FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ADRIANY CORREIA DEVENS
AMANDA DA ROCHA SOUZA
JONATHAN DA SILVA BORGES
TAIS CAZZOTTI LOZER

REVESTIMENTO POLIMÉRICO DE UREIA COM ADIÇÃO DE LIGNINA PARA REDUÇÃO DE PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

ARACRUZ 2018 ADRIANY CORREIA DEVENS

AMANDA DA ROCHA SOUZA JONATHAN DA SILVA BORGES TAIS CAZZOTTI LOZER

REVESTIMENTO POLIMÉRICO DE UREIA COM ADIÇÃO DE LIGNINA PARA REDUÇÃO DE PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: M.Sc. Mario Sérgio da Rocha Gomes.

ARACRUZ 2018

FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ – FAACZ CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Autorização: Portaria MEC nº 2598 de 06/12/2001 Renovação de Reconhecimento: Portaria nº 304 de 02/08/2011

> ADRIANY CORREIA DEVENS AMANDA DA ROCHA SOUZA JONATHAN DA SILVA BORGES TAÍS CAZZOTTI LOZER

REVESTIMENTO POLIMÉRICO DE UREIA COM ADIÇÃO DE LIGNINA PARA REDUÇÃO DE PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Professor Me. Mário Sérgio da Rocha Gomes (Orientador)

Professor Me. Uara Sarmenghi Cabral (Examinador Interno)

Me. Vágne Milagres Cáo (Convidado Externo)

Aracruz 2018

DEDICATÓRIA A Deus por nos dar forças para superar todos os momentos difíceis e a família por ser o instrumento usado por Deus para que pudessemos superar todos os

momentos.

RESUMO

O Brasil, por ser um grande exportador de commodities agrícolas, depende do uso de fertilizantes para o crescimento de sua produção e qualidade em seus produtos. O uso de fertilizantes nitrogenados representam uma grande fatia dos gastos no meio agrícola, uma vez o solo brasileiro possui carência desse macronutriente e a correção do solo com os mesmos está diretamente ligada a produtividade da lavoura. A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil. Apesar de inúmeros benefícios em seu uso, a ureia apresenta uma grande suscetibilidade à volatilização. Assim, novas tecnologias vem sendo desenvolvidas para minimizar as perdas por volatilização, sendo que a mais utilizada atualmente é o revestimento dos grânulos de ureia com compostos poliméricos. O presente trabalho teve como objetivo o revestimento polimérico dos grânulos de ureia propondo formulações contendo lignina que minimizassem as perdas de nitrogênio por volatilização. O método de aplicação dos filmes foi realizado através da pulverização das soluções preparadas sobre os gânulos de ureia com o auxílio de uma drageadeira confeccionada pelo grupo. A análise da quantidade de nitrogênio volatilizada foi realizada a partir da perda de massa dos grânulos e pela quantificação da amônia volatilizada ao longo de 14 dias. Os resultados obtidos nos testes realizados foram compararados com outros encontrados na literatura. Sendo assim, pôde-se avaliar que os filmes cumpriam com o papel de reduzir a volatilização do fertilizante e, mediante a avaliação dos dados, determinou-se que o revestimento composto apenas por lignina foi o mais satisfatório, apresentando uma redução na volatilização de 11,58% em comparação aos grânulos de ureia sem revestimento ao final dos 14 dias.

Palavras-chave: Liberação Controlada. Fertilizantes. Ureia. Lignina. Revestimento Polimérico.

ABSTRACT

Brazil as an exporter of agricultural commodities depends on the use of fertilizers for the growth of its production and quality in its product. The use of nitrogen fertilizers represents a large part of the expenditures in the agricultural environment, once the Brazilian soil has a lack of this macronutrient and the correction of the soil with them is directly linked to the productivity of the crop. Urea is the most used nitrogen fertilizer in Brazil. Despite numerous benefits in its use, urea is highly susceptible to volatilization. New technologies have been created to minimize losses by volatilization, and it is better to coat the urea compounds with polymer compounds. The present work had as objective the polymeric coating of urea grains by proposing formulations containing lignin that minimized the losses of nitrogen volatilization. The method of application of the films was performed by spraying the solutions prepared over the urea granules with the aid of a prepared coater machine made by the group. The analysis of the amount of volatilized nitrogen was made from the loss of mass of the liquids and the quantification of volatility over 14 days. The results obtained in the performed tests were compared with others found in the literature. Thus, it was possible to evaluate that the films fulfilled the role of reducing the volatilization of the fertilizer and, through the data evaluation, it was determined that the coating composed only of lignin was the most satisfactory, presenting a reduction in the volatilization of 11,58% compared to uncoated urea granules at the end of the 14 days.

Keywords: Controlled Release. Fertilizers. Urea. Lignin. Polymeric coating.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 ATIVIDADE CAFEEIRA NO BRASIL E NO ESPÍRITO SANTO	12
3.2 UTILIZAÇÃO DE FERTILIZANTES NA ATIVIDADE CAFEEIRA	13
3.3 A UREIA COMO FONTE DE FERTILIZANTE NITROGENADO	14
3.4 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA	16
3.5 ENCAPSULAMENTO DE MATERIAIS	17
3.6 LIGNINA	19
3.7 DRAGEADEIRA	21
3.8 ESTUDOS COM APLICAÇÃO DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO UREIA	
4 METODOLOGIA	25
4.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES	25
4.1.1 Preparação das formulações de 1 a 4	26
4.1.2 Preparação da formulação 5	27

4.1.3 Preparação da formulação 627
4.1.4 Preparação da formulação 7
4.2 APLICAÇÃO DO FILME PREPARADO PARA O RECOBRIMENTO DA UREIA 28
4.3 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS29
4.4 TESTE DA EFICIÊNCIA DO FILME POLIMÉRICO NO CONTROLE DE VOLATILIZAÇÃO DA UREIA30
4.4.1 Avaliação da volatilização da ureia por perda de massa30
4.4.2 Teste de volatilização da ureia por quantificação da amônia evaporada 30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES
5.1 PREPARO E APLICAÇÃO DOS FILMES PARA O RECOBRIMENTO DA UREIA 32
5.1 PREPARO E APLICAÇÃO DOS FILMES PARA O RECOBRIMENTO DA UREIA 32 5.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS
5.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO
5.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS
5.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2016 o Brasil foi o maior produtor e exportador mundial de café, sendo esta a segunda commodity mais negociada nas bolsas de valores, fazendo com que o país se destaque ano a ano no mercado agrícola. Com a importância econômica da produção cafeeira, as variáveis que aumentam sua produtividade têm sido amplamente estudadas (ABRANCHES et al., 2014) (CONAB,2017).

Um dos fatores que afeta a produtividade das plantas é a disponibilidade de nutrientes, e uma das maiores carências dos solos brasileiros é a quantidade de nitrogênio disponível para o crescimento das plantas, fazendo com que os agricultores optem pela adubação química. Os gastos com fertilizantes e corretivos representam 30% do custo total da produção cafeeira no Brasil, sendo os fertilizantes nitrogenados responsáveis por um gasto estimado superior a R\$ 350 milhões por ano (MARSOLA et al., 2000; REVISTA ORLANDINI, 2012).

A maior parte do nitrogênio é absorvida pelas plantas nas suas fases iniciais de vida e armazenada em seus tecidos. Sua ausência nesta fase retarda o desenvolvimento e, consequentemente, a produção agrícola. O nitrogênio pode ser encontrado no solo principalmente nas formas de: compostos orgânicos, óxido nitroso (N₂O), óxido nítrico (NO), nitrato (NO₃-), nitrito (NO₂-), amônio (NH₄+) e nitrogênio atmosférico (N₂) (DA COSTA, 2012; MARSOLA et al., 2000).

No Brasil, a ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado nas lavouras devido à sua alta concentração de nitrogênio e baixo custo, dentre outros fatores. Por ser um composto instável, a ureia quando aplicada ao solo pode sofrer decomposição por ação de enzimas ureases presentes no solo, e ser volatilizada na forma de amônia e gás carbônico. A volatilização da ureia ocasiona perdas capazes de afetar significativamente o rendimento das culturas onde a mesma é aplicada. A ação da urease depende de fatores ambientais e do solo, tais como, umidade, temperatura e teor de argila por exemplo (LEANDRO, 2007).

Visando reduzir as perdas de ureia por volatilização, uma das alternativas que tem sido utilizada é a aplicação de revestimentos poliméricos sobre a ureia, criando barreiras físicas que recobrem a superfície dos grânulos. Desta forma, é possível reduzir consideravelmente as perdas dos nutrientes por volatilização, decomposição fotolítica e solubilização pela água da chuva (DA COSTA, 2012; LIRA, 2014).

Os revestimentos poliméricos são comumente preparados através da solubilização do(s) polímero(s) em solventes e, posteriormente, são aplicados sobre os grânulos do fertilizante por pulverização ou imersão. Outra técnica utilizada é a condução da reação de polimerização ao redor dos grânulos (DA COSTA, 2012).

Para que o revestimento polimérico de um fertilizante seja efetivo, ele deve apresentar características hidrofílicas para absorver água e possibilitar o transporte do fertilizante no meio e apresentar características hidrofóbicas para prevenir a ruptura do revestimento (LIRA, 2014).

Diante da busca por processos e produtos com impactos ambientais minimizados, a substituição de polímeros sintéticos produzidos a partir de derivados de petróleo por polímeros naturais vem despertando o interesse do meio científico. Dessa forma, os polímeros de origem natural têm ganhado espaço em processos como a preparação de membranas e filmes (SANTOS, 2015).

