



GISLLENY LIMA RÊGO

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA NO DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE
FOSFATADO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

LAVRAS – MG

2018

GISLLENY LIMA RÊGO

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA NO DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE
FOSFATADO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

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

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

Dr. Fábio Akira Mori
Coorientador

LAVRAS – MG

2018

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

Rêgo, Gislleny Lima.

Utilização da lignina no desenvolvimento de fertilizante
fosfatado de liberação controlada / Gislleny Lima Rêgo. - 2018.
49 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Coorientador(a): Fábio Akira Mori.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal
de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Processamento e Utilização de Materiais
Lignocelulósicos e Derivados. 2. Novos Materiais Produzidos a
Partir da Biomassa Vegetal. 3. Uso da Lignina Kraft. I. Bianchi,
Maria Lucia. II. Mori, Fábio Akira. III. Título.

GISLLENY LIMA RÊGO

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA NO DESENVOLVIMENTO DE FERTILIZANTE
FOSFATADO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA**

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

APROVADO em 09 de novembro de 2018.

Dr. José Benedito Guimarães Junior	UFLA
Dra. Priscila Ferreira de Sales	IFMG

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS – MG
2018**

A Deus.
Ao meu marido Daniel.
Aos meus pais José Araújo e Isabel.
A meus irmãos Wernek e Gisllany.
Aos meus professores e amigos.
A minha família.
DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas bênçãos recebidas e pelo conforto nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Ao meu marido, Daniel, que jamais mediu esforço para estar ao meu lado sempre me apoiando; pelo amor, compreensão, por tornar meus dias mais felizes, pela ajuda nos experimentos e por sempre acreditar em mim e no meu potencial. Sem ele tudo seria muito mais difícil.

Aos meus Pais, Isabel e José Araújo, que sempre torceram pela felicidade dos filhos; pelo amor e proteção incondicional, por todo o empenho para me proporcionar melhores estudos, por serem um exemplo de fé, força e dedicação.

Aos meus irmãos Wernek e Gisllany, por toda amizade e companheirismo.

Aos meus amigos do laboratório de ciência e tecnologia da madeira – UFLA e da sala e estudos (Ana Clara, Rebeca, Waldir, Allyson, Rodrigo, Wendell, Lucas, Yony, Cilene, Bruno e Lisiane) pelo carinho e acolhimento. Por fazerem parte do meu dia a dia, compartilhando experiências.

A minha orientadora, professora Dra. Maria Lúcia Bianchi, pela paciência, pela grande oportunidade de crescimento e aprendizado que me proporcionou, pelo apoio e confiança em mim depositada.

Agradeço a todos os funcionários e professores da CTM pelo aprendizado e trocas de experiências.

Agradeço ao professor Douglas Guelfi, doutorando André Baldansi, Janaina Carvalho e Luana Bertolliini pela paciência e oportunidade de aprendizado.

Aos demais laboratórios e funcionários da UFLA onde realizei alguns testes deste trabalho.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de estudos que contribuiu na minha formação acadêmica.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que esta caminhada pudesse ser concluída.

RESUMO

O fósforo contido nos fertilizantes fosfatados como o MAP (monoamônio fosfato) desempenha importantes funções fisiológicas nas plantas. O desafio é que, muitas vezes o fósforo (P), adicionado ao solo na forma de fertilizante não fica disponível para a planta, ou seja, não é absorvido pela planta. Isso ocorre, principalmente, devido a processos de fixação do P no solo. Assim, a adoção da tecnologia de liberação controlada de fertilizante fosfatado é vantajosa para manter uma ótima concentração do nutriente ao longo de um maior período de tempo e, assim, evitar as perdas do nutriente para o meio. O uso de polímeros naturais em combinação com o fertilizante se torna uma boa opção, podendo melhorar a eficiência da adubação. Dentre os polímeros naturais mais abundantes, a lignina se destaca como um interessante material para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada, e disponibiliza uma nova alternativa de utilização deste subproduto natural e renovável. Diante disto, este estudo teve por objetivo obter fertilizante de liberação controlada a base de fósforo (MAP), revestidos com argila, quitosana e lignina kraft em diferentes concentrações. Além disso, avaliar as formulações obtidas quanto a sua capacidade de liberação de fósforo em água e analisar as características finais dos fertilizantes com e sem revestimentos. Para a confecção dos grânulos revestidos utilizou-se o método de imersão, para receber o recobrimento de lignina em diferentes concentrações. Os tratamentos foram submetidos ao teste de liberação controlada, em que as amostras (5 g de MAP) foram introduzidas em recipientes contendo 200 mL de água destilada a 30°C e armazenados em câmara de liberação com temperatura constante de 30°C. Foram retiradas alíquotas em 10, 20, 30, 60, 120 e 180 min. Também foram realizadas análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise elementar e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A adição de revestimento e o aumento da concentração de lignina utilizada promoveu a diminuição da quantidade de poros aparentes no fertilizante, preenchendo os espaços vazios existentes na superfície dos grânulos o que reduziu a porosidade dos mesmos. Posteriormente, no teste de liberação de fósforo em água os materiais com revestimento de lignina a 30% (MAP2, MAP3 e MAP4) apresentaram resultados superiores ao MAP com revestimento de lignina a 4% (MAP1) e sem revestimento (MAP0). Em todos os testes os tratamentos MAP2, MAP3 e MAP4 apresentaram resultados estatisticamente iguais. Com esses resultados concluímos que o recobrimento de lignina é eficiente na redução da taxa de liberação de P presente no MAP.

Palavras-chave: Biopolímero, MAP, revestimento, quitosana, argila.

ABSTRACT

Phosphorus contained in phosphate fertilizers such as MAP (monoammonium phosphate) plays important physiological roles in plants. The challenge is often that phosphorus (P), added to the soil in the form of fertilizer is not available to the plant, ie it is not absorbed by the plant. This is mainly due to soil P fixing processes. Thus, the adoption of the controlled release of phosphate fertilizer technology is advantageous in maintaining an optimal concentration of the nutrient over a longer period of time and thus avoiding nutrient losses to the medium. The use of natural polymers in combination with fertilizer becomes a good option and can improve the efficiency of fertilization. Among the most abundant natural polymers, lignin stands out as an interesting material for the development of controlled release fertilizers, and provides a new alternative of using this natural and renewable byproduct. Therefore, the objective of this study was to obtain phosphorus-based controlled release fertilizer (MAP), coated with clay, chitosan and kraft lignin at different concentrations. In addition, evaluate the formulations obtained for their ability to release phosphorus in water and analyze the final characteristics of fertilizers with and without coatings. For the preparation of the coated granules the immersion method was used to receive the lignin coating in different concentrations. The treatments were submitted to the controlled release test, in which the samples (5 g of MAP) were placed in containers containing 200 mL of distilled water at 30 °C and stored in a clearing chamber with a constant temperature of 30 °C. Aliquots were withdrawn at 10, 20, 30, 60, 120 and 180 min. Thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM) were also performed. The addition of the coating and the increase in the lignin concentration used reduced the amount of apparent pores in the fertilizer by filling the voids in the surface of the granules which reduced the porosity of the granules. Subsequently, in the test for the release of phosphorus in water, the materials with 30% lignin coating (MAP2, MAP3 and MAP4) presented higher results than MAP with lignin coating at 4% (MAP1) and without coating (MAP0). In all tests the treatments MAP2, MAP3 and MAP4 presented statistically equal results. With these results we conclude that lignin coating is efficient in reducing the release rate of P present in MAP.

Key words: Biopolymer, MAP, coating, chitosan, clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Lignina associada a celulose e hemiceluloses, e estruturas fenilpropanóides na lignina. _____	12
Figura 2 – Fotomicrografias de grânulo de ureia revestido. _____	14
Figura 3 – Estrutura química da quitosana. _____	15
Figura 4 – Estrutura de duas lamelas de montmorilonita. _____	16
Figura 5 - Preparo das suspensões de lignina kraft. _____	19
Figura 6 – Imersão dos grânulos de fertilizante em solução de revestimento. _____	20
Figura 7 – Grânulos de fertilizante revestidos e secos. _____	20
Figura 8 – Imagens da seção transversal e da superfície dos grânulos. _____	26
Figura 9 – Espectros FTIR das ligninas kraft, 4% e 30%. _____	28
Figura 10 - Espectro FTIR da argila montmorilonita (MMT). _____	29
Figura 11 - Espectro FTIR da quitosana (QUI). _____	30
Figura 12 - Espectro FTIR de MAP sem e com revestimentos. _____	31
Figura 13 – Termogravimetria dos fertilizantes. _____	31
Figura 14 – Porcentagem de P liberado em função do tempo (minutos). _____	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos revestimentos de fertilizante fosfatado. _____	18
Tabela 2 – Análise elementar dos materiais e dos fertilizantes. _____	25
Tabela 3 – Quantificação de % P total nas amostras. _____	32
Tabela 4 – Equações e R^2 para a liberação de P acumulado. _____	33
Tabela 5 – Teste de médias para a liberação de P em casa período de tempo avaliado. _____	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVO	7
2.1 Objetivos específicos	7
3. REFERENCIAL TEÓRICO	7
3.1 Fertilidade do solo	7
3.2 Fertilizante de liberação controlada	8
3.3 Fósforo	10
3.4 Lignina	11
3.5 Quitosana	14
3.6 Argila	15
4. MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 Materiais utilizados	17
4.1.1 Lignina Kraft	17
4.1.2 Quitosana	17
4.2 Procedimentos de preparação dos revestimentos	17
4.3 Caracterização	20
4.3.1 Lignina kraft	20
4.3.2 Análise elementar dos materiais	21
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos grânulos	22
4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais e dos grânulos	22
4.3.5 Análise termogravimétrica dos fertilizantes fosfatados	22
4.4 Ensaio de liberação de fósforo	22
4.5 Delineamento experimental	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Lignina kraft	23
5.2 Análise elementar	24
5.3 Análise de Microscopia eletrônica de varredura	25
5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
5.4.1 FTIR da lignina	27
5.4.2 FTIR da argila	28
5.4.3 FTIR da quitosana	29
5.4.4 FTIR dos grânulos de MAP sem e com revestimentos	30
5.5 Análise termogravimétrica dos fertilizantes fosfatados	31
5.6 Ensaio de liberação de fósforo	32
6. CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

A necessidade nutricional das plantas deve ser considerada quando o objetivo é aumentar a produtividade das culturas, o que torna a utilização de fertilizantes, um fator importante que pode limitar a produção agrícola. Por isso, é fundamental o desenvolvimento de produtos e o estudo de métodos e processos com o objetivo de melhorar a fertilidade do solo por meio do fornecimento de nutrientes, de acordo com as necessidades fisiológicas das culturas. Segundo WU e LIU (2008), dentre os fertilizantes tradicionais, a maior parte do fósforo (P) aplicado é perdido para o ambiente sem ser absorvido pelas plantas. Tal perda é provocada pela fixação do fósforo no solo.

O fósforo é um macronutriente que participa como componente estrutural de macromoléculas e ainda exerce função de armazenamento e utilização de energia, participa do crescimento das raízes, maturação dos frutos, formação de grânulo, frutos, fibras e vigor da planta (MALAVOLTA, 1979; FERNANDES, 2015).

A quantidade elevada de fertilizante fosfatado aplicado ao substrato dos cultivos para torná-los produtivos, englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção, além de ocasionar perdas por adsorção, escoamento superficial, e fixação em solos de baixa fertilidade natural (MARTINS, et al. 2008 e MANGRICH et al., 1998, 2001). Por esta razão, as formulações de liberação controlada são vantajosas para manutenção de uma ótima concentração de nutrientes ao longo de um período de tempo, exigindo menor frequência de aplicação, diminuindo gastos com mão-de-obra, evitando a compactação do solo e injúrias às sementes e raízes decorrentes de dosagens excessivas, além de diminuir a contaminação dos mananciais de água, minimizando os riscos de poluição ambiental (LIU, 2013; SHAVIV, 2001).

Nesse contexto, alternativas que minimizem os efeitos negativos e aumentem o desempenho de fertilizantes fosfatados são de grande importância para a agricultura, tendo em vista o crescimento do comércio nacional e internacional de alimentos e os requisitos para o aumento de produção vinculado à qualidade exigida pelo mercado. Diante disso, buscam-se novas estratégias tecnológicas para o desenvolvimento de fertilizantes de fosfato que atendam às necessidades nutricionais das culturas, agregando valor à produção, reduzindo custo de mão de obra e perdas de nutrientes, seja por transformações químicas ou por ação das intempéries.

Dentre as diferentes técnicas citadas por Gissi Jr. (2006) e Rosa (2010), todas consistem no revestimento do fertilizante para promover liberação gradativa do nutriente,

prolongando o período de disponibilidade para as plantas e, conseqüentemente, resultando em produtos de alta eficiência. Assim, o uso de polímeros se torna uma opção para o revestimento dos grânulos de fertilizantes, pois permite a liberação de nutrientes em uma taxa controlada devido a sua porosidade e permeabilidade, retendo macros e micronutrientes no interior de seus arranjos.

