

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**BIOCOMPÓSITOS DE LIGNINA E GLICERINA EM MATRIZ DE ACETATO DE  
CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE UREIA**

Jhonatan Nolasco Nascimento  
*Magister Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2024**

**JHONATAN NOLASCO NASCIMENTO**

**BIOCOMPÓSITOS DE LIGNINA E GLICERINA EM MATRIZ DE ACETATO DE  
CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE UREIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva

Coorientador: Reinaldo B. Cantarutti

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

N244b Nascimento, Jhonatan Nolasco, 1998-  
2024 Biocompósitos de lignina e glicerina em matriz de acetato  
de celulose para revestimento de ureia / Jhonatan Nolasco  
Nascimento. – Viçosa, MG, 2024.

1 dissertação eletrônica (60 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Deusanilde de Jesus Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 55-60.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.158>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biopolímeros. 2. Polímeros - Biodegradação. 3. Lignina.  
4. Glicerina. 5. Acetato de celulose. 6. Uréia - Solubilidade.  
7. Uréia como fertilizante. I. Silva, Deusanilde de Jesus, 1963-.  
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 668.9

**JHONATAN NOLASCO NASCIMENTO**

**BIOCOMPÓSITOS DE LIGNINA E GLICERINA EM MATRIZ DE ACETATO DE  
CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE UREIA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 7 de novembro de 2024.

Assentimento:

---

Jhonatan Nolasco Nascimento  
Autor

---

Deusanilde de Jesus Silva  
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 27/03/2025 às 10:45:49 e pela orientadora em 27/03/2025 às 17:16:17. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **DDFX.7KLW.TTC7** e clique no botão 'Validar documento'.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus, pela força e pela fé para concluir esta etapa.

À minha mãe, Edinéa, e minha avó, Maria Teresa, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos e pelo apoio em cada fase da minha vida.

Ao meu namorado, Yagho, pela paciência, companheirismo e apoio incondicional.

À minha família e aos amigos, por toda a motivação e carinho. Em especial ao Moisés e à Bárbara, que foram fundamentais nesta etapa, sempre me apoiando e incentivando a seguir em frente.

Aos meus orientadores, Profa. Dr<sup>a</sup> Deusanilde e Prof. Dr. Reinaldo, pela orientação, pelo conhecimento compartilhado e pela confiança ao longo deste percurso. Em especial, agradeço à Profa. Dr<sup>a</sup> Deusanilde por me acolher como uma segunda mãe, pelos conselhos, pela preocupação constante com meu bem-estar e pelo apoio em cada momento.

Ao Laboratório de Processos Industriais e Materiais do Departamento de Química.

Ao laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Solos, em especial ao Marcus, que me deu todo o suporte nos experimentos.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela oportunidade de realizar minha pós-graduação e por todo o suporte.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos, que viabilizou a realização desta pesquisa (Projeto #APQ-02047-22).

Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), pelo apoio na realização dos experimentos. O NMM é financiado pelas seguintes agências de fomento: FAPEMIG; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP). A todos, minha sincera gratidão.

## RESUMO

NASCIMENTO, Jhonatan Nolasco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2024. **BIOCOMPÓSITOS DE LIGNINA E GLICERINA EM MATRIZ DE ACETATO DE CELULOSE PARA REVESTIMENTO DE UREIA.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientador: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Embora a ureia seja o fertilizante mais empregado, a elevada solubilidade favorece a perda de nitrogênio (N) por volatilização de  $\text{NH}_3$ , sobretudo em adubações de coberturas. A ureia de liberação lenta, que reduz as perdas, é obtida pelo revestimento com polímeros sintéticos, hidrofóbicos, mas não, necessariamente, biodegradáveis. Assim, há potencial para o uso de polímeros naturais, biodegradáveis e atóxicos como acetato de celulose e lignina. Este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos de lignina kraft (Lig), glicerina (Gl) e acetato de celulose (Ac) para recobrir grânulos de ureia. Produziram-se soluções filmogênicas (Sfg) combinando Lig (0,6 e 1,8 %), Gl (2 e 7,5%) e Ac (2 e 5%), sendo Lig e Gl em base mássica de Ac, e o último em base mássica de ureia. Avaliaram-se vinte tratamentos gerados pela matriz composto central rotacional, com seis repetições do tratamento central (CCR). Para o recobrimento, os grânulos foram dispostos em granulador tipo prato e pulverizados com as Sfg, mantido em rotação (125 rpm) e sob um fluxo de ar quente para secar ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Avaliou-se a dissolução de 1 g de ureia de cada tratamento adicionado em 200 mL de água deionizada e sob agitação. No intervalo de uma hora, coletaram-se alíquotas das soluções e dosou-se a ureia pelo método do diacetyl monoxime. Avaliou-se, também, a volatilização de N-ureia em solo para cada tratamento. Quantificou-se o N pela titulação da solução proveniente da reação do  $\text{NH}_3$  com o ácido bórico. As soluções foram coletadas em intervalos de tempo determinados, por um período de trinta e seis dias. Definiram-se as curvas cinéticas de solubilização [ureia (g) x tempo (min)] e de volatilização [N-ureia (g) x tempo (h)] de acordo com o modelo de Chapman-Richards. A partir dos modelos, estimaram-se os tempos para solubilizar e volatilizar 50 e 90 % de ureia nas massas iniciais. Estatisticamente, o Ac, a Lig e as combinações Lig-Ac e Lig-Gl, aumentaram significativamente o tempo de solubilização. Já a Gl reduziu o tempo de solubilização. A Lig reduziu a volatilização do fertilizante medido como N-ureia. A partir da otimização dos modelos obtidos, definidos pela matriz CCR, estimou-se um aumento do tempo de solubilização de 28,4 vezes e uma redução da volatilização de 24% para as formulações ótimas de cada análise. Portanto, recobrimentos com Lig, Ac e Gl apresentam potencial para redução da liberação da ureia.