Caracterizada como um promissor recurso orgânico renovável, a lignina tem sido utilizada em conjunto com outros polímeros para conferir maior resistência ao calor aos mesmos. A lignina é um polímero de origem natural que apresenta um perfil de liberação lenta e, em comparação com outros biopolímeros, é um material relativamente hidrofóbico (ORLANDINI, 2016).

Diante do potencial da lignina como polímero de revestimento, o presente trabalho visa o estudo e aplicação de revestimentos poliméricos sobre os grânulos de ureia, sendo a lignina um dos constituintes dos filmes estudados, de modo a evitar a perdas por volatilização e decomposição térmica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de lignina em revestimentos poliméricos de grânulos de ureia visando a redução das perdas por volatilização e decomposição térmica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir formulações de filmes com lignina para o recobrimento dos grânulos de ureia baseado no trabalho de DE ZORZI et. al. (2015);
- Realizar o encapsulamento dos grânulos de ureia com as formulações selecionadas, utilizando uma drageadeira confeccionada;
- Avaliar os fertilizantes revestidos quanto à sua resistência à temperatura e tempo de liberação;
- Comparar os resultados referentes à volatilização encontrados no levantamento bibliográfico com os resultados obtidos neste trabalho com a adição da lignina.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ATIVIDADE CAFEEIRA NO BRASIL E NO ESPÍRITO SANTO

O café no Brasil ocupa a quinta posição entre os produtos mais exportados. No ano de 2016 movimentou US\$ 600,74 milhões e suas exportações representaram uma porcentagem de 9,8%. O país produz diversos produtos relacionados a cultura do café, então o mesmo necessita atender a diversas exigências, devido a isso o Brasil se torna o maior produtor e exportador desse bem (MAPA, 2017).

A área ocupada no plantio do café está em torno de 2,21 milhões de hectares, sendo a safra distribuída majoritariamente entre seis estados, sendo eles: Minas Gerais (54%), Espírito Santo (20%), São Paulo (10%), Bahia (8%), Rondônia (4%) e Paraná (3%) (CONAB,2017).

Nos estados produtores estão presentes variadas condições climáticas, altitudes e tipos de solos, com isso obtêm-se distintos padrões de qualidade e aromas. Dentre as espécies cultivadas, têm-se o café arábica (*Coffea arábica*) predominante em Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Bahia, Rio de Janeiro e parte do Espírito Santo, e o café conilon (*Coffea canephora*) ou robusta cultivados principalmente no Espírito Santo, Rondônia, em parte da Bahia e de Minas Gerais (MAPA, 2017).

O Espírito Santo ocupa a segunda posição dentre os produtores de café do Brasil, com isso a cafeicultura é a principal atividade agrícola de todo o estado, com exceção de Vitória. Ela está presente em 60 mil propriedades agrícolas e gera em torno de 400 mil empregos para o Estado (INCAPER, 2017).

A área ocupada para produção é de 435 mil hectares, e o Estado é encarregado de 22% da produção brasileira e 35% do Produto Interno Bruto (PIB) Agrícola Capixaba (INCAPER, 2017).

3.2 UTILIZAÇÃO DE FERTILIZANTES NA ATIVIDADE CAFEEIRA

Para o crescimento saudável de uma planta, a mesma precisa ser nutrida com macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes recebem esse nome por serem requisitados em quantidades maiores pelas plantas, sendo eles: oxigênio, hidrogênio, carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre. Já os micronutrientes precisam estar disponíveis no solo em uma quantidade pequena, uma vez que o excesso do mesmo pode ser tóxico às plantas. Temos como micronutrientes o boro, molibdênio, cloro, ferro, zinco, manganês e cobre (KIEHL, 1985).

- Cada nutriente, seja macro ou micro, tem função importante no desenvolvimento da planta e dos seus frutos, os que mais se destacam são (YARA, 2017):
- Nitrogênio: é essencial para um excelente crescimento vegetativo e desenvolvimento dos frutos;
- Potássio: é um fator chave para a produção do café, auxilia na respiração, fotossíntese e regulação hídrica. Promove fortalecimento celular, vigor e aumenta a resistência a estresse hídrico e ao frio;
- Fósforo: de extrema importância na fase inicial de crescimento e enraizamento da planta;
- Cálcio: garante um bom desenvolvimento das raízes, auxiliando também no crescimento da parte aérea proporcionando fortalecimento das estruturas da planta e ajudando na produtividade da planta;
- Magnésio e enxofre: são importantes na produtividade e suas limitações podem trazer prejuízos ao longo da safra;
- Zinco e boro: são de grande importância na etapa de florescimento da planta, melhoram a fixação dos frutos e melhoram o potencial produtivo do café (YARA, 2017).

A disponibilidade desses nutrientes no solo pode ser influenciada por diversos fatores como lavagem do solo pelo excesso de chuvas, período de colheita, erosão, perdas por volatilização principalmente de nitrogênio e enxofre. O nitrogênio é um dos macronutrientes mais instáveis e caros para a agricultura, sendo considerado o principal limitador nas colheitas. Seu potencial limitador se dá pela grande suscetibilidade à volatilização (KIEHL, 1985).

O Brasil, mesmo sendo o maior produtor mundial de café, tem buscado alternativas para melhorar a produtividade de suas plantações. As fontes nitrogenadas são indispensáveis para manter a frutificação ideal nas lavouras, proporcionando maior produtividade em menor área plantada (YARA, 2017).

O nitrogênio pode ser disponibilizado no solo de diversas formas, como: por sais de amônio e nitratos trazidos pelas chuvas, pelo uso de fertilizantes nitrogenados como a ureia e pela fixação biológica dos N₂ presente na atmosfera (BINOTTI, 2006).

3.3 A UREIA COMO FONTE DE FERTILIZANTE NITROGENADO

A alta solubilidade e a capacidade higroscópica dos íons amônio e nitrato, tornam a ureia o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil, entretanto a ureia é bastante vulnerável à erosão, lixiviação e volatilização (DA COSTA, 2012). Quanto a volatilização, este fenômeno envolve principalmente espécies nitrogenadas como a amônia (NH₃), que se dispersa pelo ar de acordo com os fatores: temperatura, teor de argila, umidade, dentre outros (MARSOLA et al., 2000).

O nitrogênio é absorvido pelas plantas nas formas dos íons amônio (NH₄+) e/ou nitrato (NO₃-), sendo que, grande parte das culturas absorvem, preferencialmente, a forma nitrato (CRAWFORD, 1995).

Apesar de vantagens como baixo custo, menores custos com logística e facilidade de aplicação, a volatilização da ureia na forma de amônia (NH₃) continua sendo a principal desvantagem do uso desse tipo de fertilizante. A amônia é perdida por volatilização, principalmente quando este composto está na superfície do solo. No

estado do Espírito Santo, as principais regiões onde se cultivam café Conilon são caracterizadas por baixa precipitação e altas temperaturas durante todo o ano, sendo assim essas regiões são altamente propícias a perdas de ureia por volatilização na forma de amônia (RODRIGUES et al., 2012).

A volatilização da ureia ocorre por intermédio da atividade de uma enzima extracelular produzida por bactérias, fungos e actinomicetos: a urease. Ao ser aplicada sobre o solo, a ureia sofre hidrolise através da ação de ureases em íons amônio (NH₄+), sendo esse processo ligado às variáveis como atividade, temperatura, umidade, pH do solo e concentração de ureia. Em seguida, os íons amônio (NH₄+) são oxidados a nitrato (NO₃-), forma nitrogenada que pode ser absorvida pelas plantas (equações 1 e 2). A elevação do pH do solo ocasionada pela reação da inicial da ureia, intensificam a volatilização sob a forma de amônia (NH₃), conforme mostram as equações 3 e 4, intensificando as perdas por volatilização (SANTOS, 2015).

$$NH_2CONH_{2(s)} + 2 H_2O_{(l)} \stackrel{urease}{\longleftrightarrow} (NH_4)_2CO_{3(aq)}$$
 (1)

$$NH_4^+(aq) + 3/2 O_{2(q)} \longleftrightarrow NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq)$$
 (2)

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O_{(l)} \longleftrightarrow HCO_3^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$
 (3)

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longleftrightarrow NH_3(g) + H_2O(g)$$
 (4)

Para minimização dos efeitos da urease no processo de fertilização do solo, o uso de inibidores associados à ureia tem se tornado uma alternativa cada vez mais utilizada. O processo de volatilização acontece de maneira mais intensa durante a primeira semana após a adubação com ureia havendo água no solo, necessitando assim meios para minimizar as perdas causadas por esse processo (OKUMURA, R. S., & DE CINQUE MARIANO, D. 2012). Segundo Cabezas et al. (1997), após a ureia ser aplicada ao solo, as perdas por volatilização podem chegar a 78% do total de fertilizante aplicado. Os inibidores minimizam as perdas de ureia por volatilização e aumentam assim a sua eficiência. Para isso é realizado um tratamento prévio desse fertilizante com inibidores da urease, atuando sobre a molécula de ureia por um

período pré-determinado a fim de que as perdas sejam minimizadas até que haja condições ambientais tais como chuva para a absorção da ureia pelo solo (OKUMURA, R. S., & DE CINQUE MARIANO, D. 2012).

Um dos inibidores mais utilizados é o NBPT (tiofosfato de N-butiltriamida), está substância imita a molécula de ureia, assim, o mesmo liga-se ao sítio ativo da urease, impedindo que a ureia seja hidrolisada rapidamente. O NBPT é um inibidor indireto. Ele necessita ser convertido à NBPTO (fosfato de N-butiltriamida), o que é favorecido por solos aerados e com umidade baixa (HENNECKA et. al., 2014). A redução na porcentagem de volatilização da ureia com adição de NBPT frente à ureia comum é em média de 60%, dependendo dos fatores ambientais e do solo (CANTARELLA, 2008). O tempo de inibição do NBPT quando relacionado à ureia aplicada ao solo varia de 7 a 14 dias após aplicação, dependendo das condições ambientais as quais o mesmo for exposto (GARCIA et. el., 2011).