Dentre os vários polímeros que são estudados, a lignina, presente na biomassa vegetal possui características adequadas para formulações de fertilizantes de liberação controlada. Ela está disponível em quantidades abundantes, pois é gerada como coproduto nos processos de produção de pasta de celulose, o que a torna uma matéria-prima economicamente atraente (SIPPONEN, 2016). A lignina é hidrofóbica e possui a propriedade de formar películas em superfícies, dependendo das condições de uso (MULDER et al., 2011), tornando-se um interessante material para o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada. O uso da lignina kraft (polímero natural, renovável e abundante) como revestimento de fertilizantes é uma alternativa de utilização dessa biomassa, que muitas vezes é utilizada nas indústrias para a geração de energia.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo utilizar a lignina kraft e aditivos como revestimento de fertilizante fosfatado (MAP) para liberação controlada.

2.1 Objetivos específicos

Especificamente, os objetivos foram os seguintes:

- a- Desenvolver dispersão de lignina kraft para revestir os grânulos de MAP;
- b- Caracterizar fisicamente e quimicamente os materiais precursores e MAP revestidos;
- c- Avaliar o potencial da lignina, lignina/quitosana e lignina/argila em controlar a taxa de liberação de fósforo em água.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fertilidade do solo

No Brasil, a maioria dos solos agrícolas são pertencentes as classes Latossolos e Argissolos, que ocupam aproximadamente 58% de área territorial do país, sendo caracterizados como solos intemperizados, ácidos, de baixa a média fertilidade natural e, em vários sítios, saturados por alumínio (EMBRAPA, 2015).

Devido a estas características, o fósforo (P) dos fertilizantes quando aplicados reagem fortemente no solo, resultando na formação de compostos de baixa solubilidade ligados a diferentes combinações com ferro, alumínio e cálcio, ou adsorvidos quimicamente, sendo convertido em formas que as plantas não absorvem, fenômeno este chamado de “Fixação do Fósforo” (BECK; SANCHES, 1994).

O uso de fonte fosfatada solúvel é uma prática usual para a disponibilidade de P em plantios comerciais de eucaliptos no Brasil. Dentre os fertilizantes minerais mais utilizados para o fornecimento de P encontram-se o monoamônio fosfato (MAP), superfosfato simples e superfosfato triplo, com P_2O_5 solúvel em ácido cítrico 2% (HCl2%) de aproximadamente 46 a 52%, 16 a 18% e 41% respectivamente (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Contudo, a indústria vem desenvolvendo fertilizantes fosfatados de maior eficiência para melhorar e garantir o suprimento do P para a planta. Fertilizantes de liberação controlada de nutriente encontram-se em fase de teste em plantações de eucalipto. Para alguns produtos, resultados preliminares de pesquisa apontam um cenário promissor (BAZANI et al., 2014).

3.2 Fertilizante de liberação controlada

Os fertilizantes de liberação controlada (CRF, do inglês *controlled release fertilizer*) são fertilizantes cuja liberação de nutrientes ocorre gradativamente, em que os fatores que dominam a quantidade e o tempo de liberação do nutriente são conhecidos e podem ser controlados. Porém, podem ser afetados pelas condições de armazenamento, transporte e aplicação no campo ou por condições do solo, como teor de umidade e atividade biológica (SHAVIV, 2001).

Em alguns países como, China, Japão, União Europeia e nos EUA existe normatização específica para a produção e comércio de fertilizantes de liberação controlada (TRENKEL, 2010). No Brasil, essa tecnologia é tratada como utilização de aditivo para conferir ao fertilizante uma característica diferenciada, e são fiscalizados somente quanto ao aspecto de garantias químicas e físicas e não existe uma metodologia oficial para aferir o prazo e percentual de liberação declarado (GOLDEN et al., 2011).

As principais vantagens desses fertilizantes são: fornecimento gradual de nutrientes para as culturas; menor frequência de aplicações em solos; redução de perdas de nutrientes; maior praticidade no manuseio e armazenamento dos fertilizantes; e contribuição à redução da poluição ambiental, por meio da diminuição da emissão de gases e da contaminação de águas subterrâneas e superficiais (SHAVIV, 2001).

Shaviv (2005) propôs que os fertilizantes de liberação controlada consistem em formar uma barreira física que controla a liberação. Podendo se encontrar na forma de pastilhas ou grânulos revestidos por polímeros hidrofóbicos ou dispersos em matrizes que restringem a dissolução do fertilizante.

O foco deste estudo são os fertilizantes de liberação controlada revestidos com polímero biodegradável, encontrados na literatura como PC-CRF (*polymer coated – controlled release fertilizer*). Que está associado ao baixo custo à biodegradabilidade, para que ocorra a decomposição pela ação de microrganismos presentes no solo; compatibilidade com o agente ativo e com o meio em que foi depositado, para formar a adesão entre nutriente/revestimento, proporcionando um recobrimento regular; e insolúvel em água, para que o revestimento seja uma barreira física eficiente (HUNNEKENS, 2016; TRENKEL, 1997).

A aplicação do revestimento permite a liberação contínua e gradual dos nutrientes segundo as necessidades da planta, seguindo uma curva exponencial, que pode variar de acordo com a especificação de cada produto e da interação do grânulo (cápsula) com a umidade e temperatura do solo (ROGLIN, 2016) e pelo tipo de material de revestimento. Esses materiais podem ser semipermeáveis e conter substâncias orgânicas, inorgânicas ou resinas sintéticas de baixa solubilidade em água (TRENKEL, 2010).

Gissi Jr. (2006) afirma que certos polímeros de revestimento possuem boa capacidade de retenção de macro e micronutrientes, liberando-os gradualmente no solo. De acordo com Shaviv (2005), Trenkel (2010) e Majeed et al. (2015), os fertilizantes de liberação controlada revestidos com polímeros se dividem em: fertilizantes revestidos com polímeros inorgânicos, fertilizantes revestidos com polímeros orgânicos, fertilizantes revestidos com polímeros inorgânicos e orgânicos e fertilizantes revestidos com polímeros biodegradáveis. Os estudos mais recentes apontam para o uso de polímeros oriundos de recursos naturais renováveis para a fabricação de revestimentos biodegradáveis. Em destaque estão materiais como a lignina, o amido, a quitina, a celulose e outros polissacarídeos (MAJEED et al., 2015).

Os fertilizantes convencionais solúveis disponibilizam rapidamente os nutrientes no solo. O revestimento com polímeros tem o objetivo de proteger o grânulo por meio do controle de entrada de água e, portanto, diminuir a taxa de dissolução e difusão dos nutrientes para o meio (TRENKEL, 1997). Dessa forma, a utilização de biopolímeros surge como uma alternativa, a qual, devido a sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão (BRITO et al., 2011).

Borsari (2013) destaca que um dos principais métodos para recobrir (encapsular) um fertilizante solúvel em água é utilizar como revestimento um material insolúvel em água, semipermeável ou impermeável com microporos, atuando no controle de entrada e saída da água no fertilizante, controlando, assim, a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula, ajustando a liberação desses de acordo com as necessidades das plantas.

Os métodos convencionais de revestimento requerem o uso de solventes para produzir soluções ou suspensões poliméricas. Sendo que a escolha do método mais adequado para a aplicação do revestimento depende de vários fatores como: tamanho da partícula que deseja encapsular, propriedades físicas e químicas do núcleo e do revestimento, mecanismos desejados de liberação, aplicação do produto e custo (RÉ, 1998).

O revestimento de partículas pode ser obtido por meio de diferentes técnicas, como imersão, pulverização, polvilhamento e reação. O método de revestimento por imersão foi escolhido neste trabalho, devido aos testes preliminares utilizando a pulverização ter sido insatisfatório para formação de revestimento. A imersão é um método simples, acessível e não utiliza de altas temperaturas, pois consiste em mergulhar as partículas nas soluções poliméricas que, posteriormente, são secas inicialmente em temperatura ambiente e, posteriormente com certo aquecimento para evaporação do solvente (GE, et al., 2002; GUO, et al., 2005).

Vários materiais vêm sendo testados como componentes na formulação dos fertilizantes de liberação controlada. No presente trabalho foram utilizados além da lignina kraft, a quitosana, e a argila montmorilonita (Bentonita) como revestimento e o MAP como fertilizante.

3.3 Fósforo

O fósforo (P) é um macronutriente essencial ao crescimento de plantas. A deficiência deste elemento é o um dos maiores limitantes do crescimento de plantas e da produção de cultivos ao redor do mundo (SANCHES; SALINAS, 1981).

Como o fósforo tem reservas mundiais finitas, estudos que envolvam fontes desse nutriente que sejam mais eficientes torna-se fundamental para a sustentabilidade ambiental. Assim, fertilizantes que possam disponibilizar o P mais lentamente iriam minimizar os processos de fixação e favorecer sua absorção pela planta. Conseqüentemente haveria maior eficiência de utilização do nutriente pelas culturas (NOVAIS & SMYTH, 1999). Uma das maneiras de melhorar a eficiência desses fertilizantes é fazer o encapsulamento com polímeros de liberação gradual.

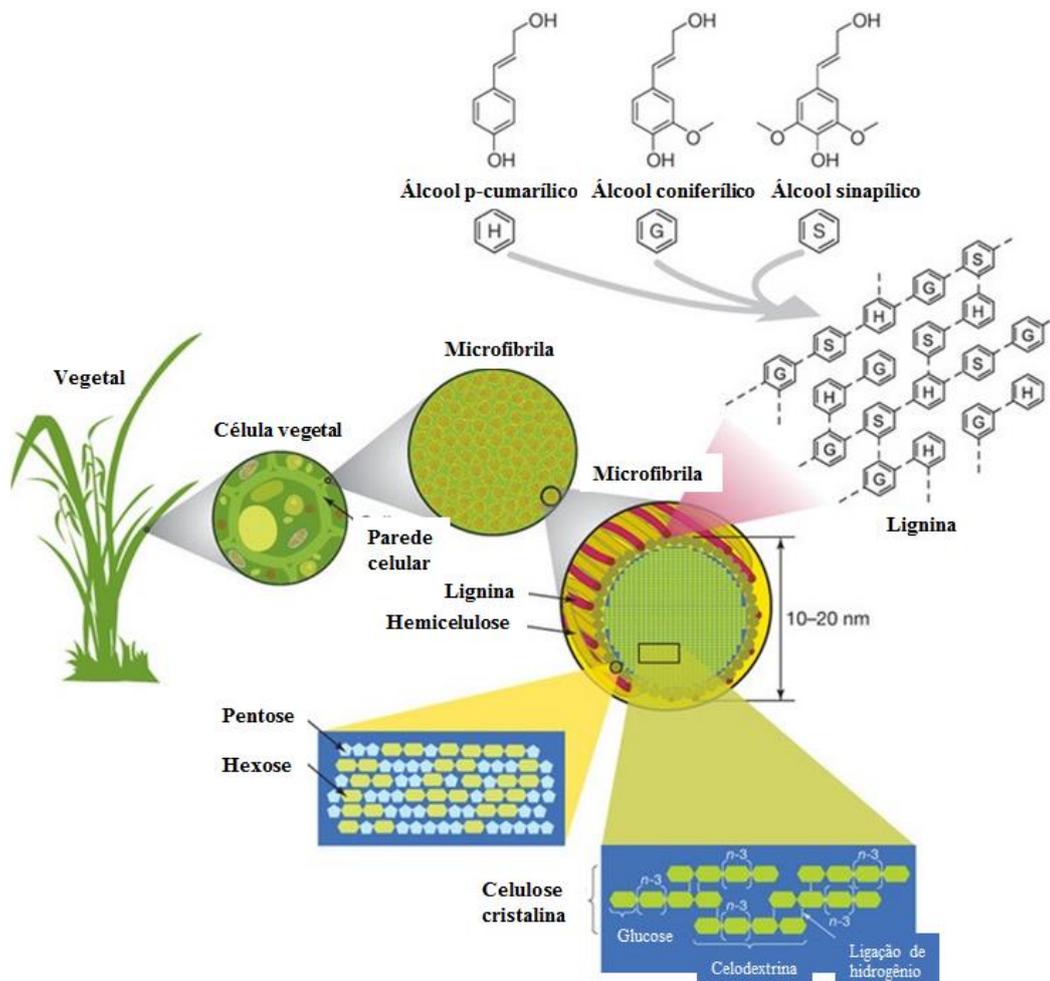
O monoamônio fosfato (MAP) é um dos fertilizantes com fonte de P mais utilizado no Brasil, rico em nitrogênio e fósforo, com 48% a 55% de P_2O_5 e 9% a 12% de N. O MAP é obtido pela reação entre o ácido fosfórico e a amônia anidra, e possui fórmula $NH_4H_2PO_4$. É fabricado em duas formas: em pó e granulado. Apresenta como vantagens o alto conteúdo de nutrientes, alta solubilidade em água e maior conteúdo de P_2O_5 , além de ser compatível com todos os outros componentes normalmente utilizados nos fertilizantes mistos (GILBERT, 2008; SOUSA et al., 2010).