Palavras-chave: Lignina Kraft; Solubilização; Volatilização; Modelo Chapman-Richards

## ABSTRACT

NASCIMENTO, Jhonatan Nolasco, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2024. **LIGNIN AND GLYCERIN BIOCOSMOSITES IN CELLULOSE ACETATE MATRIX FOR UREA COATING**. Adviser: Deusanilde de Jesus Silva. Co-adviser: Reinaldo Bertola Cantarutti.

Urea is the most used fertilizer its high solubility favors nitrogen (N) loss by NH<sub>3</sub> volatilization, especially in topdressing. Slow-release urea, which reduces losses, is obtained by coating with synthetic, hydrophobic, but not necessarily biodegradable polymers. Therefore, this is potential for using natural, biodegradable, and non-toxic polymers such as cellulose acetate and lignin. The objective of this work was to develop composites of kraft lignin (Lig), glycerin (Gl), and cellulose acetate (Ac) to coat urea granules. Filmogenic solutions (Sfg) were produced by combining Lig (0.6 and 1.8%), Gl (2 and 7.5%), and Ac (2 and 5%), with Lig and Gl in a mass base of Ac, and the latter in a mass base of urea. Twenty treatments generated by the central rotational composite matrix were evaluated, with six replications of the central treatment (RCC). For coating, the granules were arranged in a plate granulator and sprayed with Sfg, kept in rotation (125 rpm), and under a flow of hot air to dry (~100 °C). The dissolution of 1 g of urea from each treatment added in 200 mL of deionized water and under agitation was evaluated. Within one hour, aliquots of the solutions were collected, and urea was measured using the diacetyl monoxime method. The volatilization of N-urea in soil was also evaluated for each treatment. N was quantified by titration of the solution from the reaction of NH<sub>3</sub> with boric acid. The solutions were collected at a specific time, for thirty-six days. The kinetic solubilization curves [urea (g) x time (min)] and volatilization [N-urea (g) x time (h)] were defined according to the Chapman-Richards model. From the models, the times to solubilize and volatilize 50 and 90 % of urea in the initial masses were estimated. Statistically, the Ac, the Lig, and the Lig-Ac and Lig-Gl combinations significantly increased the solubilization time. Gl, on the other hand, reduced the solubilization time. Lig reduced the volatilization of fertilizer measured as N-urea. From the optimization of the models obtained, defined by the CCR matrix, it was estimated that there would be an increase in the solubilization time of 28.4 times and a reduction in volatilization of 24% for the optimal formulations of each analysis. Therefore, coatings with Lig, Ac, and Gl can potentially reduce urea release.

