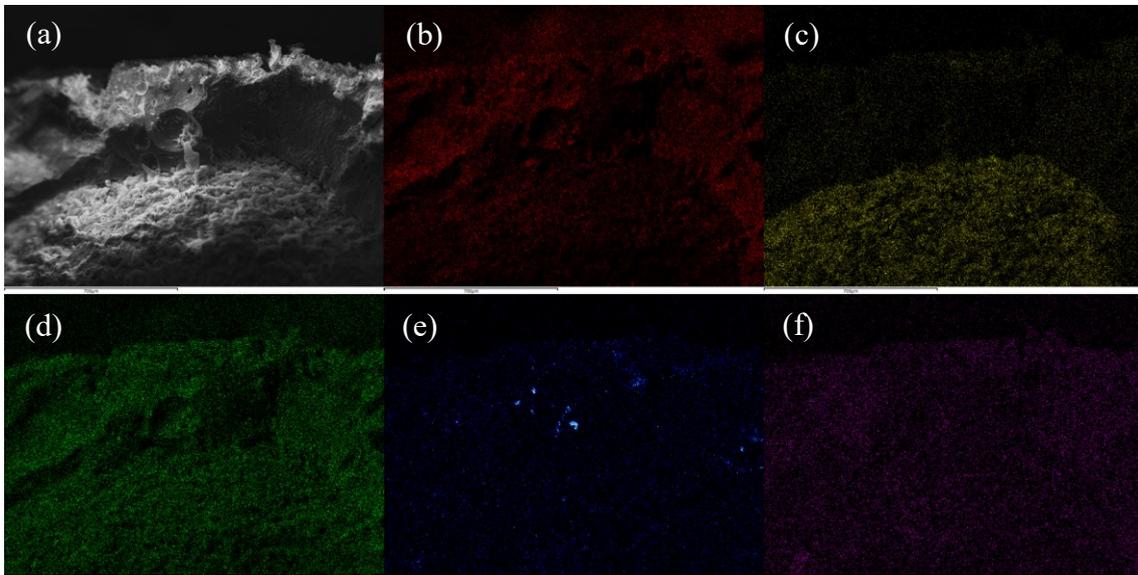


## ANEXO B

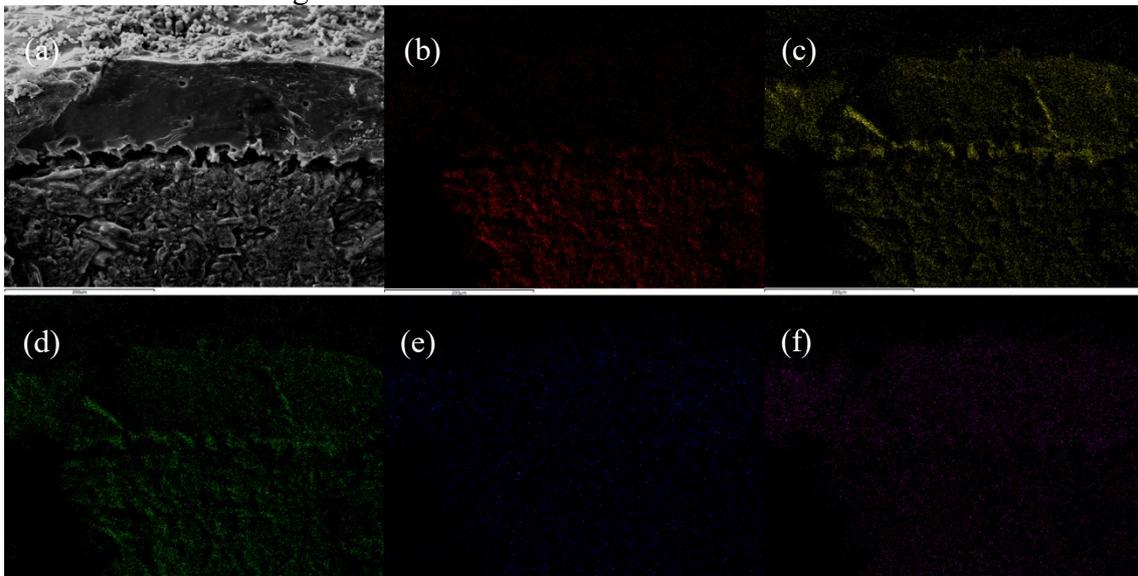
### Imagens de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)