3.4 Lignina

A utilização da lignina como matéria prima vem sendo o foco dos pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis. A lignina é gerada em grande quantidade como coproduto em processos de obtenção de pasta celulósica e etanol de segunda geração e geralmente é queimada para geração de energia. Estudos que viabilizem o uso da lignina na produção de materiais de maior valor agregado são de extrema importância. (NORGREN; ENDLUND, 2014).

A lignina encontra-se na parede celular das plantas e é formada por estruturas fenólicas unidas por diferentes tipos de ligações. Assim, ela é uma estrutura complexa e não possui unidades de repetição como um polímero comum, mas sim um emaranhado de ligações cruzadas entre diferentes grupos alifáticos e anéis aromáticos sendo mais bem definida como uma macromolécula, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Lignina associada a celulose e hemiceluloses, e estruturas fenilpropanóides na lignina.



Fonte: RUBIN (2008).

Tais unidades fenólicas fornecem à lignina características hidrofóbicas e apolares. Por possuir estas características, espera-se que a lignina melhore a adesão entre os componentes do revestimento, tendo boa interação com os materiais utilizados (ACHA et al, 2009; GADIOLI et al, 2014; GRAUPNER et al, 2014).

A lignina é um material amorfo e heterogêneo e possui diferentes grupos funcionais como metoxilas, carbonilas, carboxilas, hidroxilas, etc. A estrutura da lignina varia consideravelmente entre as espécies de plantas, devido às diferentes proporções dos monômeros de lignina, assim chamados monolignóis (DUVAL e LAWOKO, 2014). Eles são unidades de fenilpropanóides denominadas C_6C_3 , ou unidades C_9 , repetidas de forma irregular, diferindo-se a partir do grau de substituição por grupos metoxi no anel aromático, que influencia em seu grau de ramificação e sua reatividade química. Os três tipos de

estruturas fenilpropanóides na lignina (Figura 1) são: guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), respectivamente (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013; XU et al., 2011).

Alguns estudos foram realizados utilizando a lignina como revestimento de fertilizantes. A escolha desse componente para aplicações comerciais baseia-se, principalmente, em sua biodegradabilidade, pois origina-se de fontes renováveis e apresenta baixo custo associado à alta performance (DUFRESNE, DUPEYRE e PAILLET, 2003; LEMES, 2005). Por se tratar de um polímero biodegradável, a lignina pode ser utilizada como proposta de obtenção de fertilizantes de liberação prolongada, e desta forma reduzir consideravelmente as perdas dos nutrientes (MULDER et al., 2011).

A lignina kraft é um resíduo muito abundante no Brasil, obtida pela precipitação do licor negro, gerado durante a produção de pasta celulósica pelo processo kraft, que é o processo químico mais utilizado no País. As propriedades da lignina kraft são específicas do processo de extração e irão afetar positiva ou negativamente as propriedades dos compósitos produzidos a partir desse material (BERGHEL et al., 2013). No Brasil, empresa no setor de papel e celulose tem capacidade de produção de 20 mil ton/ano de lignina kraft, porém esta vêm sendo usada principalmente como fonte energética (SUZANO, 2016).

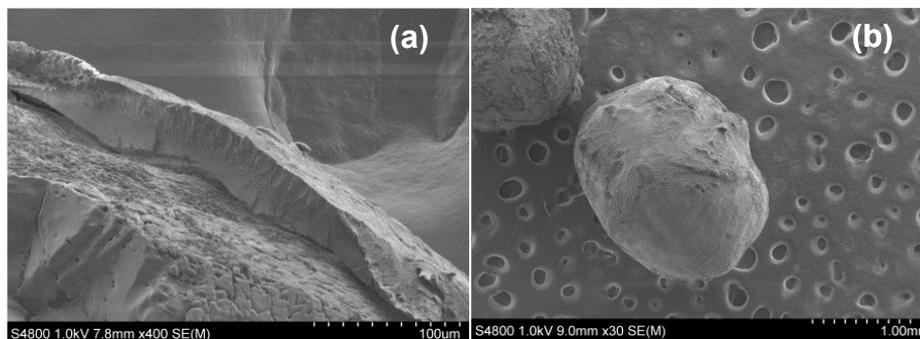
O uso da lignina como matéria prima na produção de novos materiais tem sido testado em diversos campos, sendo utilizada diretamente como extraída ou fazendo-se modificações em alguns de seus grupos funcionais (CATETO et al., 2009). Sendo utilizada e estudada em vários produtos: produção de resina fenólica, estabilizante para borracha, alimentação animal, uso como dispersantes, asfalto, uso em biocompósito, sequestrante de metais, aditivos e formação de blendas poliméricas, surfactante, espessante, produtos cerâmicos, aplicação em química fina, pesticidas, aditivos em concreto e cimento, dentre outros (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011). Possui também aplicabilidades na fabricação de filmes, poliuretanos, macro monômeros de poliésteres, fibras de carbono, fertilizantes, entre outros (HU, 2002; NORGREN; EDLUND, 2014).

Segundo Zweig (1983), a lignina é um dos polímeros que apresentam as propriedades mais adequadas para fabricação de revestimento em fertilizantes de liberação controlada. Wilkins (1990) afirma que, além de ser um material de baixo custo, devido à sua disponibilidade como coproduto da indústria papelreira e agrícola, a lignina pode proteger o ingrediente ativo contra reações de oxidação e fotodegradação. Adicionalmente, sua degradação biológica é bastante lenta e não leva à formação de subprodutos tóxicos.

Na literatura encontra-se reportada a utilização de lignina precipitada com ácido sulfúrico e lignina precipitada com acetato de cálcio para resistência à água em sistemas de liberação controlada de fertilizantes nitrogenados. Sipponen et al. (2016) utilizaram como método de revestimento o processo de reação, com a impregnação da lignina nos grânulos em reator e posterior secagem do material.

Li et al. (2017) pesquisaram a funcionalização da lignina kraft de madeira de conífera para o revestimento de ureia como fertilizante nitrogenado altamente eficiente, utilizando o método de imersão dos grânulos em solução de lignina como processo de recobrimento conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Fotomicrografias de grânulo de ureia revestido.



Legenda: (a) camada de revestimento lignina sobre o núcleo de ureia (b) perspectiva de um pelete revestido.

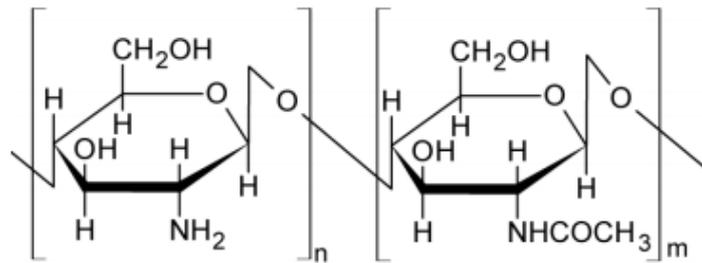
Fonte: LI et al. (2017).

Mulder et al. (2011) estudaram o uso da lignina como revestimento de liberação controlada, utilizando a lignina comercial da marca suíça Bioplast (livre de enxofre) para revestir grânulos de ureia, por meio do processo de solução de lignina pulverizada nos grânulos utilizando tambor rotativo.

3.5 Quitosana

A quitosana também sido explorada como um material de revestimento na preparação de materiais de liberação controlada (WU & LIU, 2008). É um copolímero de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose de composição variável em função do grau médio de acetilação (CISSÉ, et al., 2012). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 3. Este biopolímero é o segundo mais abundante no mundo, e é obtido pela desacetilação parcial da quitina, que é um polissacarídeo encontrado abundantemente na natureza e principal componente da casca de camarão, caranguejo e insetos (DIAS et al., 2008).

Figura 3 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: VAARUM & SMIDSROD (2005).

Em relação a sua estrutura química, a quitosana apresenta grupos amina (NH_2) e hidroxila (OH^-) que são capazes de interagir com diferentes moléculas ou íons. Possui solubilidade em alguns ácidos diluídos, como ácido acético, e é insolúvel em soluções aquosas neutras e básicas, tal característica é promovida pela protonação do grupo amina (NH_3^+) (VAARUM & SMIDSROD, 2005).

Estas características químicas da quitosana lhe atribui propriedades interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. Aliadas à capacidade de formar fibras, filmes, géis e microsferas é uma alternativa bastante interessante no uso como agente encapsulante para liberação controlada, além de diversas outras aplicações (AZEVEDO et al., 2007).

3.6 Argila

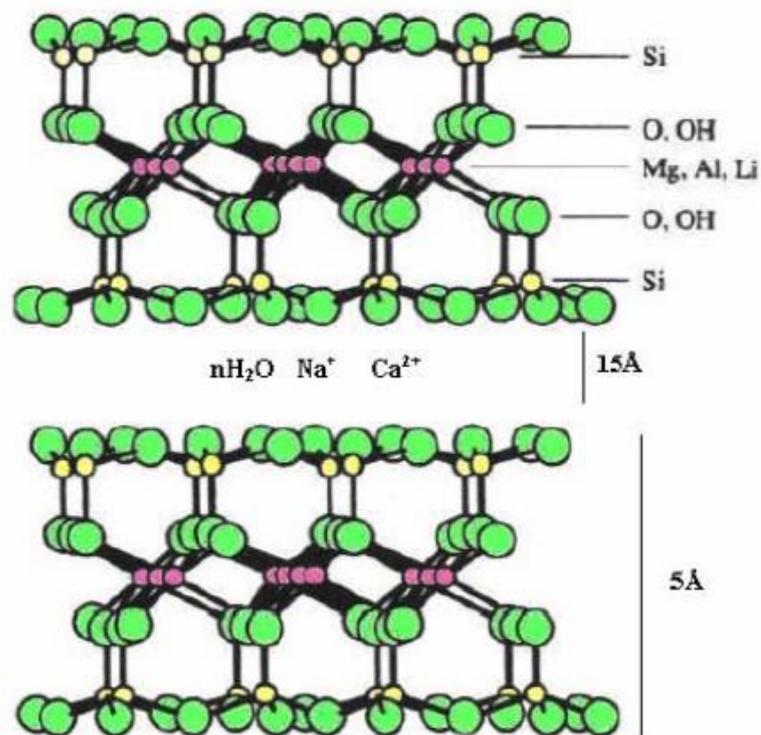
Segundo Souza (1989), argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina contendo partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm (micrometros) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por frações cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Podem conter ainda, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos.

O argilomineral mais abundantemente encontrado dentre as esmectitas é a montmorilonita (MMT), cuja fórmula química geral é $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, possui partículas com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas empilhadas. (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2007).

As placas da montmorilonita (FIGURA 4) tem perfil irregular, são muito finas, com tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre elas existem

lacunas denominadas de galerias ou camadas interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas camadas interlamelares e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA, MORALES E DÍAZ, 2007).

Figura 4 – Estrutura de duas lamelas de montmorilonita.



Fonte: ARSHAK et al. (2004).

Devido a todas essas características, a MMT é muito utilizada na preparação de nanocompósitos, principalmente devido à disponibilidade natural, ao baixo custo, às pequenas dimensões das lamelas e ao fato de poderem ser dispersas em camadas individuais (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008), sendo comumente utilizada na produção de cerâmicas, aglomerantes, argamassas, amaciante em sabão, catalizadores, adsorvente de água, agente suspensor de fertilizantes, dentre outras aplicações.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Os materiais usados para formulação do revestimento nos grânulos de fertilizante monoamônico fosfato convencional $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. (MAP) foram: lignina kraft, quitosana e argila montmorilonita. Previamente ao processo de revestimento, os grânulos do fertilizante foram passados por uma peneira com abertura de 2,75 mm. Esse procedimento foi necessário para se ter um material mais uniforme.

4.1.1 Lignina Kraft

A lignina em pó utilizada é proveniente da precipitação do licor negro do processo de polpação kraft da empresa Suzano S/A, produtora de polpa celulósica a partir de madeira de *Eucalyptus* sp.

Para padronizar o tamanho das partículas da lignina em pó, esta foi peneirada em peneira granulométrica de 60 mesh (0,25 mm de abertura). Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

A lignina foi utilizada como revestimento externo dos grânulos de fertilizante, tendo como função criar uma barreira a água devido ao caráter hidrofóbico da lignina.

4.1.2 Quitosana

Utilizou-se quitosana, fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S/A, e esta foi usada como solução de quitosana 2%.

4.1.3 Argila

Utilizou-se argila montmorilonita (Bentonita) comercial, que não foi submetida a nenhum tratamento químico ou mecânico prévio.