Keywords: Kraft lignin; Solubilization; Volatilization; Chapman-Richards

model

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Classificação de FLL e FLC baseado no princípio de liberação lenta e controlada. ....	18
Figura 2. Mecanismos de liberação de fertilizantes protegidos: a) Mecanismo de ruptura; b) mecanismo de difusão. Adaptado de Lu et al. (2022), pág. 7. ....	21
Figura 3. Esquema das principais componentes da parede celular vegetal. Nishimura et al. (2018), p. 2, adaptado por Nascimento (2022). ....	23
Figura 4. a) Fragmento da estrutura da lignina de folhosa e suas principais ligações; b) três monômeros de lignina. (LU et al., 2022). ....	24
Figura 5. Granulador do tipo prato (ou disco) utilizado para os recobrimentos. ....	32
Figura 6. Sistema de liberação em meio aquoso. ....	33
Figura 7. Sistema estático fechado para captura de NH <sub>3</sub> . ....	34
Figura 8. Fotos da ureia recoberta para todas as formulações descritas na tabela 2 .....	36
Figura 9. Espectros de FTIR da lignina, acetato de celulose e compósitos com diferentes concentrações de lignina (tratamentos 9 e 10) .....	37
Figura 10. Espectros de FTIR dos compósitos com diferentes concentrações de Acetato de celulose (tratamentos 13 e 14) .....	39
Figura 11. Variação no percentual de solubilização da ureia (y) de acordo (ou em função do) o tempo (x) .....	39
Figura 12. Superfície de resposta para o t <sub>1/2</sub> de dissolução da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulos no revestimento. ....	42
Figura 13. Superfície de resposta para o t <sub>s 0,9</sub> de dissolução da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulos no revestimento. ....	42
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do corte transversal do grânulo recoberto (A) x25 e detalhe da camada de recobrimento na superfície do grânulo, (B) x200 e (C) x1000. (Tratamento 6: Lig: 1,8 /Gl: 2 /Ac: 5) .....	43
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do corte transversal dos recobrimentos (x1000) (Variação do acetato de celulose). A: tratamento 13 (Lig: 1,2 /Gl: 4,75 /Ac: 0,98); B: Tratamento 6 (Lig: 1,8 /Gl: 2 /Ac: 5). ....	43
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da sessão transversal dos recobrimentos (Variação da Lignina). A, B e C (Tratamento 9): Lig - 0,19 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5; D, E e F (Tratamento 10): Lig - 2,2 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5. ....	45

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da seção transversal dos recobrimentos (Variação da Glicerina). A, B e C (Tratamento 11): Lig – 1,2 / Gl – 0,12 / Ac – 3,5; D, E e F (Tratamento 12): Lig - 1,2 / Gl – 9,37 / Ac - 3,5....	47
Figura 18. Variação no percentual de volatilização de amônia (y) de acordo (ou em função do) o tempo (x) .....	48
Figura 19. Superfície de resposta para o $t_{1/2}$ de volatilização da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulose no revestimento.....	50
Figura 20. Superfície de resposta para o $t_{s\ 0,9}$ de volatilização da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulose no revestimento.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis e doses dos fatores, de acordo com a matriz Central Composto Rotacional.....	30
Tabela 2. Tratamentos da matriz Central Composto Rotacional para k=3, Lignina, Glicerina e Acetato de Celulose, com respectivos níveis e dosagens .....	30
Tabela 3. Coeficientes e coeficiente de determinação do modelo de Chapman-Richards para caracterizar as curvas de solubilização da ureia em água, com os tempos para solubilizar 50 e 90 % da massa de ureia.....	40
Tabela 4. Coeficientes e coeficiente de determinação do modelo de Chapman-Richards para caracterizar as curvas de volatilização da ureia, com os tempos para volatilizar 50 e 90 % da massa de ureia.....	49

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1.	Fertilizantes.....	15
2.2.	Fertilizantes nitrogenados .....	15
2.3.	Perdas de forma de N a partir da ureia .....	16
2.4.	Fertilizantes de eficiência melhorada.....	17
2.5.	Fertilizantes de liberação lenta ou controlada .....	17
2.6.	Métodos de recobrimento.....	19
2.7.	Liberação lenta em grânulos de ureia revestidos.....	20
2.8.	Uso de compostos de fontes renováveis como material de recobrimentos.....	22
2.8.1.	Lignina.....	23
2.8.1.1.	Origem, processo de obtenção e disponibilidade .....	23
2.8.1.2.	Efeito da lignina em recobrimento de fertilizantes de liberação controlada.....	26
2.8.2.	Biopolímeros sintéticos .....	27
2.8.2.1.	Tipos de biopolímeros e biodegradabilidade.....	27
2.8.2.2.	Acetato de celulose em recobrimento de fertilizantes de liberação controlada.....	28
2.9.	Plasticizantes .....	28
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1.	Matriz e delineamento experimental.....	29
3.2.	Preparação da formulação filmogênica.....	30
3.3.	Recobrimento dos grânulos.....	31
3.4.	Teste de solubilização em água .....	32
3.5.	Teste de captura de amônia .....	34
3.6.	Análise de microscopia eletrônica de varredura .....	35
3.7.	Análise estatística .....	35
3.8.	Análise em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 36	
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
4.1.	Recobrimento da ureia com lignina, glicerina e acetato de celulose .....	36