3.4 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA

Na busca de maximizar a absorção do solo e minimizar a perda da ureia, uma das alternativas é a formulação de fertilizantes de liberação lenta. Esses fertilizantes são revestidos com substâncias que controlam a liberação dos mesmos, maximizando a fertilização (NICOLINI, 2010). Essa camada funciona como uma espécie de barreira que controla a liberação do fertilizante, ajustando a liberação ao tipo de cultivo (SANTOS, 2015).

Os fertilizantes de liberação lenta são classificados de acordo com o material de seu revestimento em três classes:

- Fertilizantes de liberação lenta de primeira classe: são constituídos por formulações obtidas por intercalação de fertilizantes solúveis em argilominerais ou óxidos hidróxidos lamelares;
- Fertilizantes de liberação lenta de segunda classe: liberação de fertilizante para as plantas é realizada por meio de polímeros que podem ser biodegradados por microrganismos presentes no solo;

• Fertilizantes de liberação lenta de terceira classe: compreendem os fertilizantes solúveis revestidos por materiais inertes e porosos. A liberação do fertilizante, neste caso, é controlada por difusão através do revestimento (LIANG e LIU 2006 apud NICOLINI, 2010).

Novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas a fim de criar fertilizantes inteligentes. Um dos métodos mais utilizados na criação desses novos fertilizantes, que originalmente são de fácil liberação em água, é o recobrimento dos mesmos com uma película insolúvel em água, semipermeável ou impermeável com microporos. Essa restrição que a película confere ao fertilizante minimiza o contato com água, retardando a liberação dos nutrientes (BORSARI, 2013).

3.5 ENCAPSULAMENTO DE MATERIAIS

O recobrimento de partículas é amplamente utilizado na indústria farmacêutica, química e de alimentos. O recobrimento tem como objetivo a mudança da característica da superfície de determinado material, impulsionado pelo desejo de criar proteção adicional à mesma. Atualmente os equipamentos mais comumente utilizados para revestimento são leito fluidizado, o leito de jorro, panelas e tambores rotatórios (DONIDA, 2000).

A escolha do equipamento mais adequado para a aplicação do revestimento depende de algumas variáveis, como o tamanho da partícula, as propriedades físicas e químicas e o custo a ser investido (BERTOLLINI, 2017).

Quando aplicado ao fertilizante, o recobrimento formado na partícula protege contra agentes causadores da perda de nutrientes e faz com seu conteúdo seja liberado gradativamente, de acordo com as necessidades da planta (BORSARI, 2013).

Segundo Freire, 1992, existem três tipos principais de recobrimento, sendo eles: Recobrimento com soluções aquosas à base de açúcar: é amplamente utilizado na indústria de alimentos e farmacêutica. Tem como objetivo aumento do tamanho da partícula e acabamento.

Recobrimento por película: têm o objetivo de inferir maior resistência à atritos mecânicos, luz e umidade. É composto por um polímero, um plastificante, corantes e um solvente. As vantagens de aplicação neste tipo de recobrimento é que o tempo de processamento é curto, não ocorre a variação expressiva no produto final, como o tamanho da partícula, e têm- se maleabilidade nas formulações (AIMOTO, 2007).

Recobrimento à base da solidificação de materiais fundidos: o material é aplicado à superfície do que se deseja ser coberto sem a presença de um solvente, e é utilizado aquecimento para solidificar o material e por consequência formar a película desejada. São amplamente utilizados no recobrimento de substâncias que se deseja uma liberação lenta (AIMOTO, 2007).

Diversos tipos de polímeros são utilizados em busca de controlar a liberação dos fertilizantes, no entanto, os polímeros naturais como amido, etilcelulose, lignina, quitosa, dentre outros tem ganhado destaque, uma vez que os mesmos possuem baixa toxicidade, baixo custo e características biodegradáveis (FERNÁNDEZ-PÉREZ, 2008).

Os componentes do filme polimérico para revestimento apresentam características químicas e físicas particulares a fim de agregar as propriedades de interesse ao revestimento (AIMOTO, 2007).

O amido de milho tem sido bastante aplicado às formulações de biofilmes devido a um de seus componentes, a amilose, que tem boa capacidade de formar filmes. Por ser linear, a molécula de amilose busca organizar-se paralelamente, favorecendo as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas das cadeias próximas. Dessa forma, há formação de um filme resistente e de menor afinidade por água. O componente comumente utilizado como plastificante do amido é o glicerol (AIMOTO, 2007).

O talco por sua vez tem como objetivo a formação de um filme uniforme, preenchendo as lacunas e também possui a propriedade de alisante. Ao secar, ele reduz a aglutinação das partículas e promove uma superfície mais lisa (KLEINUBING et. al., 2013).

3.6 LIGNINA

A lignina é uma substância amorfa e ramificada encontrada em vegetais. É um polímero natural que possui como principal função dar rigidez à parede celular agindo também como barreira à degradação enzimática da mesma (D'ALMEIDA, 1988).

Ao analisar a interação da lignina nas plantas, tem-se que a mesma está localizada entre a hemicelulose e a celulose, agindo como uma espécie de adesivo e fazendo por meio disso que celulose e hemicelulose permaneçam ligadas, conforme ilustrado pela Figura 1 (ORLANDINI, 2016).

Depois da celulose, a lignina é o mais abundante polímero natural. Classificada como a maior fonte natural de compostos aromáticos, possui distintas constituições. Por conseguinte, a lignina é considerada uma classe de materiais correlatos, e não como uma substância que possui composição única (FIGUEREDO-SOBRINHO, 2017).

Classifica-se a lignina em:

- Ligninas guaiacil: lignina presente na maioria das coníferas;
- Ligninas guaiacil-siringil: todas as ligninas de angiospermas (arbóreas e herbáceas), incluindo as gramíneas.

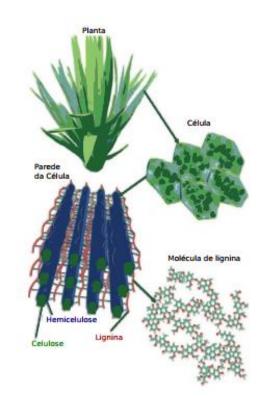


Figura 1: Ilustração da origem da macromolécula lignina

Fonte: Adaptado de ZAKZESKI et al (2010)

A lignina é considerada uma substância muito reativa. E devido a esta característica, pode se envolver em inúmeras reações, podendo elas acontecer em meios ácidos ou em meios alcalinos (D'ALMEIDA, 1988).

Na atualidade, a maior parte da lignina é classificada como combustível de baixo valor e queimada na forma de licor negro em caldeiras para produção de energia. Entretanto vem sendo estudadas diversas maneiras de reutilizar a lignina proveniente de processos industriais. Ela vem sendo incorporada à uma gama de materiais já consolidados no mercado, a lignina pode agregar valores aos tais, e ainda conferir propriedades mecânicas superior em certos casos (LIRA, 2014). Quando a lignina é depositada sobre o solo a mesma se comporta como um agente complexante de minerais e auxilia na retenção de umidade (QUINELATO, 2016;). Além disso, os fungos basidiomicetos são capazes de degradar a lignina em frações menores, capazes de serem absorvidas pelo meio (DE SALVI, 2011).

Ao comparar a estrutura da lignina com as estruturas dos adesivos de fenolformaldeído, que são bastante empregados em indústrias madeireiras devido às suas excelentes propriedades, tais como resistência ao calor e alta aderência, percebeu-se que ligninas industrias possuem abundância em grupos fenóis, o que são de grande importância nesses adesivos. Então se viu a possibilidade de substituição de adesivos de fenol-formaldeído por adesivos lignocelulósicos (ORLANDINI, 2016).

Nas indústrias poliméricas, a lignina em conjunto com os demais polímeros auxilia no aumento da resistência ao calor dos mesmos. Outros estudos ainda indicam que produtos incorporados com lignina já foram criados. Entre eles podem-se destacar estabilizantes para borracha, látex e asfalto, agentes sequestrantes de metais para tratamento de águas industriais, resinas de troca iônica, aditivos para plásticos vinílicos e concreto, substitutos do fenol em resinas fenol-formaldeído e também matrizes poliméricas para sistemas de liberação controlada (ORLANDINI, 2016).

Por ser um produto residual da fabricação de celulose, a lignina apresenta baixo custo, está prontamente disponível e é um produto pouco utilizado atualmente, mostrando potencial para o encapsulamento de substâncias (FERNÁNDEZ-PÉREZ, 2008).

3.7 DRAGEADEIRA

Diversas técnicas e equipamentos foram criados com intuito de revestir substâncias. Técnicas essas utilizadas desde a indústria farmacêutica, no recobrimento de comprimidos, até na agricultura no recobrimento de fertilizantes e grãos. Uma das técnicas mais antigas e ditas como convencionais é o uso de drageadeiras (figura 2), que podem ser comuns ou perfuradas. Em seguida houve o surgimento de leitos fluidos para suprir algumas necessidades não alcançadas pela drageadeira. Ambas as técnicas possuem variadas configurações buscando melhorar a eficiência energética, bem como revestimento de uma variedade maior de substâncias, adequando cada substância a ser revestida e o tipo de revestimento ao equipamento e a configuração adequada (AYUBI, 1993).

A drageadeira pode ser definida como um recipiente circular acoplado à um motor sobre uma inclinação previamente definida. A substância a ser revestida é inserida na drageadeira em bateladas e o agente de recobrimento é adicionado em forma de jatos, para promover maior cobertura e uniformidade no recobrimento. Ao sistema é acoplado um sistema de fornecimento de ar buscando a secagem mais rápida, evitando aglomeração dos grânulos (AYUBI, 1993).