4.2 Procedimentos de preparação dos revestimentos

Foram realizados pré-testes com diferentes proporções de matérias constituintes do revestimento para identificar a formulação mais eficiente na liberação controlada do P. A partir da melhor formulação foram feitos 5 tratamentos, conforme Tabela 1. Esse experimento teve como variável a razão entre a quantidade de lignina, argila e quitosana dissolvida no preparo dos revestimentos utilizados.

Tabela 1 – Composição dos revestimentos de fertilizante fosfatado.

Tratamento	Lignina	Montmorilonita	Quitosana	Etileno Glicol
	(%)	(%)	(%)	(%)
MAP0	0	0	0	0
MAP1	4	0	0	96
MAP2	30	0	0	70
MAP3	30	2,5	0	67,5
MAP4	30	0	2,5	67,5

Legenda: O valor de porcentagem representa a massa.

As formulações dos revestimentos foram constituídas de cinco etapas: 1) preparo das suspensões de lignina a 4% e 30%, 2) preparo da solução de quitosana 2%, 3) mistura dos materiais, 4) aplicação do revestimento, 5) secagem.

Etapa 1 – Para a formulação do recobrimento, foram testados preliminarmente vários tipos de solventes (glicerol, etanol e etileno glicol) em diferentes concentrações para se encontrar a melhor solubilização da lignina kraft. Atestou-se que a melhor solubilização foi utilizando o etileno glicol, com o preparo de suspensões de lignina kraft seguindo os métodos desenvolvidos por Yang, Kenny e Puglia (2015) com algumas alterações (FIGURA 5).

Foram preparadas soluções separadamente com 4% e 30% em massa de lignina em etileno glicol, essa mistura foi agitada durante 2 horas à temperatura ambiente, depois foi adicionado ácido clorídrico (10 mL, 0,25 mol L⁻¹) em 200 mL da solução de lignina a uma taxa de 2 gotas/min. A agitação foi mantida por mais 2 horas após a adição do ácido. Posteriormente a suspensão foi mantida em repouso por 2 h, e depois filtrada em papel de filtro de 55 mm de diâmetro, com poro de 0,20 µm, para remover as impurezas insolúveis da lignina.

A porcentagem de 30% de lignina foi determinada por meio de testes preliminares de solubilidade da lignina em etileno glicol, considerou-se que nesta porcentagem atingiu-se a máxima homogeneização da lignina, visto que ao adicionar mais que 30% a solução não permaneceu homogênea, ocorrendo precipitação de lignina.

Figura 5 - Preparo das suspensões de lignina kraft.



Legenda: a) materiais utilizados para a obtenção da suspensão de lignina; b) mistura dos materiais em agitador mecânico; c) momento de repouso da solução; d) filtração a vácuo.

Etapa 2 – O preparo da solução de quitosana (QUI) seguiu a metodologia de Dias et al. (2014). 2,0 g de QUI foram dissolvidos em 100 mL de solução de ácido acético 0,5 % (v/v). A mistura de QUI e ácido acético foi mantida em repouso por 2 h para a hidratação do polissacarídeo. Após, esta solução foi submetida a agitação magnética (1000 rpm) durante 6 h em temperatura ambiente (25°C). Posteriormente, a solução foi filtrada a vácuo para a remoção de impurezas não insolúveis.

Etapa 3 – Os seguintes revestimentos foram preparados: solução de lignina a 4% (MAP1), solução de lignina a 30% (MAP2), mistura de solução de lignina a 30% com quitosana a 2% (MAP4) e mistura de solução de lignina a 30% com argila (MAP3). Cada mistura foi homogeneizada separadamente com agitação magnética (2000 rpm) durante 2 h em temperatura ambiente (25°C).

Etapa 4 – A aplicação dos revestimentos foi realizada pelo método de imersão dos grânulos nas soluções poliméricas com o auxílio de peneiras. 40 mL de cada solução foi disposta em placas de Petri e os grânulos foram colocados nas peneiras para facilitar a imersão (FIGURA

6). Para se obter uma camada de revestimento mais espessa foram realizadas 6 imersões para cada tratamento.

Figura 6 – Imersão dos grânulos de fertilizante em solução de revestimento.



Etapa 5 – Após cada imersão, os grânulos de fertilizantes revestidos foram secos em estufa de circulação de ar a 50°C por 24 h e, posteriormente, retornados para imersão. Esse procedimento foi repetido 6 vezes (FIGURA 7), totalizando 6 imersões.

Figura 7 – Grânulos de fertilizante revestidos e secos.



4.3 Caracterização

4.3.1 Lignina kraft

Foram realizadas algumas análises da lignina kraft utilizada nesse trabalho.

A análise quantitativa dos monômeros siringil (S) e guaiacil (G) presentes na lignina foi realizada por meio da oxidação com nitrobenzeno, seguida da análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC, da sigla em inglês), de acordo com metodologia

descrita por Lin e Dence (1992), com modificações. Para isso, foram utilizados 50 mg de lignina kraft em pó com granulometria de 60 mesh.

A cromatografia foi realizada em aparelho Shimadzu CBM-20A, equipado com detector UV-SPD-20A, operando em comprimento de onda de 280 nm. Foi utilizada coluna LC-18, temperatura do forno de 40 °C e volume de injeção das amostras de 10 µL. A fase móvel utilizada foi acetonitrila/água (1:6 v/v) com fluxo de 1,0 mL/min, ajustando do pH em 2,6 com ácido trifluoracético 5%. Para obtenção das curvas de calibração foram utilizadas soluções padrões de vanilina nas concentrações 0,10; 0,15; 0,21; 0,30; 0,50; 0,75 e 1,50 mmol/L para os derivados das unidades de guaiacil e soluções padrão de siringaldeído nas concentrações de 0,22; 0,33; 0,47; 0,66; 1,10; 1,65 e 3,30 mmol/L para os derivados das unidades de siringil. As soluções foram preparadas em mistura de acetonitrila/água (1:1 v/v).

A determinação do teor de lignina insolúvel, em meio ácido, foi realizada de acordo com o método Klason, descrito por Gomide e Demuner (1986). O teor de lignina solúvel foi determinado empregando o filtrado da hidrólise ácida obtido no método Klason, o qual foi analisado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível nos comprimentos de onda de 280nm e 215nm (GOLDSCHIMID, 1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel. Em seguida, determinou-se o teor de cinzas segundo a norma Tappi T211 om-97 (1998).

O pH da lignina foi determinado misturando-se 15 gramas de lignina em 150 mL de água fervente. Após arrefecimento a mistura foi levada ao banho-maria a 25°C por 30 min. Em seguida as amostras foram filtradas, obtendo-se os extratos, dos quais foi retirada uma alíquota de 50 mL para realizar a leitura do pH utilizando um pHmetro, em temperatura ambiente (25°C). (BIANCHE, 2014).

4.3.2 Análise elementar dos materiais

Foi realizada a análise elementar da lignina kraft e do fertilizante fosfatado para determinar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio presentes nos materiais. Foi utilizado um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube no Laboratório Multiusuário de Biomateriais (LBM) da Universidade Federal de Lavras. Os gases de arraste e ignição utilizados pelo equipamento são: hélio e o oxigênio, respectivamente. O fertilizante fosfatado em grânulos foi moído em almofariz, e o pó resultante do processo foi peneirado, a lignina em pó também foi peneirada. Utilizaram-se as frações que ficaram retidas entre as peneiras de 200 e 270 mesh. Foram utilizadas cápsulas de estanho para embalar aproximadamente 2 mg de cada amostra previamente seca em estufa a

100 °C. Cada capsula foi completamente incinerada a 1200 °C.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos grânulos

Para verificar as mudanças provocadas na morfologia dos grânulos revestidos, esses foram observados em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP a uma voltagem de operação de 20kV. Os testes foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) da UFLA, localizado no Departamento de Fitopatologia.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais e dos grânulos

A lignina kraft, a argila, a quitosana, e os fertilizantes foram analisadas na forma de pastilhas de KBr, visando obter resultados qualitativos da organização molecular presente. As soluções de 4% e 30% de lignina foram analisadas por ATR. Utilizou-se um espectrofotômetro IRAffinity-1 da Shimadzu, com varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 32 sobreposições e resolução de 4 cm^{-1} na CAPQ (Central de Análise e Prospecção Química) no Departamento de Química da UFLA.

As amostras dos diferentes tratamentos foram homogeneizadas com KBr, transformadas em pastilhas e posteriormente analisadas, para identificar os principais grupos e funções químicas presentes nos fertilizantes monoamônio fosfato sem e com revestimento.

4.3.5 Análise termogravimétrica dos fertilizantes fosfatados

Esta análise foi utilizada para determinar o perfil de degradação dos materiais em pó, para a obtenção das curvas termogravimétricas (perda de massa em função da temperatura).

As amostras de fertilizantes sem e com revestimento foram moídas e peneiradas. Utilizou-se o material que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retido na peneira de 270 mesh. A quantidade de amostra foi de aproximadamente 4 mg, previamente seca em estufa a 100°C. A faixa de temperatura utilizada ficou entre 25 e 600°C. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C min^{-1} , com fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus no Laboratório Multiusuário de Biomateriais (LBM) da Universidade Federal de Lavras.

4.4 Ensaio de liberação de fósforo

Antes dos ensaios de liberação foi determinada a quantidade de fósforo total contida no fertilizante sem revestimento (MAP0) e nos grânulos de fertilizantes revestidos. A quantificação do P foi feita por meio de análise colorimétrica no Laboratório de Fertilizantes e

Corretivos da Universidade Federal de Lavras (UFLA), pelo método do ácido molibdovanodofosfórico (ALCARDE, 2009). A partir desses resultados, iniciaram-se os testes de liberação de P em meio aquoso, visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo, à temperatura de 30°C. O experimento de liberação de P em água foi conduzido no Laboratório de Fertilidade do Solo da UFLA.

Aproximadamente 5 g de cada amostra foram pesadas e, posteriormente colocadas em pequenos sacos de tecido. Foram utilizadas três repetições por tratamento. Os sacos com os fertilizantes foram submersos em potes contendo aproximadamente 200 mL de água destilada. A água foi climatizada na câmara de liberação a 30°C 24 horas antes da implantação do experimento. Os potes contendo a água e o fertilizante foram colocados na câmara climática com temperatura de 30°C. As alíquotas contendo P foram coletadas nos tempos de 10, 20, 30, 60, 120 e 180 min. A cada retirada das amostras, a água dos potes era trocada por água destilada climatizada.

Posteriormente o P foi determinado colorimetricamente de acordo com método padrão (ALCARDE, 2009). A quantificação do P foi realizada no Laboratório de Fertilizantes e Corretivos da UFLA. Cada amostra no ensaio de liberação foi utilizada para analisar a % de P liberada com base na massa da solução, visando avaliar a taxa de liberação em função do tempo em câmara climática.

4.5 Delineamento experimental

O experimento de liberação de P em água foi instalado seguindo um delineamento inteiramente casualizado (DIC), para determinar % de P liberado, com cinco tratamentos (MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4) com 3 repetições para cada tratamento. Foi realizada a análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 99% de probabilidade. Foram ajustados modelos de regressão exponencial para determinar a % de P liberado em função do tempo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Lignina kraft

A quantificação das unidades S, G e razão S/G da lignina kraft foram determinadas por meio da metodologia descrita por Lin e Dence (1992). Foram observados valores médios de 107,18 mmol L⁻¹ de siringil e 91,94 mmol L⁻¹ de guaiacil e razão S/G de 1,17.

Tais valores elevados de S e G se dão pelas análises terem sido realizadas diretamente na lignina kraft, e não em madeira moída. Visto que Gomide et al. (2005) encontraram em madeira moída de clones de *Eucalyptus* spp., valores de siringil e guaiacil que variaram, respectivamente, de 1,70 a 2,26 mmol L⁻¹ e 0,66 a 1,01 mmol L⁻¹. A razão S/G encontrada para a lignina kraft neste trabalho foi proporcional à obtida por Protásio et al. (2017), que encontraram, em 7 clones de *Eucalyptus*, valores médios de S/G de 2,6.

O teor médio de lignina insolúvel foi de 83,62%, o valor para a lignina solúvel foi de 6,30% e teor de lignina total obtido foi de 90,95%. O teor de cinzas encontrado foi de 6,33% e o pH de 5,77. Neste trabalho optou-se por realizar a análise do teor total de lignina para se ter conhecimento do verdadeiro percentual disponível de lignina no material utilizado. Tais teores médios de lignina encontrados se aproximaram dos valores descritos por Santos et al. (2015) ao avaliar a lignina kraft extraída por precipitação do licor de cozimento kraft de cavacos de madeira de híbridos de *Eucalyptus* sp., que obtiveram como resultado 85,37% de lignina insolúvel, 12,70% de lignina solúvel e o teor de lignina total de 98%.