O mapeamento químico do corte transversal (a) dos grânulos de ureia recobertos com cada solução polimérica mostra que os elementos (b) carbono; (c) nitrogênio; (d) oxigênio; (e) potássio e (f) cloro estão distribuídos por toda a extensão das amostras, sendo o nitrogênio o elemento com maior destaque em todas as amostras, corroborando com os resultados de composição química da ureia.

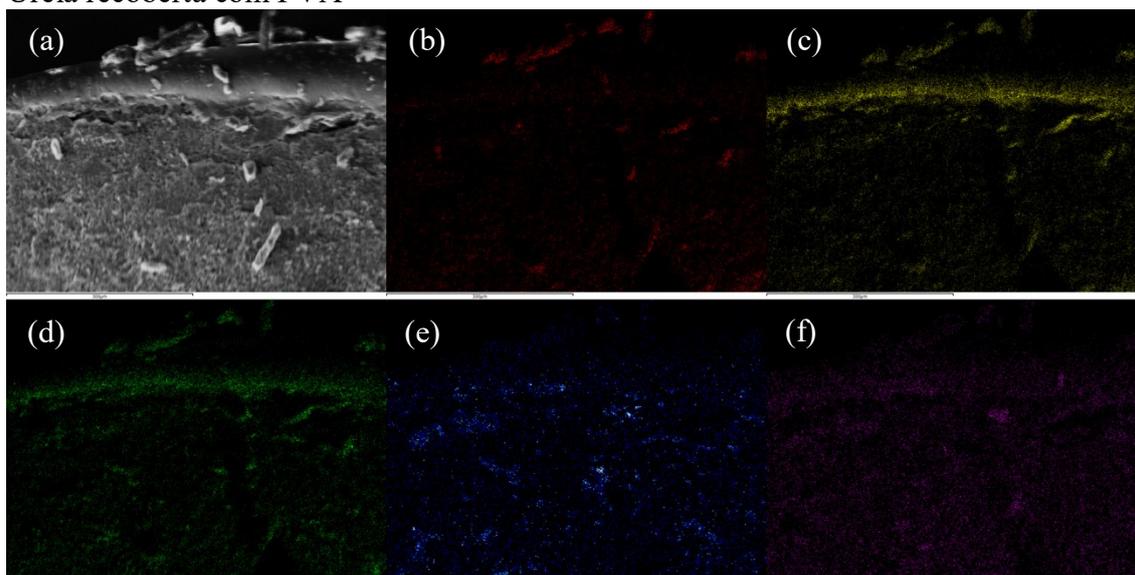
#### Ureia recoberta com lignina Kraft



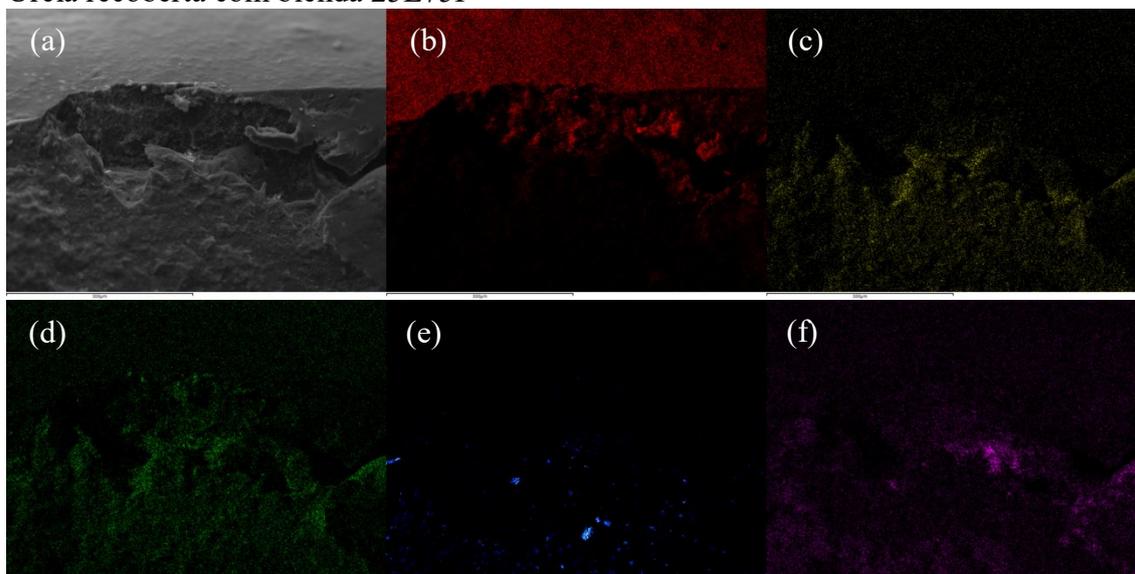
#### Ureia recoberta com lignina Kraft acetilada