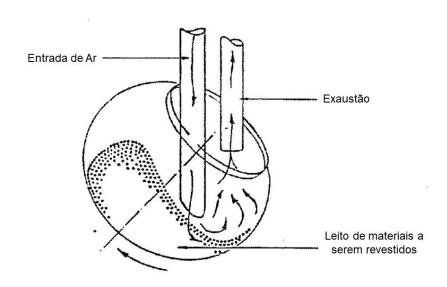


Figura 2: Ilustração de uma drageadeira tradicional

Fonte: Adaptada AYUBI (1993)

3.8 ESTUDOS COM APLICAÇÃO DE RECOBRIMENTO POLIMÉRICO SOBRE A UREIA

DE ZORZI et. al. (2015) utilizou como composição em sua película polimérica de recobrimento uma mistura aquosa de gelatina, amido de milho, talco PA, glicerol, corante e polímero comercial ColorSeed, em diferentes composições. Para a escolha da melhor película criada a partir das composições, as mesmas foram analisadas quanto a uniformidade e regularidade da superfície. De acordo com a análise de DE ZORZI et. al. (2015), obteve-se um melhor resultado utilizando a seguinte composição: 0,5% de gelatina, 0,5% de amido, 2% de ColorSeed, 3% de glicerol, 9% de talco e 85% de água, pois apresentou uma melhor homogeneização, facilidade de

manipulação, uma concentração de sólidos de suspensões entre 9,74 e 14,73% indicando estar adequada de acordo com a faixa sugerida na literatura e atingindo 50,97% na quantidade de nitrogênio liberada na forma de amônia após 14 dias.

LIRA (2014) propôs a obtenção de biofertilizantes orgânicos nitrogenados de liberação controlada, produzidos a partir da fusão de lignina com ureia moída e posterior adição de amido ou glicerol. Para cada composição, foram preparadas pastilhas e feito o acompanhamento da liberação da ureia em água ao longo de 24, 48, 72 e 96 horas. Os testes realizados mostraram que, independente da proporção de ureia, lignina e plastificante utilizados, mais de 90% da ureia foi completamente solubilizada nas primeiras 24 horas.

FERNANDÉZ - PÉREZ (2008) utilizou para as suas formulações de fertilizantes com liberação controlada de ureia, dois polímeros naturais sendo eles a lignina kraft de pinho e a etilcelulose. A formulação utilizando lignina e ureia foi preparada sob condições de fusão das mesmas e posterior moagem em pequenos grânulos. Para a formulação contendo etilcelulose, fez-se o recobrimento dos grânulos de ureia utilizando leito de jorro. A taxa de liberação de ureia dos fertilizantes de liberação lenta produzidos diminuiu em todos os casos em relação à ureia não formulada. A ureia convencional foi completamente dissolvida em menos de 0,5 h, todavia, levou pelo menos 48 horas para ocorrer a liberação de 90% de ureia das formulações revestidas com etilcelulose. O estudo concluiu que os fertilizantes preparados com etilcelulose foram mais efetivos no retardamento da liberação da ureia em relação aos com lignina.

BERTOLLINI (2017) realizou estudos visando a redução de perdas de nitrogênio da ureia para o ambiente, para isso, produziu pellets compostos por ureia moída, argila montmorolonita, resíduo seco de macaúba moída, lignina kraft em pó e diferentes quantidades de NFCs (celulose nanofibrilada). Após formação dos pellets, os mesmos foram imersos em uma solução de lignina, etanol e glicerol, de modo a revesti-los. Os pellets foram submetidos ao ensaio de liberação de nitrogênio em meio aquoso, para verificar a taxa de liberação de ureia para o meio em diferentes tempos (horas). A melhor composição obteve redução de 40% no percentual de nitrogênio liberado em relação à ureia convencional. A composição da melhor formulação obtida por

BERTOLLINI (2017) foi de 16,6% NFC, 16,3% argila, 8,9% lignina, 8,9% macaúba e 49,3% ureia.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

As suspensões foram formuladas a partir de estudos realizados anteriormente por DE ZORZI et. al. (2015) para o recobrimento de ureia em leito de jorro. A partir do melhor resultado encontrado por DE ZORZI et. al. (2015), o presente trabalho realizou alterações na formulação para acrescentar características específicas ao filme.

A metodologia desenvolvida por esse trabalho substituiu o corante ColorSeed utilizando por DE ZORZI et. al. (2015) por um corante comercial; acrescentou lignina fornecida por uma indústria de celulose de processo Kraft. As composições desenvolvidas a partir da formulação de De Zorzi estão contidas na Tabela 1. a partir de eucalipto; adicionou álcool etílico comercial como solvente em uma formulação. Todas as composições testadas estão dispostas na tabela 1.

Tabela 1 – Composições dos filmes para recobrimento (% em peso) a partir de De Zorzi et. al. (2015)

Formulação	Gelatina	Amido	Talco	Glicerol	Corante	Lignina	Água	Álcool
1	0,5	0,5	9	3	0,1	2	84,9	0,0
2	0,5	0,5	8	3	0,1	4	83,9	0,0
3	0,0	0,0	8	3	0,1	4	84,9	0,0
4	1,0	1,0	6,0	3,0	0,1	3,0	85,9	0,0

Fonte: Autoria própria (2018)

Diante do preparo das formulações de 1 a 4, foram desenvolvidas novas formulações pelo grupo, buscando melhorar aspectos como viscosidade e tempo de secagem, de forma a se obter uma película mais uniforme. As formulações desenvolvidas, 5 a 7, estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composições dos filmes para recobrimento (% em peso) desenvolvidas pelo grupo

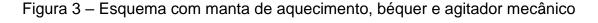
Formulação	Gelatina	Amido	Talco	Glicerol	Corante	Lignina	Água	Álcool
5	2,5	0,0	0,0	7,0	0,0	9,5	81,0	0,0
6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,1	35,9	50,0
7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0

DE ZORZI et. al. utilizou um equipamento chamado leito de jorro para realizar o recobrimento dos grânulos de ureia. O presente trabalho foi executado a partir de uma drageadeira.

4.1.1 Preparação das formulações de 1 a 4

As formulações de 1 a 4 foram preparadas baseadas na metodologia adotada por DE ZORZI et. al. (2015), sendo alteradas as composições dos filmes.

A preparação das formulações iniciou-se com a pesagem de todos os componentes em balança analítica de acordo as proporções estabelecidas na tabela 1. Solubilizou-se o talco, o amido e a gelatina em metade do volume total de água a ser adicionado, de modo a facilitar a homogeneização. Com o esquema de manta de aquecimento, béquer e agitador mecânico representado na figura 3 montado, iniciou-se a agitação à 800 rpm. Após a homogeneização da mistura, adicionou-se a lignina, seguido do glicerol e do corante permanecendo a 70°C e 800 rpm por 30 minutos.





4.1.2 Preparação da formulação 5

A preparação da formulação 5 foi baseada na metodologia adotada por DE ZORZI et. al. (2015), porém foram necessárias adaptações à mesma, uma vez que a composição não seguiu o mesmo padrão das que foram propostas pelo autor. Inicialmente, pesaram-se os componentes em balança analítica de acordo com as proporções apresentadas na tabela 1. Em seguida solubilizou-se a gelatina em água sob aquecimento a 70°C até completa solubilização. A seguir, os demais componentes foram adicionados à mistura, permanecendo sob agitação de 800 rpm e temperatura de 70°C por 30 min.

4.1.3 Preparação da formulação 6

A metodologia de preparação da formulação 6 foi desenvolvida pelo grupo, uma vez que a composição foi desenvolvida pelo mesmo e possuía particularidades frente às anteriores.

A preparação da formulação 6 consistiu na solubilização da lignina em 50 mL de álcool etílico comercial e posteriormente a adição de 35,9 mL de água. A substituição de parte do solvente por álcool etílico comercial foi utilizada para agilizar o processo de secagem do filme, buscando proporcionar um filme mais homogêneo. A homogeneização ocorreu com auxílio de um bastão de vidro durante 5 minutos.

4.1.4 Preparação da formulação 7

A metodologia de preparação da formulação 7 foi desenvolvida pelo grupo, uma vez que a composição foi desenvolvida pelo mesmo e possuía particularidades frente às anteriores. A preparação consistiu apenas na pesagem de lignina a ser utilizada, uma vez que só havia um componente na composição.

4.2 APLICAÇÃO DO FILME PREPARADO PARA O RECOBRIMENTO DA UREIA

Foi confeccionado um equipamento com o princípio de representar uma drageadeira (figura 4), para homogeneização da ureia;



Figura 4 – Equipamento confeccionado para homogeneização da ureia

Fonte: Autoria própria (2018)

Para a aplicação das formulações de 1 a 6, foi utilizado um pulverizador comercial de tinta conforme descrito abaixo. A metodologia de aplicação do filme foi baseada na utilizada por FERREIRA, et al (2010).

Para a aplicação inseriu-se a massa de 100 g de ureia na drageadeira confeccionada e colocou-se a mesma em movimento para início da aplicação. Para a aplicação, pulverizou-se a formulação preparada sobre a ureia utilizando-se um pulverizador comercial de tinta. A distância entre a boca da drageadeira e o bico do pulverizador foi de aproximadamente 30 cm, a fim de evitar que a massa de ar desloque a ureia de dentro da drageadeira para seu exterior. O ângulo de inclinação do bico em relação ao plano horizontal foi de aproximadamente 60° em relação ao solo para que os grânulos não sejam projetados para fora da drageadeira. A aplicação foi cessada assim que se observou que havia a formação de uma película homogênea sobre os grânulos de ureia. Para evitar problemas com a solubilização da ureia e para acelerar a secagem do filme utilizou-se uma fonte de ar quente durante o processo de aplicação.