Enquanto que Pereira et al. (2016), obtiveram 76,40% de lignina total em lignina kraft extraída do licor negro pelo processo LignoBoost de uma indústria de celulose e papel brasileira. Os autores ainda encontraram teor de cinzas de 16,32% para a lignina kraft, no entanto neste presente trabalho obteve-se valor abaixo (6,33%).

5.2 Análise elementar

Na Tabela 2 são apresentados os dados da análise elementar dos materiais constituintes da lignina kraft, argila, quitosana, MAP sem revestimento (MAP0), e MAP com revestimentos (MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4).

Pode-se observar que com o aumento da quantidade de lignina incorporada aos revestimentos, a porcentagem de N em relação à massa total diminui, enquanto que a porcentagem de C aumenta. Em todos os tratamentos com revestimentos foi utilizada a mesma quantidade de MAP, apenas a quantidade de lignina variou de tratamento para tratamento.

Tabela 2 – Análise elementar dos materiais e dos fertilizantes.

Materiais	N %	C %	H %	S %	O%	Cinzas%
Lignina	0,47	50,44	4,56	1,90	36,30	6,33
Argila	0,66	0,38	0,71	0,09	6,26	91,90
Quitosana	7,89	35,70	6,50	0,60	48,41	< 1
MAP0	11,24	0,93	4,79	1,73	77,69	3,62
MAP1	10,82	1,66	4,79	1,71	78,40	2,62
MAP2	7,70	4,25	4,53	1,32	76,21	5,99
MAP3	7,56	4,20	4,33	1,41	74,45	8,05
MAP4	7,88	4,43	4,71	1,31	76,01	5,66

Legenda: O% foi obtido por diferença em relação aos demais componentes elementares.

5.3 Análise de Microscopia eletrônica de varredura

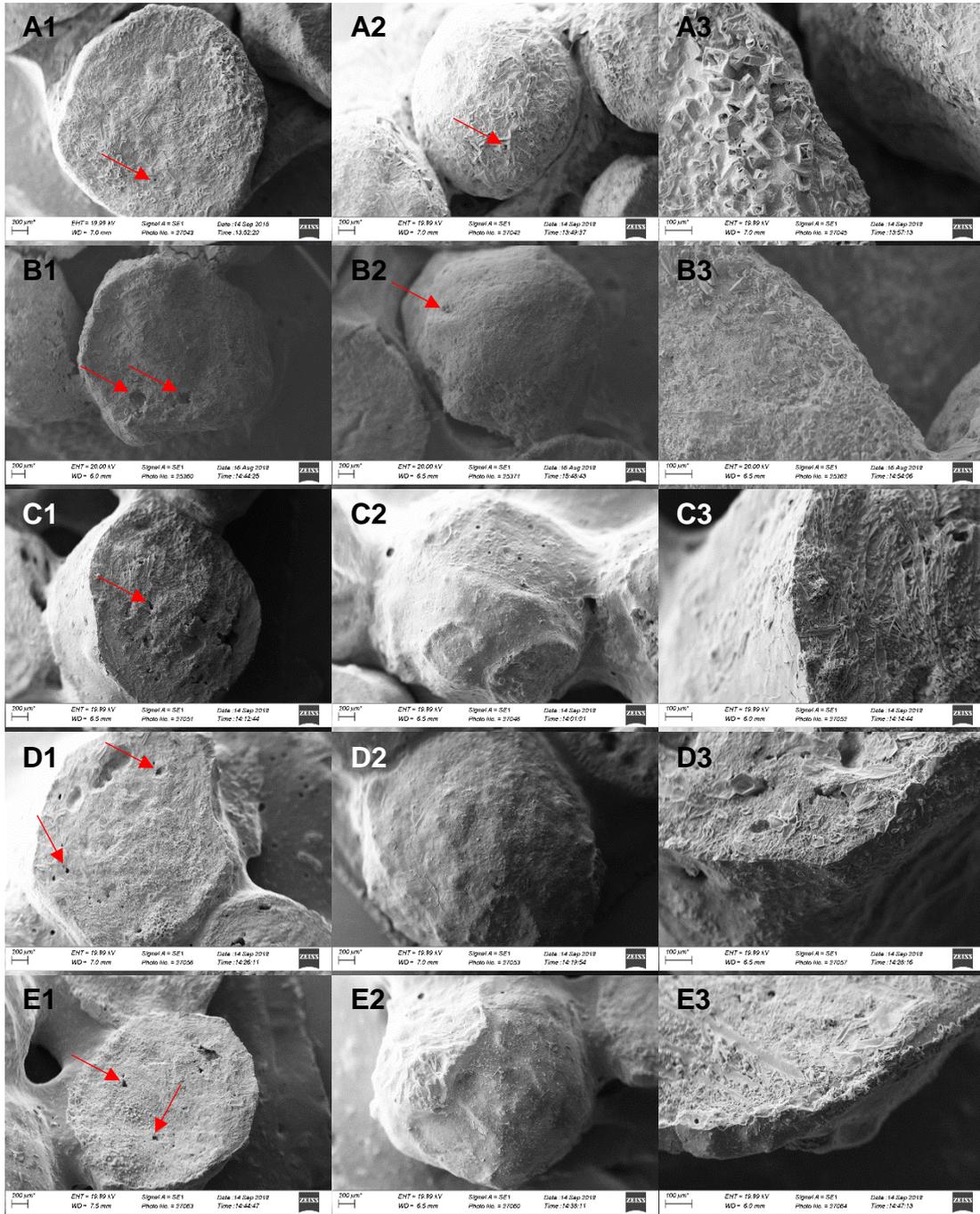
Para analisar a microestrutura e a morfologia dos grânulos de fertilizantes de cada tratamento foram utilizadas imagens obtidas por MEV (FIGURA 8).

Todas as amostras apresentaram morfologias diferentes se comparadas ao MAP sem revestimento (MAP0). As imagens A1, B1, C1, D1 e E1 são referentes à parte interna dos grânulos dos tratamentos MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4 respectivamente. Já as imagens A2, B2, C2, D2 e E2 referem-se à superfície dos grânulos (MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4 respectivamente) sem e com recobrimentos de solução de lignina.

Observa-se nas imagens A3, B3, C3, D3, e E3 a superfície dos grânulos (MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4 respectivamente) dando ênfase na espessura do recobrimento. A mistura de revestimento foi aplicada na superfície dos grânulos de MAP para criar uma barreira física em volta do fertilizante, esse revestimento gerou um filme encapsulador, que proporcionou uma proteção física e inibidora de liberação de P presente nas amostras.

Foi observada em todos os tratamentos a presença de poros, como ilustra na Figura 8 A1, B1, C1, D1 e E1. Esta característica é comumente encontrada em grânulos de fertilizantes. As Figuras C2, D2 e E2 (amostras MAP2, MAP3 e MAP4) mostram que não há como diferenciar, nas micrografias, os diferentes materiais (misturas) utilizados como revestimento. Além disso, o revestimento parece estar bem distribuído, possui poucos poros, uniformidade e aspecto liso.

Figura 8 – Imagens da seção transversal e da superfície dos grânulos.



Legenda: Magnitudes das micrografias 1, 2 e 3 são de 60x, 60x e 200x respectivamente. Setas indicam os poros. A1) Corte transversal MAP0; A2) Superfície MAP0; A3) Corte transversal MAP0; B1) Corte transversal MAP1; B2) Superfície MAP1; B3) Corte transversal do revestimento MAP1; C1) Corte transversal MAP2; C2) Superfície MAP2; C3) Corte transversal do revestimento MAP2; D1) Corte transversal MAP3; D2) Superfície MAP3; D3) Corte transversal do revestimento MAP3; E1) Corte transversal MAP4; E2) Superfície MAP4; E3) Corte transversal do revestimento MAP4.

Observa-se ainda que há algumas fissuras nos recobrimentos, que facilitam a passagem gradual de P para o meio. Já na imagem da Figura 8 B2 (MAP1) observa-se que o recobrimento não está uniforme, deixando orifícios, e mostrando-se descontínuo em comparação às amostras de MAP2 (FIGURA 8 – C2).

As fotomicrografias apresentadas na Figura 8 – C3, D3 e E3 mostram boa adesão do revestimento aos grânulos, apesar do grânulo apresentar irregularidades em seu formato. Em contrapartida, B3 não apresenta uma formação regular de revestimento, em comparação com as Figuras 8 – C3, D3 e E3.

5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais utilizados na constituição dos revestimentos e o fertilizante MAP foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (FTIR). Os espectros da lignina kraft, solução de lignina a 4%, solução de lignina a 30%, argila montmorilonita, quitosana, MAP sem revestimento (MAP0), MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4 são apresentados nas Figuras 9, 10, 11 e 12.

5.4.1 FTIR da lignina

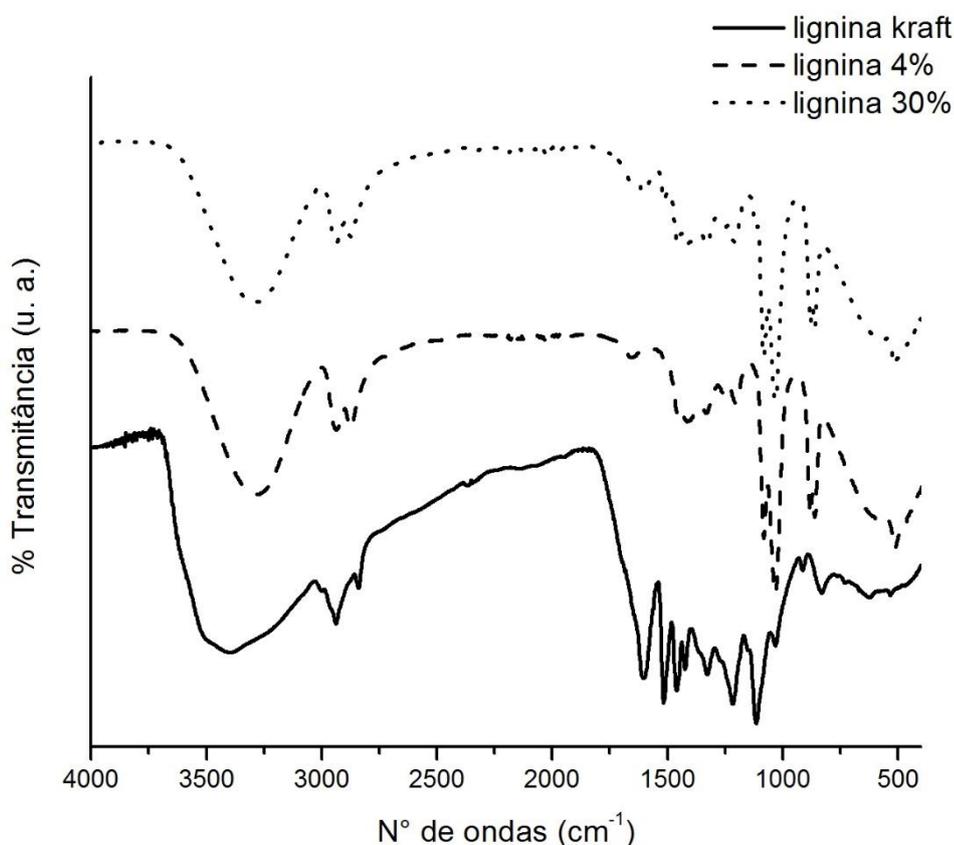
No espectro de absorção no infravermelho da lignina kraft em pó (FIGURA 9) observa-se uma banda em 3392 cm^{-1} , referente ao estiramento de grupos hidroxílicos (OH). Para as soluções de ligninas 4% e 30% houve um deslocamento dessa banda para números de onda menores que incidem nos grupos OH do etileno glicol presentes nestas soluções. Nota-se o estiramento de C-H dos grupos aromáticos e alifáticos em 2945 cm^{-1} , isso ocorre em todas as amostras. A banda em 1675 cm^{-1} corresponde ao estiramento de C=O em cetonas não conjugadas presentes na lignina e aparece nas três amostras. A banda em 1600 cm^{-1} é referente à vibração do esqueleto aromático com cetonas conjugadas. (FAIX, 1986; DOBRICA et al., 2008).

Em 1519 cm^{-1} tem-se a banda referente à vibração do esqueleto aromático. A banda em aproximadamente 1446 cm^{-1} refere-se à deformação assimétrica em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ para todas as ligninas. Em 1325 cm^{-1} tem-se uma banda referente à vibração do anel siringílico e C-O e a banda em 1220 cm^{-1} se refere à vibração do anel guaiacílico e C-O.

Verifica-se a ocorrência de deformação C-O de álcool secundário e éteres alifáticos em 1107 cm^{-1} para a lignina kraft e 1087 para as soluções de lignina a 4% e 30%. Travallini et al. (2016) também observaram estas bandas características da lignina.