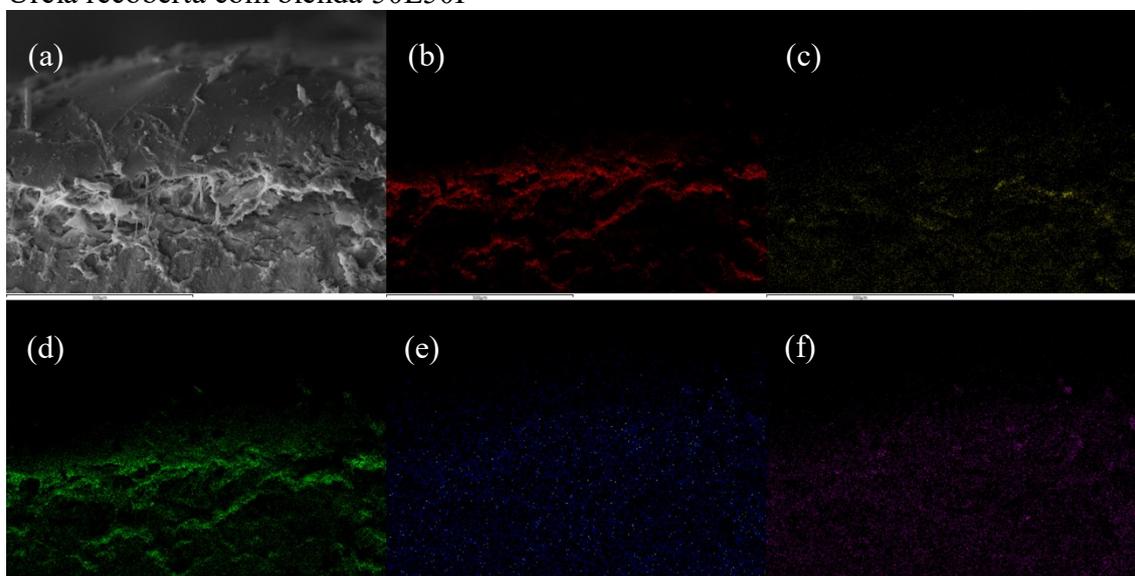
## Ureia recoberta com PVA



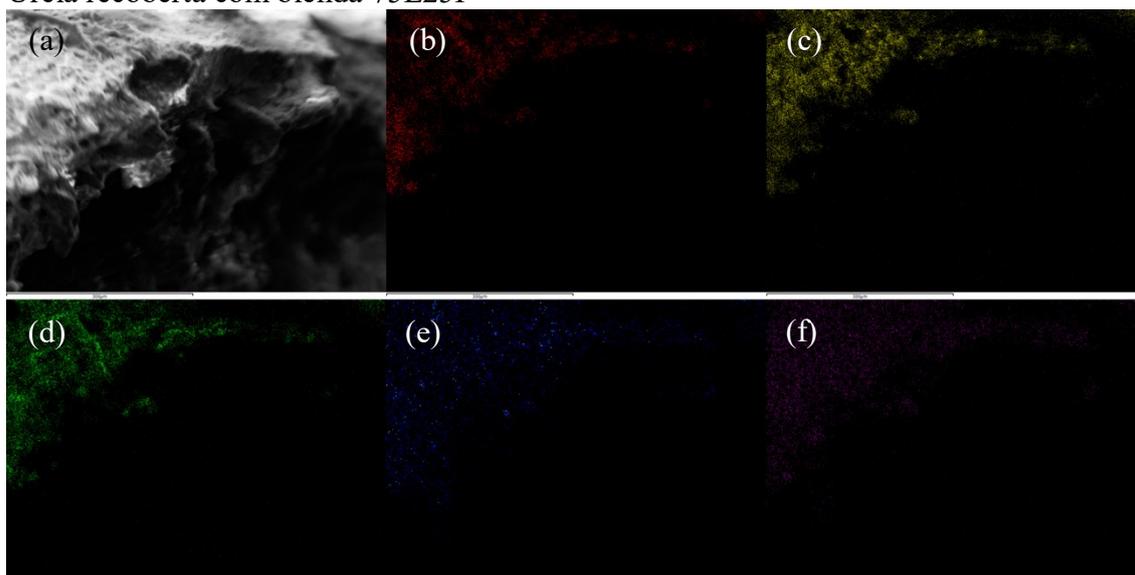
## Ureia recoberta com blenda 25L75P