O processo de aplicação da formulação 7 consistiu na inserção de 100 g de ureia na drageadeira ainda parada, juntamente com 12 g de lignina em pó. Fechou-se a drageadeira e colocou-se a mesma em movimento por 2 minutos a fim de recobrir todos os grânulos.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS

Para a determinação da massa correspondente às cápsulas de revestimento foram dispostos sobre placas de Petri, de massa previamente aferida, 100 g de solo e 10 grânulos de ureia de cada um dos filmes testados e aferiu-se novamente a massa final. Após 30 dias, após observar que haviam restado apenas as cápsulas de revestimento, foi aferido novamente a massa e assim pôde-se determinar a massa de cada um dos revestimentos.

4.4 TESTE DA EFICIÊNCIA DO FILME POLIMÉRICO NO CONTROLE DE VOLATILIZAÇÃO DA UREIA

Foi avaliada a volatilidade do nitrogênio contido na ureia, antes e após o recobrimento, possibilitando realizar uma análise comparativa entre as amostras.

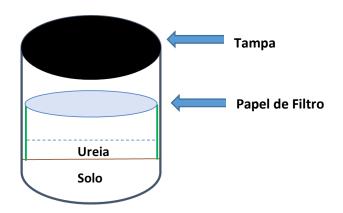
4.4.1 Avaliação da volatilização da ureia por perda de massa

A eficiência do filme foi avaliada através da perda de massa de ureia ao longo do tempo. Para isso distribuiu-se 15 g de solo sobre placas de Petri de massa previamente aferida e sob cada uma delas distribui-se 1,5 g de ureia de cada uma das formulações proposta e também a mesma massa de ureia sem revestimento para que puséssemos realizar a comparação posteriormente. As placas com o material foram mantidas a uma temperatura controlada de 25 °C dentro de uma estufa, por um período de 14 dias, realizando a pesagem das placas no 1º, 3º, 7º e 14º dia após o início do teste. Realizou-se o teste em triplicata para cada formulação (3 placas de Petri para cada composição).

4.4.2 Teste de volatilização da ureia por quantificação da amônia evaporada

O nitrogênio volatilizado como amônia foi quantificado por método direto utilizando a unidade experimental de avaliação das perdas de nitrogênio na forma de NH₃ representada na figura 5, constituída de um frasco plástico de 2000 cm³. A metodologia adotada foi desenvolvida baseada no trabalho desenvolvido por ROSA, (2010).

Figura 5 - Representação da unidade experimental para avaliação da volatilização de N-NH₃ proveniente da ureia



O teste iniciou-se com a inserção de 200 gramas de solo à um pote com vedação assim como um suporte plástico (vazado dos lados). Ao centro do suporte foram dispostos 380 mg de ureia sobre o solo, (quantidade esta correspondente a 100 kg N/hectare). Para a quantificação de NH₃ volatilizada, um disco de papel filtro foi disposto sobre o suporte plástico, tratado com 1 mL de H₂SO₄ de concentração de 0,5 mol/L. Manteve-se o teste em estufa com temperatura controlada de 25 °C, por um período de 14 dias, realizando a troca dos filtros no 1°,3°, 7° e 14° dia.

Em cada troca de filme os mesmos foram lavados adicionando-se 50 mL de água destilada em 3 béqueres de 250 mL e mergulhando o papel de filtro retirado do frasco no primeiro béquer e mantendo por 2 minutos. A seguir, mergulhando o mesmo papel no segundo béquer por mais 2 minutos. Por fim, mergulhando o papel no terceiro béquer por 2 minutos. Transferiu-se a água dos 3 béqueres em sua totalidade para um erlenmeyer de 500 mL. Cada uma das amostras contidas nos erlenmeyers foi titulada com uma solução de NaOH 0,05 mol/L (f_c = 0,92786). A partir dos resultados das titulações pode-se determinar a quantidade de nitrogênio volatilizada sob a forma de NH₃ através da quantidade de H₂SO₄ que reagiu com NaOH e a quantidade total contida em 1 mL de H₂SO₄. Previamente às titulações foi realizada a titulação de um papel de filtro virgem com água destilada, a fim de determinar o branco da titulação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O trabalho foi desenvolvido buscando minimizar as perdas por volatilização e degradação térmica da ureia lançada ao solo das mais diversas culturas. Sendo assim, buscou-se alternativas para a elaboração de um filme polimérico que minimizasse as perdas de ureia, possuísse baixo custo em sua composição e fosse de fácil aplicação.

5.1 PREPARO E APLICAÇÃO DOS FILMES PARA O RECOBRIMENTO DA UREIA

Ao se realizar, posteriormente, o teste de aplicação dos filmes utilizando um pulverizador comercial de tinta, observou-se que as formulações 1, 2 e 3 apresentaram aspecto pastoso, de alta viscosidade, obstruindo a passagem das mesmas pelo bico ejetor do pulverizador. Dessa forma, apenas a formulação 4 pôde ser aplicada (figura 6).



Figura 6 - Ureia revestida com a formulação 4

Para os primeiros filmes testados (1 a 4), percebeu-se que a adição de corante comercial não influenciava na coloração final da mistura, portanto, o mesmo foi retirado das demais formulações.

Com base nas dificuldades de aplicação observadas, propôs-se a formulação 5, sem a presença de amido e talco, uma vez que eles conferiam a característica pastosa da mistura. Sendo assim, foram aumentados os percentuais de gelatina, glicerol e lignina na composição do filme. Assim como o amido, a lignina também é um polímero natural, conferindo assim a característica de formação de filmes resistentes. Já na substituição do talco por lignina, por ser um pó extrafino, assim como o talco, a lignina proporciona um filme uniforme preenchendo as lacunas.

A formulação 5 (figura 7) apresentou um aspecto menos viscoso, sendo mais fácil sua passagem pelo bico ejetor do pulverizador. Entretanto, devido ao grande percentual de água em sua composição, a secagem do filme para a formação da película sobre a ureia foi dificultada, fazendo com que parte da ureia fosse solubilizada nesse processo e que o filme não apresentasse característica homogênea.



Figura 7 - Ureia revestida com a formulação 5

Buscando aprimorar a secagem do filme durante a aplicação, foi proposta a formulação 6 (figura 8), composta por lignina, etanol e água. A formulação 6 apresentou um aspecto pouco viscoso, não ocasionando obstruções no bico ejetor do pulverizador. Devido à substituição de grande parte da água por etanol como solvente, a secagem do filme durante a aplicação foi bem mais rápida, sendo possível a formação de uma película mais uniforme com menores perdas de ureia.



Figura 8 - Ureia revestida com a formulação 6

As formulações 4, 5 e 6 por serem líquidas, durante a aplicação e secagem provocavam incrustação nas paredes da drageadeira, necessitando de limpeza após cada aplicação. Considerando a otimização do tempo de limpeza foi proposta a formulação 7 (figura 9), que é composta apenas por lignina em pó. A formulação 7 foi a de mais rápida aplicação e preparação, não apresentando problemas de incrustação nas paredes da drageadeira e formando o filme mais homogêneo.



Figura 9 - Ureia revestida com a formulação 7

Fonte: Autoria própria (2018)

5.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DA CAPSULA, EM MASSA, EM RELAÇÃO AOS GRÂNULOS DE UREIA ENCAPSULADOS

Ao realizar o teste para determinação do percentual de massa de ureia, obteve-se um resultado médio de 9,3% para as formulações 4, 5 e 6 e 10,7% para a formulação 7. Esse percentual referente à cápsula foi subtraído da massa de ureia ao serem realizados os testes de eficiência dos filmes.

5.3 AVALIAÇÃO DO TESTE DE VOLATILIZAÇÃO DA UREIA POR QUANTIFICAÇÃO DA AMÔNIA EVAPORADA

Essa etapa experimental consistiu na determinação da quantidade de nitrogênio perdida pelo processo de volatilização da ureia através da quantificação do número de mols de NH₃ que reagiu com o ácido sulfúrico contido no papel de filtro. A figura 5, pág. 30, apresentada na metodologia, ilustra o esquema utilizado para esse experimento.

Ao serem dispostos sobre o solo, os grânulos de ureia passaram a sofrer interações com o mesmo, que são influenciadas por fatores como umidade, teor de argila, urease e, principalmente, a temperatura. As reações químicas envolvidas no processo de volatilização da ureia estão apresentadas nas equações de 1 a 4, pág. 15.

Quando em contato com a umidade do ar e do solo presentes no frasco de teste, a ureia reagiu formando o carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) que, a seguir, formou amônia (NH₃), dióxido de carbono (CO₂) e água. As moléculas de NH₃ liberadas na forma de gás, entram em contado com ácido sulfúrico (H₂SO₄) presente no papel de filtro, reagindo de acordo com as equações 5 e 6.

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(g)} \longleftrightarrow NH_4OH_{(aq)}$$
 (5)

$$2 NH_4OH_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \longleftrightarrow (NH_4)_2SO_{4(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$$

$$(6)$$

O H₂SO₄ que não reagiu com a NH₃ e ficou remanescente no papel de filtro foi titulado com uma solução padronizada de NaOH 0,05 M (f_c = 0,92786), a fim de determinar a quantidade de mols que permaneceram no papel de filtro. A partir dos resultados das titulações, determinou-se a quantidade de nitrogênio volatilizado na forma de NH₃. Cada teste foi realizado em triplicata e os dados apresentados nas tabelas 3, 4, 5, 6 e 7 são as médias aritméticas dos valores obtidos.