A banda 837 cm^{-1} da lignina kraft corresponde à deformação de C-H fora do plano de C-H nas posições 2, 5 e 6 de unidades guaiacílicas, o mesmo ocorre na banda 511 cm^{-1} para dispersões de lignina 4% e 30% (SARKANEN & LUDWIG, 1971; ABREU, 1997; SOUZA, 1994). Embora a técnica utilizada apresente somente um aspecto qualitativo, os resultados mostraram as características intrínsecas de lignina na estrutura química das dispersões produzidas.

Figura 9 – Espectros FTIR das ligninas kraft, 4% e 30%.

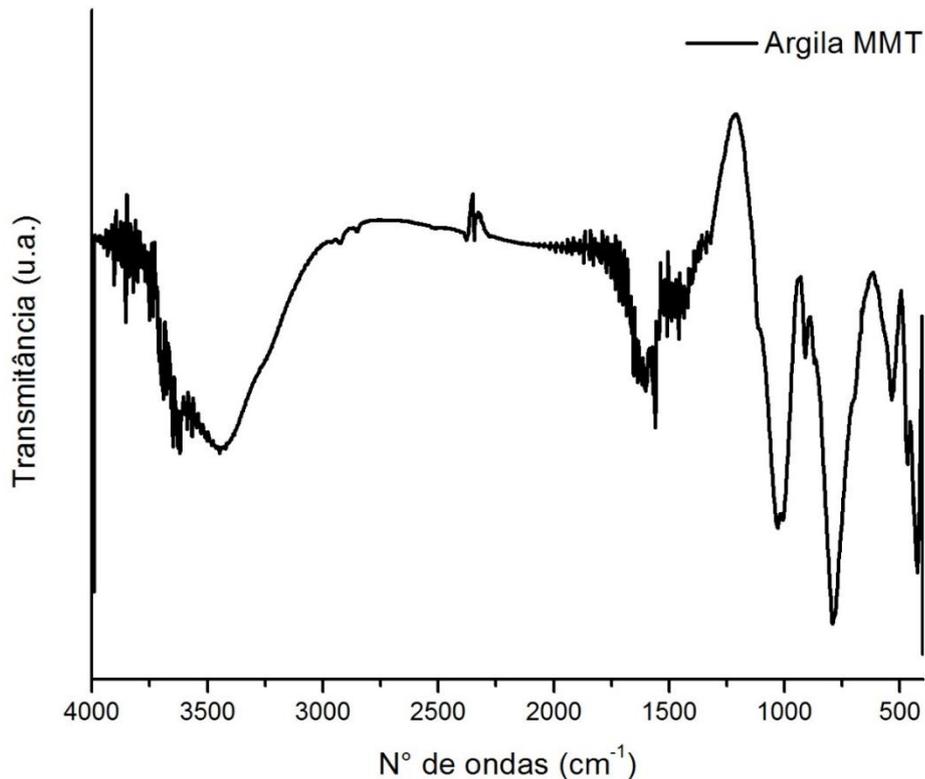


5.4.2 FTIR da argila

O espectro IV da argila bentonita comercial (montmorilonita - MMT) é apresentado na Figura 10 e exibe as bandas de estiramento de hidroxilas da folha octaédrica das argilas (Al-OH) em 3446 a 3624 cm^{-1} . Isso ocorre devido às moléculas de água não estarem diretamente ligadas aos cátions, pois se encontram fora da esfera de coordenação e as moléculas que estão coordenadas com Ca^{2+} e K^{+} são identificadas em 3574 cm^{-1} sendo esta a principal banda de absorção da água (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011).

A banda 1622 cm^{-1} corresponde a deformação angular da água (H-O-H) interlamelar, em 1028 cm^{-1} refere-se ao Si-O-Si. A presença de hidroxila ligada a alumínio (Al-OH-Al) e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico fica evidente em 914 cm^{-1} . Já a banda em aproximadamente 534 cm^{-1} pode ser associada à deformação Si-OH (LIMA et al., 2012; MARIANI, VILLALBA & ANAISSI, 2013; PECHARSKY, 2009).

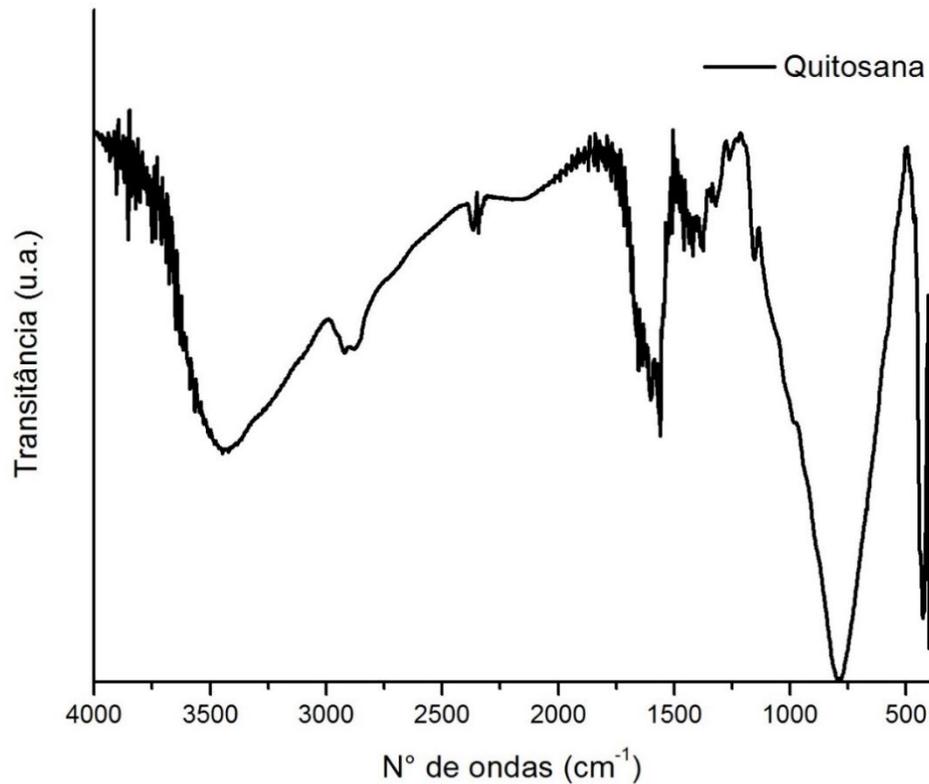
Figura 10 - Espectro FTIR da argila montmorilonita (MMT).



5.4.3 FTIR da quitosana

O espectro de absorção no infravermelho (IV) da QUI é apresentado na Figura 11. As principais bandas observadas nos espectros foram: banda de estiramento axial de OH entre 3406 a 3458 cm^{-1} , a qual está sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C=O de amida (entre 1661 a 1671 cm^{-1}); deformação angular de N-H (entre 1583 a 1594 cm^{-1}); deformação angular simétrica de CH_3 (entre 1380 a 1383 cm^{-1}); deformação axial de -CN de amida (por volta de 1425 cm^{-1}) e deformação axial de -CN de grupos amina (entre 1308 a 1380 cm^{-1}), além de bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 890 e 1156 cm^{-1} . Todas as bandas características são semelhantes aquelas descritas por Santos et al. (2003) e Fráguas (2015).

Figura 11 - Espectro FTIR da quitosana (QUI).

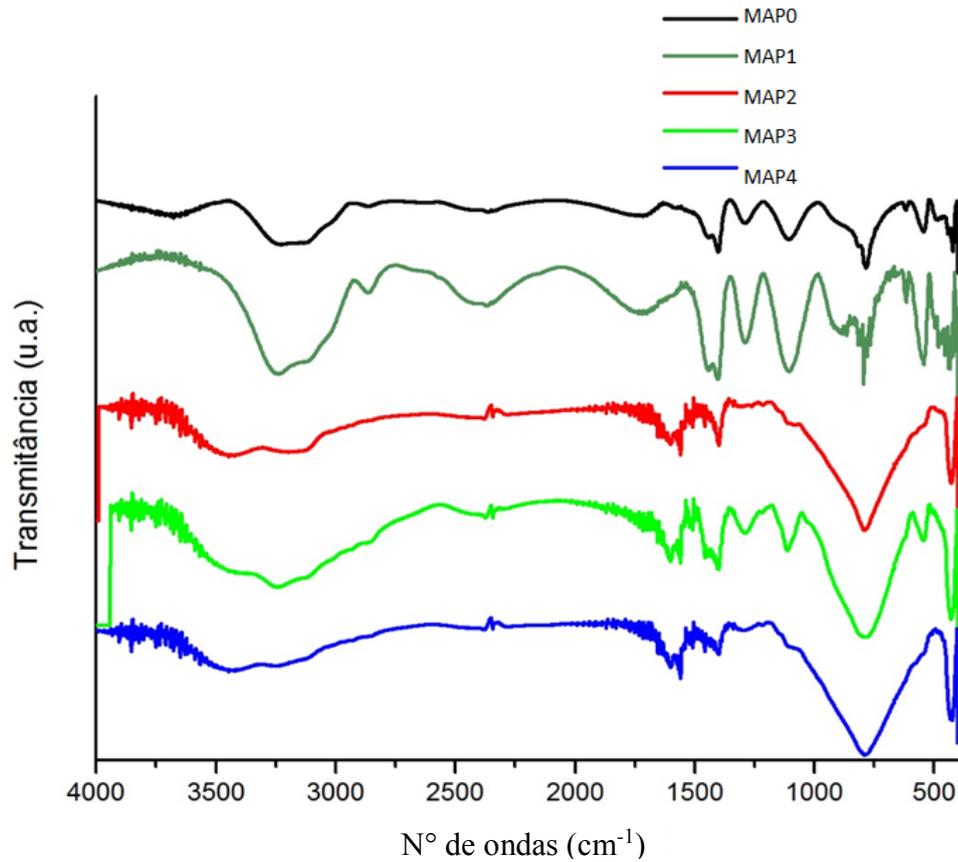


5.4.4 FTIR dos grânulos de MAP sem e com revestimentos

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 12 e mostra os pontos característicos de cada amostra de fertilizante. As bandas de absorções observadas na amostra MAP0 em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} , são associadas ao modo vibracional com deformações simétricas de PO_4 , o mesmo acontece com o tratamento MAP1. Porém nos tratamentos MAP2, MAP3 e MAP4 houve deformação desses picos, podendo ser explicadas pela sobreposição de grupamentos da lignina kraft. Já as bandas em 1030 cm^{-1} e 970 cm^{-1} representam o modo antissimétrico PO_4 , não havendo modificações significativas nas bandas de absorção das amostras com revestimentos (BOTTO, 1997).

As absorções 1400 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} são bandas características presentes em todas as amostras, esses dados corroboram com Samuskevich (1997), comprovando-se que não houve alterações nas estruturas das amostras com revestimentos, em comparação com a amostra MAP0.

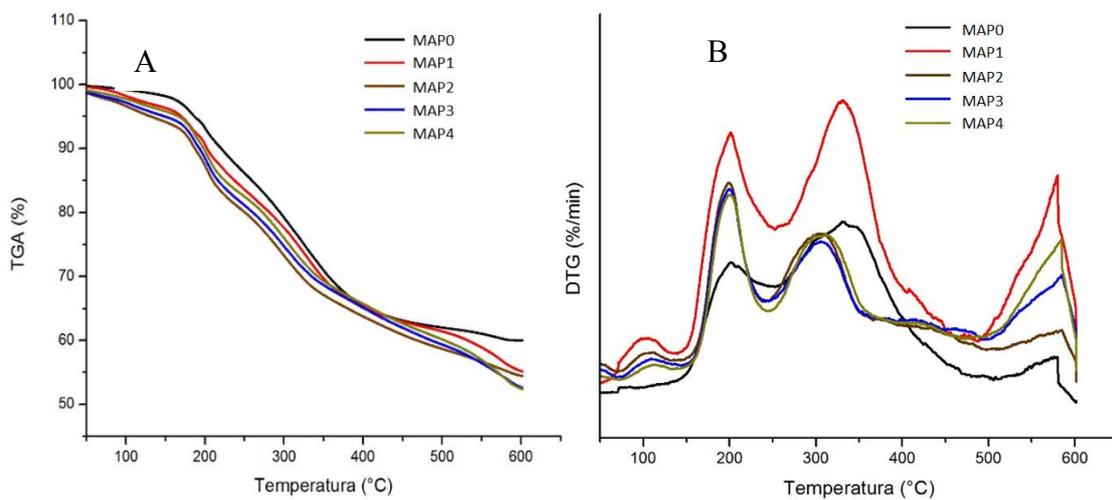
Figura 12 - Espectro FTIR de MAP sem e com revestimentos.



5.5 Análise termogravimétrica dos fertilizantes fosfatados

A estabilidade térmica dos fertilizantes fosfatados com e sem revestimentos foram avaliadas por meio da análise termogravimétrica (FIGURA 13).

Figura 13 – Termogravimetria dos fertilizantes.



Legenda: A: curvas termogravimétricas; B: derivadas das curvas termogravimétricas, dos tratamentos MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4.