4.2.	Avaliação da solubilidade da ureia em água, de acordo com o recobrimento .....	39
4.3.	Avaliação de recobrimentos de ureia por volatilização em solo .....	48
5	CONCLUSÕES.....	53
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
	REFERÊNCIAS.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

A adubação é uma prática agrícola extensivamente empregada para estimular as taxas de crescimento, reprodução e produção das espécies em áreas de plantio (1) a fim de atender às necessidades da população mundial em constante crescimento (2). Atualmente, estima-se que 1,2 % da energia mundial seja consumida na produção de fertilizantes, sendo 90 % destinados aos fertilizantes nitrogenados. Dessa forma, devido ao alto custo energético de produção e ao uso maciço e aos impactos no ambiente, as Nações Unidas definiram como objetivo reduzir pela metade a emissão de gases de compostos nitrogenados até 2030 (3), a fim de mitigar as mudanças climáticas, a destruição da camada de ozônio, a chuva ácida, a eutrofização e a poluição das águas (4).

No atual cenário mundial, a ureia é um dos principais fertilizantes nitrogenados (5), devido, principalmente, à sua elevada concentração de N (45-46 %). No entanto, devido à sua alta solubilidade em água e susceptibilidade às reações envolvendo atividade enzimática presente no solo, cerca de 40 % a 70 % do nitrogênio (N) são perdidos para o ambiente por volatilização ou lixiviação (2). Por conseguinte, a utilização de fertilizantes de liberação controlada (FLC) e de liberação Lenta (FLL) surgem como uma alternativa potencial para aumentar a eficiência da ureia e para atenuar os problemas ambientais (2,6).

O FLC se caracteriza por ter a função de reduzir e controlar as variáveis envolvidas na taxa de liberação de nutrientes, enquanto os FLL oferecem nutrientes às plantas lentamente e de forma menos previsível (4,7). Esses mecanismos são normalmente, fisicamente impedidos, com a aplicação de diversos materiais na superfície dos grânulos de fertilizantes (8,9). Dentre os FLL fisicamente impedidos, os fertilizantes revestidos são compostos por materiais aplicados em sua superfície, normalmente, não renováveis, como a parafina, o poliuretano, os polímeros de silicone, a poliamida e a poliácridonitrila, possuindo potencial de gerar impactos ambientais negativos, além dos já causados pelas perdas de nitrogênio (6).

Desse modo, a lignina (Lig) (10) e o acetato de celulose (Ac) (11), surgem como uma alternativa de matéria prima de fonte renovável para recobrimento ureia. O Brasil é o maior produtor de polpa de celulose branqueada de eucalipto (12). A Lig, macromolécula produzida pelo material lenhoso, é o segundo maior material presente na natureza, sendo

o primeiro se for considerada a sua aromaticidade. Em termo de disponibilidade, é um subproduto de baixo custo obtido a partir do licor negro da polpação kraft da madeira (13) com amplo potencial para aplicação no desenvolvimento de novos produtos como na produção de FLL. Estudos prévios de Meireles e colaboradores (2022), demonstraram o potencial da Lig na produção de filmes com estrutura mais fechada e, conseqüente, redução da taxa de transferência de massa ao longo de sua espessura. O Ac, que é o produto da acetilação de polpa celulósica de alta pureza, também apresenta tal potencial (14). Além disso, a Lig e o Ac possuem características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e grau de hidrofobicidade suficiente (15,16).

Ademais, a utilização de plasticizantes em compósitos de recobrimento apresenta-se como solução para aumentar a flexibilidade, aumentar a resistência e modificar a permeabilidade do filme de forma e proporcionar um melhor controle da libração. Nesse contexto, a glicerina (Gl) é extensamente empregada como plasticizante em diferentes compósitos poliméricos (17) e apresenta a vantagem de ser obtida de fontes renováveis como os óleos vegetais.

Além da natureza dos materiais utilizados nos compósitos de recobrimento, é importante que o processo de liberação do fertilizante no solo seja projetado levando em consideração diversos outros fatores como o mecanismo de recobrimento, a porosidade, a espessura, o tipo de solo, a umidade do solo, a atividade microbiana e a atividade enzimática (16). Nesse contexto, este trabalho visa avaliar a eficácia de compósito de Lig, Ac e Gl para o recobrimento e atenuação da solubilização e volatilização de grânulos de ureia.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Fertilizantes**

De forma simples, o fertilizante é uma substância fornecedora de um ou mais nutrientes para as plantas. Segundo Russel e Williams (1977), é muito provável que o homem neolítico usava fertilizante, sendo ele orgânico ou mineral. Já na Grécia e Roma antiga, segundo esses autores, havia a preocupação sobre quais materiais tinham melhor desempenho na fertilização dos solos, sendo usados cinzas, lama, refugo, marga, leguminosas e materiais semelhantes de origem natural.