O volumes apresentados na tabela 2 referem-se a quantidade de NaOH utilizada para reagir com o H₂SO₄ residual, ou seja, o que não reagiu com a NH₃. Dos volumes apresentados, foi descontado 0,2mL referentes à quantidade de NaOH necessária para titular o papel de filtro antes de sua utilização com água destilada, ou seja, o branco. A reação ocorrida no erlenmeyer foi a equação 7.

$$2 \text{ NaOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \longleftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$$
 (7)

Tabela 3. Volume médio de NaOH 0,05M utilizado para titular H₂SO₄ 0,5M residual do papel de filtro

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	20,37	15,63	1,17	1,67
Formulação 4	21,50	17,20	1,10	1,50
Formulação 5	21,57	18,67	1,77	1,03
Formulação 6	21,50	17,07	1,13	1,53
Formulação 7	21,63	19,53	2,30	1,43

Fonte: Autoria própria (2018)

Com os volumes de NaOH obtidos, determinou-se a quantidade de mols de NaOH necessários para a titulação do ácido contido no erlenmeyer de acordo com a equação 8.

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot f_{c (NaOH)}$$
 (8)

Onde:

n_{NaOH} = Número de mols de NaOH

V_{NaOH} = Volume de NaOH

C_{NaOH} = Concentração em mol/L de NaOH

f_{c(NaOH)} = Fator de correção do NaOH

As quantidades de mols calculadas estão descritas na tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Números de mols de NaOH 0,05M utilizados para titular o H₂SO₄ 0,5M residual do papel de filtro

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Sem Revestimento	9,45 x10 ⁻⁴	7,25 x10 ⁻⁴	5,41 x10 ⁻⁵	7,73 x10 ⁻⁵
Formulação 4	9,97 x10 ⁻⁴	7,98 x10 ⁻⁴	5,10 x10 ⁻⁵	6,96 x10 ⁻⁵
Formulação 5	1,00 x10 ⁻³	8,66 x10 ⁻⁴	8,20 x10 ⁻⁵	4,79 x10 ⁻⁵
Formulação 6	9,97 x10 ⁻⁴	7,92 x10 ⁻⁴	5,26 x10 ⁻⁵	7,11 x10 ⁻⁵
Formulação 7	1,00 x10 ⁻³	9,06 x10 ⁻⁴	1,07 x10 ⁻⁴	6,65 x10 ⁻⁵

Fonte: Autoria própria (2018)

De posse da quantidade de mols de NaOH 0,05M gasta na titulação utilizou-se a equação 7, onde a relação base:ácido é de 2:1, para a determinação da quantidade de mols de H₂SO₄ 0,5M que restaram no papel de filtro após cada período de exposição às amostras em análise. As quantidades molares estão descritas na tabela 5.

Tabela 5. Números de mols de H₂SO₄ 0,5M presente no papel de filtro

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	4,72 x10 ⁻⁴	3,63 x10 ⁻⁴	2,71 x10 ⁻⁵	3,87 x10 ⁻⁵
Formulação 4	4,99 x10 ⁻⁴	3,99 x10 ⁻⁴	2,55 x10 ⁻⁵	3,48 x10 ⁻⁵
Formulação 5	5,00 x10 ⁻⁴	4,33 x10 ⁻⁴	4,10 x10 ⁻⁵	2,40 x10 ⁻⁵
Formulação 6	4,99 x10 ⁻⁴	3,96 x10 ⁻⁴	2,63 x10 ⁻⁵	3,56 x10 ⁻⁵
Formulação 7	5,02 x10 ⁻⁴	4,53 x10 ⁻⁴	5,34 x10 ⁻⁵	3,32 x10 ⁻⁵

Fonte: Autoria própria (2018)

Na tabela 5, as quantidades molares de H₂SO₄ 0,5M representam a quantidade de mols que não foram utilizados na reação com a amônia volatilizada. Para a determinação da quantidade de H₂SO₄ 0,5M que reagiu com amônia resultante da

volatilização, foi necessário a determinação da quantidade de mols contidas em 2mL de $H_2SO_4\,0,5M$, fator de correção (f_c =1,0141), e desse valor subtrair a quantidade que restou no papel de filtro, conforme mostra a equação 9. Os resultados obtidos estão contidos na tabela 6.

$$n_{reagiu} = V_{H_2SO_4 \, papel} \cdot C_{H_2SO_4} \cdot f_{c \, (H_2SO_4)} - n_{restante}$$
 (9)

Onde:

n (reagiu) = Número de mols de H₂SO₄ que reagiu com NH₄OH

 $V (H_2SO_4 \text{ papel}) = Volume de H_2SO_4 adicionado ao papel (2 mL)$

 $C (H_2SO_4) = Concentração em mol/L de H_2SO_4$

f_c (H₂SO₄) = Fator de correção do H₂SO₄

n (restante) = Número de mols de H₂SO₄ resultante no papel de filtro após os testes

Tabela 6. Números de mols de H₂SO₄ 0,5M que reagiu com NH₄OH

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Sem Revestimento	3,46 x10 ⁻⁵	1,33 x10 ⁻⁴	4,80 x10 ⁻⁴	4,68 x10 ⁻⁴
Formulação 4	6,78 x10 ⁻⁶	7,40 x10 ⁻⁵	4,66 x10 ⁻⁴	4,83 x10 ⁻⁴
Formulação 5	8,33 x10 ⁻⁶	1,08 x10 ⁻⁴	4,82 x10 ⁻⁴	4,72 x10 ⁻⁴
Formulação 6	8,33 x10 ⁻⁶	1,11 x10 ⁻⁴	4,81 x10 ⁻⁴	4,71 x10 ⁻⁴
Formulação 7	5,23 x10 ⁻⁶	5,39 x10 ⁻⁵	4,54 x10 ⁻⁴	4,74 x10 ⁻⁴

Fonte: Autoria própria (2018)

A partir da quantidade de mols de H₂SO₄ que reagiu e utilizando a equação 7, onde a relação entre H₂SO₄ e NH₄OH é de 1:2, obteve-se a quantidade de mols de NH₄OH reagida e, consequentemente, a quantidade de NH₃, uma vez que, segundo a equação 4, a relação entre NH₄OH e NH₃ é 1:1. A quantidade de mols de NH₃ volatilizada encontra-se descrita na tabela 7.

Tabela 7. Números de mols de NH3 que volatilizou

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	6,92 x10 ⁻⁵	2,66 x10 ⁻⁴	9,60 x10 ⁻⁴	9,37 x10 ⁻⁴
Formulação 4	1,67 x10 ⁻⁵	2,16 x10 ⁻⁴	9,63 x10 ⁻⁴	9,45 x10 ⁻⁴
Formulação 5	1,36 x10 ⁻⁵	1,48 x10 ⁻⁴	9,32 x10 ⁻⁴	9,66 x10 ⁻⁴
Formulação 6	1,67 x10 ⁻⁵	2,22 x10 ⁻⁴	9,62 x10 ⁻⁴	9,43 x10 ⁻⁴
Formulação 7	1,05 x10 ⁻⁵	1,08 x10 ⁻⁴	9,07 x10 ⁻⁴	9,48 x10 ⁻⁴

Fonte: Autoria própria (2018)

Sendo assim, a partir da quantidade de mols de NH₃ volatilizada, sabendo que cada mol de molécula de ureia possui 2 mols de nitrogênio, determinou-se o percentual acumulado da quantidade de mols de nitrogênio volatilizado ao decorrer do período de análise. O gráfico 1 apresenta os dados referentes à perda percentual de nitrogênio durante os 14 dias analisados.

Média do Percentual de Nitrogênio Volatilizado (%) 17,50 10,16 15,90 2,63 8.88 0,54 15,41 0,12 0,12 8,18 14,74 7,66 0,10 0,88

- Formulação 5

3° dia

7° dia

— Formulação 6

14° dia

— Formulação 7

Gráfico 1: Quantidade percentual acumulada de mols de nitrogênio volatilizado

Fonte: Autoria própria (2018)

Branco

0,08

1° dia

Formulação 4

Diante dos resultados dispostos no gráfico 1, pode ser observado que os grânulos de ureia encapsulados apresentaram, no geral, menor perda de nitrogênio sob a forma de amônia ao decorrer dos 14 dias de testes. A diferença entre a quantidade molar de nitrogênio volatilizada entre ureia sem revestimento e a ureia revestida com a formulação 7 chega à 2,76 pontos percentuais (pp) (11,58%) ao final do 14° dia. As formulações 4, 5 e 6 apresentaram, respectivamente, reduções na quantidade de mols de nitrogênio volatilizado de 1,6 pp (4,0%), 2,09 pp (7,70%) e 1,78 pp (3,96%) em relação à ureia sem revestimento. Dessa forma, pode se afirmar que os filmes surtiram um efeito positivo na diminuição da volatilização da ureia ao longo do tempo, como se era esperado, quando comparado com os trabalhos sobre redução de perdas de nitrogênio apresentados no referencial teórico.

Pode-se observar que nos 3 primeiros dias as formulações 5 e 7 atingiram redução superior à 50% na volatilização de nitrogênio na forma de amônia quando comparados à ureia sem revestimento. Conforme apresentado na tabela 7, a quantidade de ureia volatilizada na forma de amônia aumentou gradativamente durante os 7 primeiros dias. Isso ocorre devido ao aumento do pH do solo ocasionado pela hidrólise da ureia como citado por COSTA, 2015. Sendo assim, a minimização das perdas de ureia nos primeiros dias após a aplicação é importante para redução das perdas durante todo o período.

A tabela 8 apresenta a redução da quantidade de mols de nitrogênio volatilizada percentual quando comparada com a ureia sem revestimento.