Nota-se na Figura 13 que os fertilizantes com revestimentos apresentam, no primeiro estágio, o comportamento de degradação semelhantes, com pequena perda de massa inicial, em aproximadamente 100 °C. Este evento se dá com a secagem e consequente perda de umidade dos materiais, caracterizado como uma reação endotérmica (VELDEN et al., 2010).

Vê-se um segundo estágio com uma faixa de temperatura média em aproximadamente 210 °C com perda de massa para todas as amostras. Um terceiro estágio ocorre em 315 °C para as amostras MAP2, MAP3 e MAP4 e em aproximadamente 340 °C para o MAP0 e MAP1. Todas as amostras voltam a perder massa em 580 °C. Este último estágio é identificado como a queima de materiais voláteis resultando somente a massa residual carbonizada. Observa-se um perfil semelhante encontrado por Neelagantaprasad et al. (2013).

No entanto, nota-se uma modificação no perfil de decomposição dos fertilizantes com recobrimentos de lignina. Isso pode ser explicado pela taxa máxima da perda de massa da lignina presente nos fertilizantes recobertos, visto que a lignina continua sendo degradada lentamente, estando de acordo com Brebu e Vasile (2010), os autores relatam que a ampla faixa de degradação da lignina está relacionada aos diferentes grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, o que promove diferentes comportamentos.

5.6 Ensaio de liberação de fósforo

Os resultados da análise colorimétrica do ácido molibdovanodofosfórico para a quantificação de fósforo total no fertilizante de partida (MAP0) e nos grânulos recobertos (MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4) estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Quantificação de % P total nas amostras.

Tratamentos	%P total
MAP0	23,99
MAP1	23,35
MAP2	19,66
MAP3	18,13
MAP4	18,74

Os grânulos de fertilizantes com todos os tratamentos (MAP0, MAP1, MAP2, MAP3 e MAP4) foram submetidos ao ensaio de liberação de fósforo em meio aquoso, para verificar sua taxa de liberação para o meio em diferentes tempos (min). Na Figura 14 é possível observar os perfis de liberação de para cada revestimento. Após a obtenção das curvas foram

ajustados modelos logarítmicos, utilizando R^2 como coeficiente de determinação em cada tratamento, para se avaliar a % de P liberado em função do tempo (TABELA 4).

Figura 14 – Porcentagem de P liberado em função do tempo (minutos).

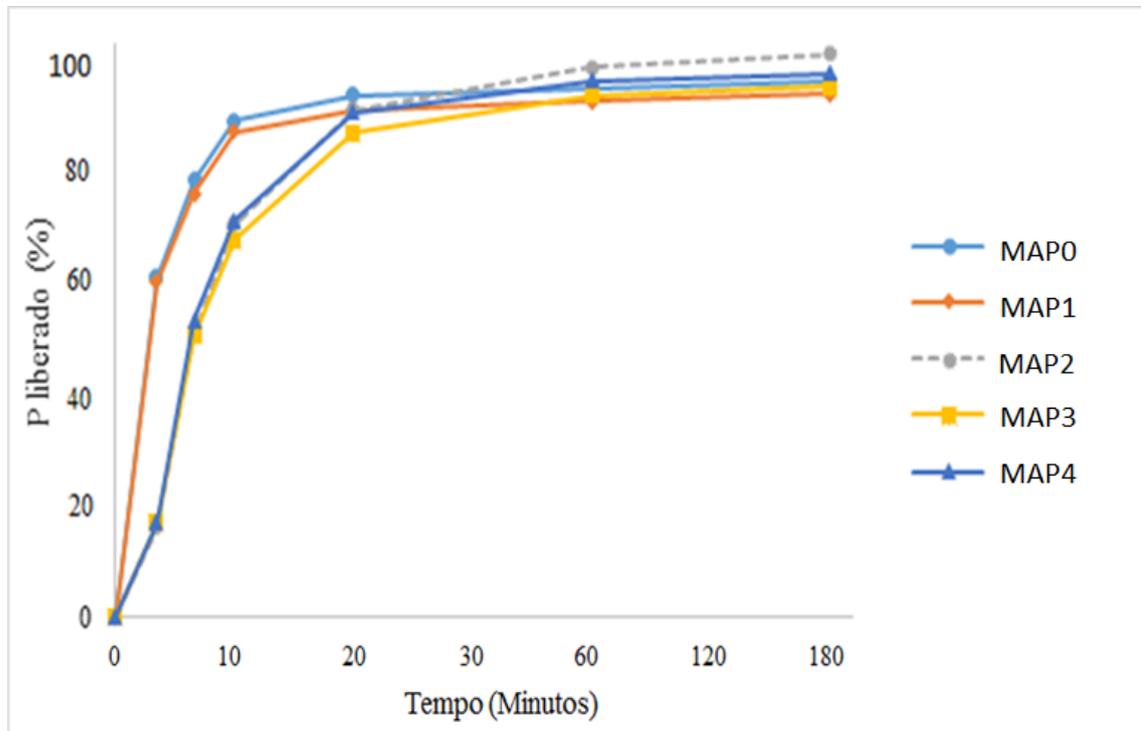


Tabela 4 – Equações e R^2 para a liberação de P acumulado.

Tratamento	Modelo ajustado	R^2	Fc
MAP0	$y = 2,8304\ln(x) + 22,441$	0,8073	16,76*
MAP1	$y = 2,7241\ln(x) + 21,869$	0,8115	17,25*
MAP2	$y = 7,2632\ln(x) + 20,167$	0,9057	38,42*
MAP3	$y = 6,6606\ln(x) + 19,255$	0,8967	34,72*
MAP4	$y = 6,795\ln(x) + 19,932$	0,8792	29,15*

Legenda: * = Significativo a 1% de probabilidade de erro.

O modelo logarítmico, foi o que melhor se ajustou ao comportamento dos dados de % de P em função do tempo em cada tratamento, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2), que se mostraram ótimos para a avaliação do comportamento de liberação em todos os tratamentos.

Foi observado nos instantes 10, 20, 30, 60, 120 e 180 min que o Teste de F da ANOVA foi significativo ao nível de 1% de probabilidade, porém no instante de 180 min não se mostrou significativo (TABELA 5).

Tabela 5 – Teste de médias para a liberação de P em cada período de tempo avaliado.

Tratamento	Médias de tratamento					
	10 min	20 min	30 min	60 min	120 min	180 min
MAP0	15,40611 a	4,37991 a	2,68122 d	1,19068 b	0,33188 c	0,30568 a
MAP1	15,17030 a	4,01310 ab	2,80058 d	0,98544 b	0,38428 c	0,34498 a
MAP2	4,06550 b	3,48181 c	5,03930 a	5,12664 a	1,94469 a	0,60699 a
MAP3	4,26201 b	2,98690 d	4,34207 c	4,83552 a	1,70160 a	0,38574 a
MAP4	4,28821 b	3,64483 bc	4,49636 b	4,91121 a	1,40320 b	0,34498 a

Legenda: Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Nos primeiros 30 min ocorre a maior taxa de liberação de P para todos os tratamentos. Esse período também corresponde à fase de absorção de água pelos grânulos, o que pode ser observado pela inclinação das curvas. Observa-se que o MAP0 e MAP1 apresentam liberação quase total de P nos primeiros 30 min. Já nos demais tratamentos, com recobrimentos de lignina (MAP2, MAP3, MAP4), a liberação de P é mais lenta.

Com isso, pode-se notar que a porcentagem de revestimento é diretamente proporcional à taxa de liberação de fósforo no meio. Outro aspecto importante é a semelhança entre a taxa de liberação do grânulo puro (sem revestimento) e do grânulo revestido com 4% de lignina. Essa semelhança pode ser correlacionada aos defeitos (ou falhas) gerados na superfície do revestimento, uma vez que os grânulos de MAP comerciais apresentam irregularidades, ocasionando, assim, a baixa performance do revestimento.

Após 30 min a % de P liberada se estabilizou em aproximadamente 90% para MAP0 e MAP1. Tal comportamento se difere nos tratamentos MAP2, MAP3, MAP4, em que foi observado o retardo da liberação de P (%) em mais ou menos 10%. O prolongamento da taxa de liberação pode ser explicado devido a camada de revestimento presente nestes tratamentos (MAP2, MAP3, MAP4) ser mais espessa.

Os tratamentos MAP2 e MAP4 liberaram em 30 min, cerca de 70% de P presente nos grânulos, enquanto que o tratamento MAP3 liberou aproximadamente 65%. Entre os intervalos de tempo de 30 e 120 min todos os grânulos revestidos continuaram liberando gradualmente cerca de 25% de nutriente e após 120 min de ensaio de liberação houve estabilização do conteúdo de P em aproximadamente 10%. Os dados obtidos em 180 min de experimento para todos os tratamentos foram iguais de acordo com a Anova, dispensando a necessidade de teste de médias.

Os resultados mostraram que a lignina como polímero hidrofóbico, tem correlação direta com o perfil de liberação, e que os demais materiais utilizados na constituição dos revestimentos também ajudaram a reter e dificultar a dissolução do fósforo para o meio.

Segundo Mulder et al. (2011), a lignina como polímero hidrofóbico pode atuar como barreira física para os grânulos de fertilizantes, impedindo que este solubilize ligeiramente.

Pela Figura 14, observa-se que as porcentagens de lignina que foram utilizadas nos tratamentos (MAP2, MAP3 e MAP4), contribuíram positivamente para a retenção do fósforo e para o controle da liberação de P quando comparados ao tratamento sem revestimento e MAP1.

6. CONCLUSÕES

A utilização de lignina e aditivos (argila e quitosana) na constituição dos revestimentos para fertilizantes fosfatados é eficiente no controle de liberação de fósforo. Por ser um material com característica hidrofóbica, a lignina promoveu uma barreira física na membrana que reveste os grânulos, liberando pequenas quantidades de nutriente em função do tempo.

É importante considerar que o uso da solução de lignina a 30% no revestimento dos grânulos foi suficiente para controlar a liberação de fósforo. Dessa forma, a lignina apresentou ótima aplicabilidade como revestimento para fertilizante fosfatado de liberação controlada, obtendo menor taxa de liberação de P quando comparados ao fertilizante sem recobrimento. Lembrando que os estudos aqui realizados referem-se à liberação do P em água e outros estudos utilizando solos devem ser realizados. Vale ressaltar a importância do uso da lignina como polímero natural e biodegradável, que pode ser obtida como coproduto de indústrias do setor florestal ou agrícola, o que reduz o custo de produção dos grânulos revestidos.

Contudo, recomenda-se novos estudos a respeito da incorporação da lignina em fertilizantes, com o intuito de melhorar o processo de revestimento e incorporação de novos materiais, para reduzir a porosidade dos grânulos e aumentar a eficiência da liberação controlada. Paralelamente, existe a necessidade de estudos econômicos para identificar a viabilidade do material desenvolvido.

REFERÊNCIAS

- ABREU, H.D.S. Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural β -o-4 em ligninas de angiospermas tropicais. **Rev. Química Nova**, vol. 20, n.6, pp. 592–598, 1997.
- ACHA, B. A.; MARCOVICH, N. E.; REBOREDO, M. M. Lignin in jute fabric-polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1480-1487, 2009.
- ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. Os adubos e a eficiência das adubações. **ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos**. São Paulo, SP. p. 35, 3. ed, 1998.
- ALCARDE, J. C. Manual de análise de fertilizantes. Piracicaba: **Fundação de estudos agrários Luiz de Queiroz – FEALQ**, 2009, 259 p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed. Washington, 1998.
- ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G. M.; HARRIS, J.; CLIFFORD, E. S. **Sensor Review**. v. 24, n. 2, p. 181–198, 2004.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. L.; COSTA, A. C. F.; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 2, n. 27, 2007.
- BAZANI, J. H.; GONÇALVES, J. L. de M.; ROCHA, J. H. T.; DE MELO, E. S. A. C.; PRIETO, M. Nutrição fosfatada em plantações de eucalipto, **Informações agronômicas**, n° 148, Piracicaba – SP, dez. 2014.
- BECK, M. A.; SANCHEZ, P. A. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleudult. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.58, p.1424-1431, 1994.
- BERGHEL, J.; FRODESON, S.; GRANSTRÖM, K.; RENSTRÖM, R.; STÅHL, M.; NORDGREN, D.; TOMANI, P. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. **Fuel processing technology**, v. 112, p. 64-69, 2013.
- BIANCHE, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. **Caracterização de biofilmes de pectina reticuladas com íons cálcio: efeito da concentração de plastificante**. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, 2009.
- BILLMEYER JR., F. W. Textbook of Polymer Science. 3ª. ed. [S.l.]: **Wiley-Interscience**, 1984. 578 p.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.

BRITO, G. F. AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127-139, set. 2011.