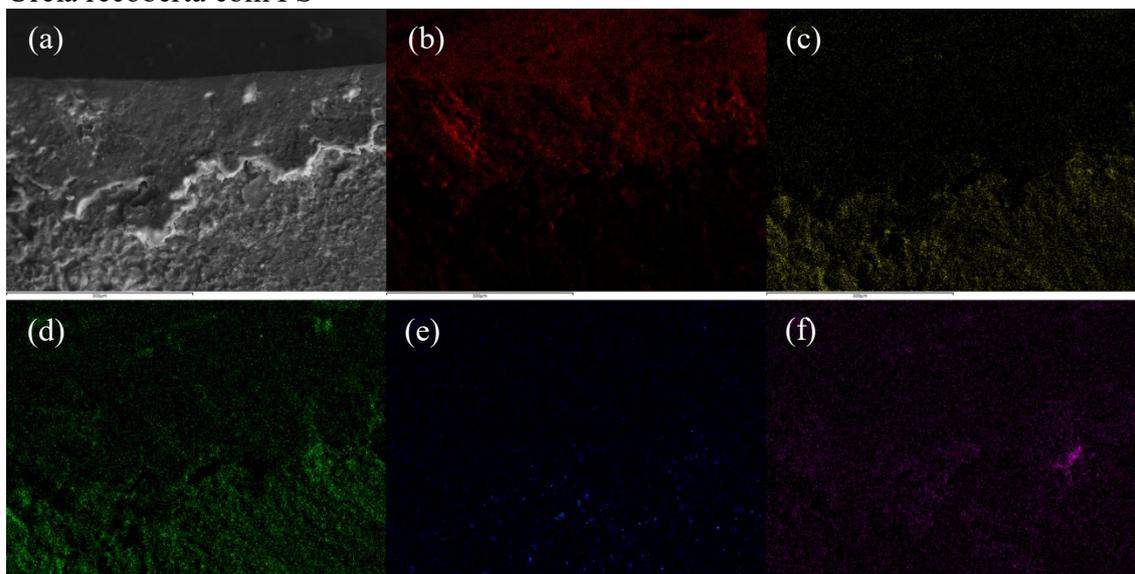
## Ureia recoberta com blenda 50L50P



Ureia recoberta com blenda 75L25P



Ureia recoberta com PS



Ureia recoberta com blenda 25L75PS