Tabela 8: Redução percentual da quantidade de mols de nitrogênio volatilizado em relação à ureia sem revestimento ao longo dos dias

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Formulação 4	75,95%	30,51%	7,65%	4,09%
Formulação 5	80,42%	51,74%	15,53%	7,70%
Formulação 6	75,95%	28,66%	7,29%	3,96%
Formulação 7	84,88%	64,67%	20,79%	11,58%

Fonte: Autoria própria (2018)

Conforme os resultados apresentados, dentre os filmes avaliados, o que foi composto apenas de lignina em pó (formulação 7) foi o que obteve menor perda de nitrogênio por volatilização. Esse resultado está associado a distribuição mais uniforme do filme sobre os grânulos, evitando que ficassem áreas de ureia não revestidas. Tal homogeneidade do revestimento se deu devido à maior facilidade de aplicação do filme em relação aos outros, não sendo necessária a etapa de secagem do mesmo.

As formulações 4, 5 e 6 também apresentaram redução na quantidade de nitrogênio volatilizada, ainda que menores. Esses resultados poderiam ser aprimorados com uma aplicação mais uniforme dos filmes, que seria possível com a utilização de equipamentos melhores na etapa de revestimento.

Observou-se, ainda, que durante os primeiros dias, devido à higroscopicidade da ureia, os grânulos de ureia absorviam água presente na atmosfera, fazendo com que os filmes 4, 5 e 6 se desprendessem do grânulo, deslizando sobre o mesmo e depositando-se na terra, tornando os grânulos de ureia descobertos. O mesmo não ocorreu com os grânulos revestidos com a formulação 7. Quando o filme da formulação 7 entrava em contato com a água, o mesmo adquiria uma coloração mais escura, devido à adsorção de água pela lignina, promovendo a aderência do filme ao grânulo e o tornando mais homogêneo e com menor número de lacunas.

5.4 AVALIAÇÃO DA VOLATILIZAÇÃO DA UREIA POR PERDA DE MASSA.

Outra forma de avaliar a eficiência dos filmes aplicados, foi através da quantificação do nitrogênio evaporado via perda de massa dos grânulos sob condições controladas de temperatura. O resultado do acompanhamento da perda de massa ao longo de 14 dias está apresentado na tabela 9.

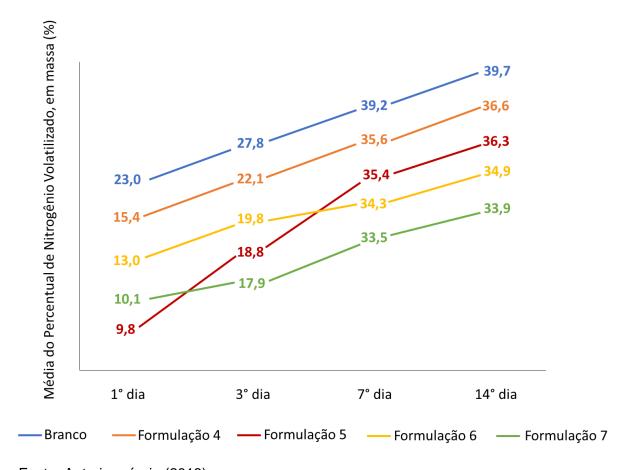
Tabela 9: Quantidade percentual de ureia volatilizada durante teste de perda de massa

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	22,96%	27,79%	39,19%	39,70%
Formulação 4	15,37%	22,11%	35,62%	36,62%
Formulação 5	9,82%	18,77%	35,45%	36,33%
Formulação 6	13,02%	19,79%	34,30%	34,88%
Formulação 7	10,10%	17,95%	33,50%	33,89%

Fonte: Autoria própria (2018)

Ao analisarmos o teste de quantificação da volatilização por perda de massa, observamos que, assim como o teste de retenção de amônia no papel de filtro, a formulação 7 foi a que obteve o menor percentual de perda de ureia. O gráfico 2 apresenta a evolução das perdas pelo tempo.

Gráfico 2: Quantidade percentual acumulada de mols de nitrogênio volatilizado



Fonte: Autoria própria (2018)

Observa-se no gráfico que no primeiro dia após o início do teste a formulação de número 5 apresentou menor volatilização do que a formulação 7, porém, nos testes que se sucederam, a formulação 7 apresentou menor percentual de volatilização. Ao analisarmos a perda em pontos percentuais da ureia revestida com a formulação 7 e a ureia sem revestimento, observamos que a diferença é de 5,81 pontos percentuais em massa de ureia ao final dos 14 dias de testes. Porém ao analisarmos o primeiro

dia após a aplicação observamos que a diferença entre o percentual de volatilização da ureia revestida com o revestimento 7 e a ureia sem revestimento chega à 12,86 pontos percentuais em massa, e quando comparada com a ureia revestida com a formulação 5 a diferença é de 13,84 pontos percentuais em massa. A tabela 10 apresenta a redução percentual de perda de nitrogênio em relação à ureia sem revestimento.

Tabela 10: Redução percentual acumulada da quantidade de mols de nitrogênio volatilizado em relação à ureia sem revestimento no teste de perda de massa

Amostra	1° dia	3° dia	7° dia	14° dia
Ureia sem revestimento	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Formulação 4	33,13%	28,62%	8,93%	9,16%
Formulação 5	57,22%	42,38%	18,32%	9,56%
Formulação 6	43,05%	35,20%	19,01%	12,15%
Formulação 7	56,02%	45,41%	21,20%	14,55%

Fonte: Autoria própria (2018)

Os resultados apresentados tanto na tabela 9 quanto na tabela 10 (resultados obtidos a partir da quantificação da perda de massa dos grânulos de ureia) diferem em relação a tabela 8 e o gráfico 1 (resultados obtidos pela quantificação da amônia evaporada). Essa divergência em relação à volatilização foi decorrente das condições dos testes. Ambos os testes foram realizados sob mesma temperatura e mesmo solo, porém o teste de quantificação de nitrogênio a partir da volatilização da ureia foi realizado em recipiente fechado, com isso, a pressão de vapor dentro do mesmo foi diferente do teste de perda de massa que foi realizado sob placas de Petri abertas. Porém em ambos os testes os grânulos com revestimento apresentaram menor volatilização que os grânulos sem recobrimento.

Ao compararmos os resultados obtidos nos encapsulamentos realizados no presente trabalho com os resultados obtidos por DE ZORZI et. al. (2015) observou-se que os

resultados obtidos pelo autor citado foram melhores do que os obtidos pelo presente trabalho. Após os 14 dias de testes, DE ZORZI et. al. (2015) obteve uma redução de até 50,97% na quantidade de nitrogênio na forma de amônia liberada em relação à ureia sem revestimento. Já o presente trabalho obteve redução máxima de 11,58%. Essa diferença pode ser relativa ao método de encapsulamento realizado por DE ZORZI et. al. (2015).

Com o uso do leito de jorro (equipamento utilizado por DE ZORZI et. al. (2015)), o recobrimento das partículas é mais uniforme, evitando a formação de lacunas sem revestimento que favorecem a liberação mais rápida do fertilizante. Os resultados apresentados por DE ZORZI et. al. (2015) mostram apenas os resultados após os 14 dias, não levando em consideração os dados sobre o período crítico de volatilização que segundo CANTARELLA (2017) citado por COSTA (2015) compreende os primeiros dias após a aplicação. Nesse período a ureia revestida apresentou redução de até 84,88% em relação à ureia sem revestimento.

Os trabalhos apresentados por LIRA (2014), FERNANDÉZ-PERES (2008) e BERTOLLI (2017) assim como o presente trabalho utilizaram lignina como um dos componentes de análise de minimização das perdas de nitrogênio. Nos três trabalhos citados acima, os autores utilizaram formas diferentes do presente trabalho de quantificar a eficiência do produto elaborado, bem como em todos eles a ureia não foi utilizada em seu modo natural, em grânulos. Nos três trabalhos a mesma foi moída e misturada a outros componentes, para que posteriormente fossem realizados os testes. Os testes apresentados pelos três autores se baseavam na cinética de liberação do fertilizante em água. Em todos os testes, a ureia que continha lignina em sua formulação retardou a liberação de nitrogênio, frente à ureia sem nenhum componente adicional. Como os testes propostos pelo presente trabalho analisaram a quantidade de nitrogênio perdida por volatilização e os autores acima citados testaram a liberação em água, o que se extrai de semelhança é que assim como descrito pelos autores, a adição de lignina aos revestimentos poliméricos propostos por esse trabalho também contribuiu para a minimização das perdas de ureia.

6 CONCLUSÕES

Foram testadas, a princípio, 4 formulações baseadas no trabalho de DE ZORZI et. al. (2015), sendo que as formulações de 1 a 3 apresentaram aspectos muito viscosos, impossibilitando a aplicação das mesmas sobre os grânulos de ureia. A formulação 4, apesar de ainda ser viscosa, foi possível de ser aplicada, todavia, sua viscosidade dificultou a etapa de revestimento dos grânulos, não gerando um recobrimento homogêneo. Para a formulação 5, aumentou-se o percentual de lignina e retirou-se o amido e o talco da composição, uma vez que eles conferiam a característica pastosa da mistura, buscando-se assim, reduzir a viscosidade final da mistura. A formulação 5 apresentou menor viscosidade, todavia, o grande percentual de água em sua composição tornou a etapa de revestimento e secagem do filme dificultada. Tendo em vista a melhoria da aplicação e secagem, foram feitas as formulações 6 e 7, onde na formulação 6, parte do percentual de água foi substituído por etanol e, na formulação 7, utilizou-se apenas lignina em pó para o revestimento.

Ao se realizar o teste de volatilização da ureia por quantificação da amônia evaporada, verificou-se que os grânulos de ureia encapsulados apresentaram, no geral, menor perda de nitrogênio sob a forma de amônia ao decorrer dos 14 dias de testes, confirmando que os filmes surtiram o efeito esperado. As formulações 4, 5 e 6 apresentaram, respectivamente, reduções na quantidade de mols de nitrogênio volatilizado de 1,6 pp (4,0%), 2,09 pp (7,70%) e 1,78 pp (3,96%) em relação à ureia sem revestimento. A formulação 7, composta apenas por lignina em pó, foi a que apresentou maior redução na quantidade molar de nitrogênio volatilizada em relação à ureia sem revestimento, sendo a diferença de 2,76 pp (11,58%) a menos ao final do 14° dia.