BORSARI, F. Fertilizantes inteligentes. As novas tecnologias permitem o consumo dos nutrientes pelas plantas de forma gradativa, lenta e controlada. **Agro DBO**. p. 54-57, jun. 2013.

BOTTO, I.L.; ET AL. Characterization of a natural substituted pyromorphite. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6549-6553, 1997.

BRASIL, Lei nº 6.894, de 16 de dezembro 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 dez. 1980.

BRASIL, Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, de 15 jan. 2004.

BRASIL, Instrução Normativa nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1 mar. 2007.

CANCELLIER, E. L. **Eficiência de ureia estabilizada e de liberação controlada no milho cultivado em solos de fertilidade construída**. 2013. 75 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 5, p. 2583-2589, 2009.

CISSÉ, M. et al. Influence of temperature and relative humidity on the immobilized lactoperoxidase system in a functional chitosan film. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 28, n. 2, p. 321-366, Aug. 2012.

DELPECH, M. C.; MIRANDA, G. S.; SANTO, W. L. E. **Polímeros**, 21, p. 315, 2011.

DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B.; **Quim. Nova** 2008, 31, 160.

DIAS, M. V. et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated a-tocopherol. **Food Chem**. 2014, Vol. 165, 323-329.

DOBRICA, I.; BUGHEANU, P.; STANCULESCU, I.; PONTA, C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions. In: *Chimie Anul*, 17., **Anais...**, Analele Universitatii din Bucuresti, v. 1, 2008, p. 33-37.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; PAILLET, M. Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1302-1315, mai. 2003.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A Review On Lignin-Based Polymeric, Micro-And Nano-Structured Materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78-96, 2014.

FAIX O, (1986) Investigation of lignin polymer models (DPH's) by FTIR spectroscopy. **Holzforschung**. 40: 273-280

FERNANDES, J. B. **Crescimento, características nutricionais e fisiológicas de progênies de *Eucalyptus grandis* w. Hill. Ex maiden sob diferentes doses de fósforo**. 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2015.

FRÁGUAS, R. M.; ROCHA, D. A.; QUEIROZ, E. R.; DE ABREU, C. M. P.; DE SOUSA, R. V.; JÚNIOR, E. N. O. Caracterização química e efeito cicatrizante de quitosana, com baixos valores de massa molar e grau de acetilação, em lesões cutâneas. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 205-211, 2015.

GADIOLI, R; MORAIS, J.A.; WALDMAN, W.R; DE PAOLI, M.A. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: mechanical properties and its activity as antioxidant. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 23-34, 2014.

GE, J.; WU, R.; SHI, X.; YU, H.; WANG, M.; LI, W. Biodegradable polyurethane materials from bark and strach. II. Coating material for controlled-release fertilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2948-2952, fev. 2002.

GILBERT, N. The disappearing nutrient. **Nature**. New York, v. 461, n. 4, p. 716-718, 2008.

GISSI JR., A. C. **Processo para obtenção de grânulo de uréia com liberação gradativa (I.G.U.) no solo e produto resultante**. PI0504869-9, 2006.

GOLDEN, B. *et al.* Nitrogen release from environmentally smart nitrogen fertilizer as influenced by soil series, temperature, moisture and incubation method. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, n. 42, p. 1809-1824, 2011.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. Lignins. New York: **Wiley Interscience**, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, ago. 1986.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, jan./fev. 2005.

GRAUPNER, N.; FISHER, H; ZIEGMANN, G; MUSSIG, J. Improvement and analysis of fibre/matrix adhesion of regenerated cellulose fibre reinforced PP-, MAPP- and PLA-

composites by the use of *Eucalyptus globulus* lignin. **Composites: Part B**, v 66, p. 117-125, 2014.

GUO, M.; LIU, M.; ZHAN, F.; WU, L. Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4206-4211, mai. 2005.

HU, T. Q. Chemical modification, properties, and usage of lignin. New York. **Kluwer Academic/Plenum Publishers**, 2002.

HUNNEKENS, B.; PETERS, F.; AVRAMIDIS, G.; KRAUSE, A.; MILITZ, H.; VIOL, W. Plasma treatment of wood-polymer composites: A comparison of three different discharge types and their effect on surface properties. **J. Appl. Polym. Sci**, DOI: 10.1002/APP.43376, p. 1-9, 2016.

KO, B. S.; CHO, Y.-S.; RHEE, H.-K. Controlled release of urea from rosin-coated fertilizer particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 1, p. 250-257, jan. 1996.

LEMES, A. P. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonatos**. 2005. [s.n] Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LI, J.; MIAO, W.; SHE, D.; ZHAO, Y. Functionalization of softwood kraft lignin for coating urea as highly efficient nitrogen fertilizer. **NWBC**, Stockholm, p. 28-30, mar. 2017.

LIMA JR., L. G.; FREDERICO, C. W.; FERNANDES, M. V. S.; LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; MOURA, C. P.; MATTOS, I. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; SILVA, L. R. D. **Geochim. Brasili.**, v. 25, n. 7, 2012.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry. Berlin: **Springer Verlag**, 1992.

LIU, Y.; SUN, Y.; SHUN, H.; ZHU, Y.; AO, M.; CAO, Y. Synthesis and characterization of gibberellin-chitosan conjugate for controlled-release applications. **International Journal of Biological Macromolecules**. Beijing, China. v. 57, p. 213-217, 2013.

MAJEED, Z. *et al.* A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. **Reviews in Chemical Engineering**, Berlin, v. 31, n. 1, p. 69-95, 2015.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. Piracicaba: Editora Agronômica 'Ceres', Ltda 1979, 4. ed.

MANGRICH, A. S.; LERMEN, A. W.; SANTOS, E. J.; GOMES, R. C.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, L. F.; SENESI, N. Electron Paramagnetic Resonance and Ultraviolet Visible Spectroscopic Evidence for Copper Porphyrin in Actinomycete Melanins. **Biol. Fertil. Soils**, 26, p. 341-345, 1998.

MANGRICH, A.S.; TESSARO, L.C.; DOS ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J.F. A Slow-Release K⁺ Fertilizer From residues of the Brazilian Oil-Shale Industry: Synthesis of Kalsilite-Type Structures. **Environ. Geol.**, 40, p. 1030-1036, 2001.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, vol. 5, n. 4, 2013.

MARTINS, E. S.; OLIVEIRA, C. G.; RESENDE, A. V.; MATOS, M. S. F. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. Ed, 2008. Capítulo 9. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/09-agrominerais-rochas-silicaticas.pdf>>. Acessado em junho de 2017.

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, n. 1, p. 915-920, jul. 2011.

NEELAGANTAPRASAD, B.; JEGATHEESAN, A.; SADEESHKUMAR, C.; JAYANALINA T.; RAV, B. Optical, Thermal and Mechanical Properties of Mono Ammonium Phosphate (MAP) Single Crystal. **Coromandal Journal of Science**, v. 2, n. 1, June 2013. 20-24 p.

NI, B.; LIU, M.; LÜ, S.; XIE, L.; WANG, Y. Environmentally friendly slow release nitrogen fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p 10169–10175, 2011.

NITZ, H.; SEMKE, H.; LANDERS, R.; MÜLHAUPT, R. Reactive extrusion of polycaprolactone compounds containing wood flour and lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 8, p. 1972-1984, ago. 2001.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interfaces**, v. 19, p. 409-416, 2014.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, 1999. 399 p.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Na overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, 2007.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V., 2008, “Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização”, **Cerâmica**, v. 54, pp. 213-226.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2 ed, **Springer**, 2009.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; VITAL, B. R.; OLIVEIRA, A. C.; CANAL, W. D. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta**. Curitiba, PR, v. 46, n. 2, p. 235 - 242, abr. / jun. 2016.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; ARAÚJO, A. C. C., BASTOS, T. A.; ROSADO, S. C. S.; PINTO, J. F. N. Classificação de clones de Eucalyptus por meio da relação siringil/guaiacil e das características de crescimento para uso energético. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 114, p. 327-341, junho de 2017.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century material world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, nov. 2005.

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

ROGLIN, A. Fertilizantes de liberação controlada na silvicultura. **Revista Campo & Negócio Florestas**. Jan de 2016.

ROSA, G. S. da. **Recobrimento de ureia em leito de jorro para minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização**. 2010. [s.n] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 14, p. 841-845, 2008.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds.) Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. New York: **Wiley-Interscience**, 1971. p.241-266.

SAMUSKEVICH, V.V.; ET AL. Thermal transformations of $Pb_2PO_4NO_3.H_2O$. **Thermochimica Acta**, v. 297, p. 57-62, 1997.

SANCHES, P.A.; SALINAS J.G. Low Input Technology for Managing Oxisol and Udisols in Tropical America. **Advances in Agronomy**, v. 34, p. 229–406, 1981.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH₃ em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural - Santa Maria**, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, H. de. **Bioenergia e Biorefinaria: Cana-de-açúcar e Espécies Florestais**. Os Editores, 2013. 551 p.

SANTOS, J. E., SOARES, J. P., DOCKAL, E. R., CAMPANA, S. P., FO., & CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v.13, n. 4, 242-249, 2003.

SANTOS, L. C.; FERREIRA, J. C.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. F.; de FREITAS, F. P.; de MAGALHÃES, M. A.; RAMOS, D. C.; de CARVALHO, A. M. M. L. Solubilidade da lignina kraft em diferentes solventes e sua compatibilidade com adesivo comercial. **Anais... II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, Belo Horizonte, 20 a 22 set 2015. 11 p.

SIPPONEN, M. H.; ROJAS, O. J.; PIHLAJANIEMI, V.; LINTINEN, K.; OSTERBERG, M. Calcium Chelation of Lignin from Pulping Spent Liquor for Water-Resistant Slow-Release Urea Fertilizer Systems. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 5, p. 1054-1061, 2016.

SHAVIV, A. Advances in Controlled Release of Fertilizers. **Advances in Agronomy**, Newark, n. 71, p. 1-49, 2000.

SHAVIV, A.; RABAN, S.; ZAIDEL, E. Modeling Controlled Nutrient Release from a Population of Polymer Coated Fertilizers: Statically Based Model for Diffusion Release. **Environmental Science & Technology**, Berkeley, n. 37, p. 2257-2261, 2001.

SHAVIV, A. Controlled release fertilizers. In: **IFA international workshop on enhanced efficiency fertilizers**. Frankfurt, 2005. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ItemDetail?iProductCode=7967Pdf&Category=AGRI&WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306>>. Acesso em: 20 jun. 2017.

SOUSA, D.M.G.; REIN T.A.; GOEDERT, W.J.; LOBATO, E.; NUNES, R.S. Fósforo. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V.; STIPP, S.R. **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: Nutrientes**. Piracicaba: IPNI-Brasil, 2010. v. 2, p. 71-126.

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

SOUZA, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas. **Edgard Blücher Ltda**, São Paulo, v. 1, 1989.

SUZANO. Papel e Celulose. **Relatório institucional**. São Paulo, SP. 39 p. 2016.

TAO, S.; LIU, J.; JIN, K.; QIU, X.; ZHANG, Y.; RIN, X.; HU, S. Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 4, p. 2103-2111, mai. 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**: T222 om-98. Atlanta, 1998/1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard**: combustion at 525°C: T 211 om-97. Atlanta, 1998/1999.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, v. 77, n. 1, p. 73-80, 2016.

TRENKEL, M. E. **Controlled release and stabilized fertilizers in agriculture - Improving Fertilizer Use Efficiency**. 1ª ed. Paris: International Fertilizer Industry Association. 1997. 156 p.

TRENKEL, M. E. **Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ItemDetail?iProductCode=9137Hardcopy&Category=AGRI&WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306>>. Acesso em: 20 jun 2017.

VAARUM, K. M.; SMIDSROD, O., Structure-property relationship on chitosans. In Polysaccharides: structural diversity and functional versatility. DUMITRIU, S., Ed. **Marcel Dekker**, Inc: NY. 2ª ed., p. 625-660, 2005.

VELDEN, M. V. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 232-242, Jan. 2010.

WILKINS, R. M. Biodegradable Polymer Methods. Controlled Delivery of Crop-Protection Agents, **Taylor & Francis**, p. 149-165, London, 1990.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention, **Carbohydr. Polym.** 2008, n. 72, 240–247 p.

XU, B.; ESCAMILLA-TREVINO, L. L.; SATHITSUKSANO, N.; SHEN Z.; SHEN, H.; PERCIVAL ZHANG, Y. H.; *et al.* Silencing of 4-coumarate: coenzyme A ligase in switchgrass leads to reduced lignin content and improved fermentable sugar yields for biofuel production. **New Phytol.** v. 192, p. 611–625, 2011.

YANG, W.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles. *Industrial Crops and Products*. n. 74, p. 348–356, 2015.

ZWEIG, G. 1983. Environmental Aspects of Controlled - Release Pesticides em Controlled Release- Technology- Bioengineering Aspects (K.G. Das, ed), **John Wiley & Sons**, New York. p. 180-193.