No teste de quantificação da volatilização da ureia por perda de massa, os grânulos de ureia revestidos também apresentaram maior resistência à volatilização ao longo do tempo. Semelhantemente ao teste de retenção de amônia no papel de filtro, a formulação 7 foi a que obteve a maior redução percentual de perda de nitrogênio por volatilização em relação à ureia sem revestimento: 5,8 pp (14,5%). As formulações 4, 5 e 6 também apresentaram menor percentual de volatilização em relação à

referência, sendo a redução em percentual de massa, respectivamente, 3,1 pp (9,2%), 3,4 pp (9,6%) e 4,8 pp (12,1%).

Ainda que os resultados entre os dois testes realizados apresentem pequenas diferenças, ambos confirmaram a redução do percentual de ureia evaporada para os grânulos revestidos em relação a ureia sem revestimento. Em ambos os testes foi observado que a formulação 7 foi a que apresentou melhores resultados em conferir maior resistência térmica e redução de volatilidade aos grânulos de ureia revestidos.

Os resultados obtidos no presente trabalho em relação à quantidade de nitrogênio evaporada sob a forma de amônia em relação à ureia sem revestimento foram menores do que os apresentados por DE ZORZI et. al. (2015). Em seu trabalho, o autor relatou reduções de até 50,97% ao fim de 14 dias, sendo que o melhor resultado descrito no presente estudo foi de 11,58% (formulação 7). Tais resultados podem estar associados ao método de encapsulamento realizado por DE ZORZI et. al. (2015) (leito de jorro), que proporciona a formação de filmes mais homogêneos.

Para a elaboração e aperfeiçoamento do presente trabalho propõe-se a utilização de um leito fluidizado ou leito de jorro para realização do recobrimento dos grânulos de ureia, a fim de que se possa obter um filme mais homogêneo. Além disso, o desenvolvimento de trabalhos variando o percentual de filme aplicado sobre a ureia poderá proporcionar a identificação do percentual ideal de capsula à ser aplicado para minimizar ainda mais as perdas por volatilização.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANCHES, Jorge L. PERDONÁ, Marcos J. NAKAYAMA, Fernando T. **Ureia** revestida por polímeros e a adubação nitrogenada do cafeeiro (coffea arabica I.) 2014. São Paulo. ANAP- fórum ambiental da alta paulista.

AIMOTO, Angélica S.; MALI, Suzana; EIRAS GROSSMANN, Maria Victória. **Efeitos** plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. Semina: Ciências Agrárias, v. 28, n. 1, 2007.

AYUB, Gamel Said Eduardo et al. Recobrimento de comprimidos em leito de jorro bi-dimensional: análise do crescimento e transferência de calor gás-partícula. 1993.

BERTOLLINI, L.D.J.S **Desenvolvimento de fertilizante a case de ureia, reforçado com nanofibrila de celulose para controle da liberação de nitrogênio.** – Lavras: UFLA, 2017.

BINOTTI, F. D. S. Fontes, doses e parcelamento do nitrogênio em feijoeiro de inverno no sistema plantio direto. 2006.

BORSARI, Franco. Fertilizantes inteligentes. Agro DBO, p. 54-57, 2013.

CABEZAS, WAR Lara; KORNDORFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH3 na cultura de milho; II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. Revista Brasileira de Ciência do solo, v. 21, n. 3, p. 489-496, 1997.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. ISSN 2318-7913. **Acompanhamento da safra brasileira de café**, v. 4, n.4 – Quarto levantamento, Brasília, p. 1-88, Dez. 2017. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/18_01_08_09_06_29_cafe_d ezembro.pdf> Acesso em: 20 de Março de 2018.

COSTA, T. P. da. Avaliação da fluidodinâmica e do recobrimento de grânulos de ureia em leito de jorro para minimizar as perdas de nitrogênio. 2015.

CRAWFORD, N.M. **Nitrate: nutrient and signal for plant growth**. The Plant Cell, Rockville, v.7, p.859-868, 1995.

DA COSTA, Milene M. E. **Estudo da compatibilidade de Poli-Hidroxibutirato (PHB) para reconhecimento de grânulos de ureia**. 2012. Salvador. UFBA- universidade federal da Bahia. Disponivel em:

<Milene_Muniz_Eloy_da_Costa_Dissertacao_Mestrado_2012_Programa_de_Pos_gr aduacao_em_Engenharia_Industrial.pdf> Acesso em: 8 de outubro de 2017.

DE SALVI, Marina Bianchini. **Fungos basidiomicetos em biorremediação.** Curso de capacitação de Monitores e Educadores. Instituto de, 2011

DE ZORZI, B.; Nora, F. B. D.; WESTPHALEN, G. F.; da COSTA, T. P.; ROSA, G. S.; Formulação e Caracterização de Suspensão para Recobrimento de Ureia, p. 2022-2027. In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-041-31924-260870.

DONIDA, Marta Wilk et al. Recobrimento polimérico de ureia em leito de jorro bidimensional. 2000.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. et al. Lignin and ethylcellulose as polymers in controlled release formulations of urea. Journal of applied polymer science, v. 108, n. 6, p. 3796-3803, 2008.

FERREIRA, B. C. et al. **Revestimento De Sementes A Partir Do Processo De Acreção.** FAACZ- Faculdades Integradas de Aracruz, Aracruz- ES, Brasil 2010.

FIGUEREDO-SOBRINHO, F. A. A. **Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes.** Universidade Federal do Ceará (UFC), 2017.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. Tópicos especiais em secagem. São Carlos: UFSCAR, 1992. v. 1, p. 253-293.

GARCIA, André Luiz Alvarenga et al. **Efeito da ureia com inibidor de urease do crescimento de mudas de cafeeiro (Coffea arabica L.).** Coffee Science, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2011.

HENNECKA, J., ZAMBIAZI, L., MÜHL, F. R., FELDMANN, N. A., RHODEN, A. C., & Marciano BALBINOT, L. **Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia através da aplicação de ureia em solos agrícolas**, 2014

INCAPER. **Cafeicultura**. Disponível em: https://incaper.es.gov.br/cafeicultura acesso em: 18/11/2017.

KIEHL, Edmar José. Fertilizantes orgânicos. Agronômica Ceres, 1985. Pág 44 à 46

KLEINUBING, Sirlene Adriana et al. Liberação controlada da oxitetraciclina encapsulada em matriz de alginato/quitosana recoberta com Acril-EZE® MP em leito fluidizado. 2013.

LEANDRO, Francisco Mendoza Duartel Elisandra Pocojeskill; GRAUPEIV, Souza da Silvalll Fabio Adriano; BRITZKEIV, Darines. **Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia com aplicação de ureia em solo de várzea com diferentes níveis de umidade**. Ciência Rural, v. 37, n. 3, 2007.

LIRA, Rafaela Cavalcanti. Obtenção de Formulações de Biofertilizantes de Liberação Controlada Usando Ligninas de Bagaço de Palha de Cana-de-açúcar como Matriz. 2014 . Recife. Universidade Federal de Pernambuco.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Café no Brasil**. Janeiro 2017. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira> acesso em 19 de novembro de 2017.

MARSOLA, Tatiana; MIYAZAWA, Mário; PAVAN, Marcos A.; CHAVES, Julio C.D **Avaliação da perda por volatilização de amônia do solo da lavoura cafeeira.** Setembro 2000. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil.

MATHEUS, D. R.; OKINO, L. K. **Utilização de basidiomicetos em processos biotecnológicos. Zigomicetos, Basidiomicetos e Deuteromicetos-noções básicas de taxonomia e aplicações biotecnológicas.** São Paulo: Instituto de Botânica-Secretaria do Estado do Meio Ambiente, p. 107-131, 1998.

NICOLINI, K. P. (2010). Produção de fertilizantes de liberação lenta a partir da torta de mamona (Ricinus comunis) e de ureia intercalada em caulins.

OKUMURA, R. S., & de Cinque Mariano, D. (2012). **Aspectos agronômicos da ureia tratada com inibidor de urease Agronomic aspects of urease inhibitor-treated urea**. Ambiência, 8(2), 403-414.

ORLANDINI, Luana R. CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE ADESIVOS COM LIGNINA. Março de 2016. Rio de Janeiro. COPPE-UFRJ. Revista cultivar. Reação monitorada. Julho de 2012. ISSN 1516-358X.

RODRIGUES, José O.; MONTE, José A.; OLIOSI, Gleison; DIAS, Maristela A.; PARTELLI, Fábio L.; PIRES, Fábio R.; ESPINDULA, Marcelo C. Perdas por Volatilização de Diferentes Adubos Nitrogenados Aplicados no Cafeeiro Conilon. 2012. FERTIBIO.

ROSA, Gabriela Silveira da et al. Recobrimento de ureia em leito de jorro para minimizar as pedras de nitrogênio por volatilização. 2010.

SANTOS, Ricardo B. **Desenvolvimento de revestimentos poliméricos para liberação controlada de ureia**. 2015. São Carlos. USP- instituto de química de São Paulo.

YARA, **Aumentando a produtividade do café**. Disponível em http://www.yarabrasil.com.br/nutricao-plantas/culturas/cafe/produtividade/ acesso 16 de novembro de 2017 as 23:15.

ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C. A., JONGERIUS, A. L., et al. **The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals**, Chemical Reviews, v. 110, n. 6, pp. 3552–3599, 2010.