Atualmente, na agricultura moderna, há grandes investimentos no uso de fertilizantes como um reflexo da volumosa demanda por alimentos. Ou seja, os fertilizantes desempenham um papel importante no crescimento da produção agrícola para suportar a também crescente demanda por alimento. Por conseguinte, surgem desafios de aprimoramento desse recurso a fim de alavancar o rendimento das plantações com menores impactos ambientais (3,19) e redução de custo das atividades agrícolas.

Como consequência ao crescente aumento da população mundial somado às limitações de terras aráveis disponíveis para produção, há a tendência de alcançar maiores produtividades, o que requer, via de regra, o uso mais intenso de fertilizantes. Todavia, a adubação com elevadas doses de fertilizantes combinadas com a elevada solubilidade destes, proporcionam elevadas perdas dos nutrientes, que podem ser intensificadas pelas chuvas e irrigação. Isso, contribui para uma menor disponibilidade de nutrientes para as culturas (20). Além dessas perdas, somadas às grandes demandas de energia e impactos ambientais negativos na produção dos fertilizantes, indicam a necessidade de suprir esses desafios (3).

### **2.2. Fertilizantes nitrogenados**

Segundo Geisseler e Scow (2014), os fertilizantes inorgânicos, sobretudo os nitrogenados, têm grande mérito nos crescentes ganhos de produtividade das culturas desde a década de 1950. A indústria de fertilizantes nitrogenados se sobressaiu após a segunda guerra mundial ultrapassando os fertilizantes fosfatados e potássicos que eram mais utilizados antes da virada do século XXI. No decorrer da guerra, diversas usinas foram construídas para suprir a demanda de nitrato de amônio para munições e, a partir

do momento que não tinha mais essa necessidade, a produção foi direcionada para a fertilização dos solos (18). Apesar disso, os fertilizantes nitrogenados têm sua produção em larga escala iniciada anteriormente, a partir do desenvolvimento do processo Haber-Bosch no início dos anos 1900 (CAO et al., 2018).

O N é fundamental para o desenvolvimento e crescimento das plantas devido às suas funções estruturais e metabólicas. As plantas, em geral, têm uma exigência alta de N em relação aos demais nutrientes. Assim, é necessário prever a liberação de N já presente no solo em função de sua matéria orgânica e ainda adicionar fontes externas de N. Essa compreensão é importante, pois o manejo desses fertilizantes depende da influência de fatores como temperatura e umidade do solo, além de características específicas de cada solo independente de condições ambientais semelhantes (23).

Do ponto de vista econômico, a ureia [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] é um dos mais importantes fertilizantes nitrogenados disponíveis comercialmente (5). O uso da ureia sintética como fertilizante começou em 1935, porém ela só ganhou o mercado após a segunda guerra mundial. Em 1975, a ureia era o principal fertilizante nitrogenado do mundo (18).

De acordo com Xia et al. (2022), em 2020, a demanda mundial pela ureia chegou a 187,8 milhões de toneladas métricas e deve crescer cerca de 2 % ao ano. Cerca de 80 % da produção de ureia é voltada para o uso em fertilizantes. Apesar de apresentar grandes vantagens, a aplicação da ureia em sua forma pura ocasiona perdas significativas de nitrogênio por volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ) na atmosfera (5,25).

### 2.3. Perdas de forma de N a partir da ureia

A ureia, em contato com o solo, desencadeia uma sequência de reações bioquímicas em conjunto a uma conversão substancial para liberar o nitrogênio que é absorvido pela planta (26). Na Equação 1, abaixo, é mostrada uma representação esquemática simplificada da reação de hidrólise da ureia em solo.



A urease é uma exoenzima de solo produzida por bactérias, fungos e actinomicetos. Ela é responsável pela hidrólise da ureia,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . A urease causa a formação de carbonato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , que se decompõe rapidamente em amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), bicarbonato e hidroxila, o que leva a um aumento do pH em torno dos grânulos do fertilizante.

Consequentemente, mesmo em solos ácidos, a ureia pode sofrer perdas de N por volatilização de  $\text{NH}_3$  (26).

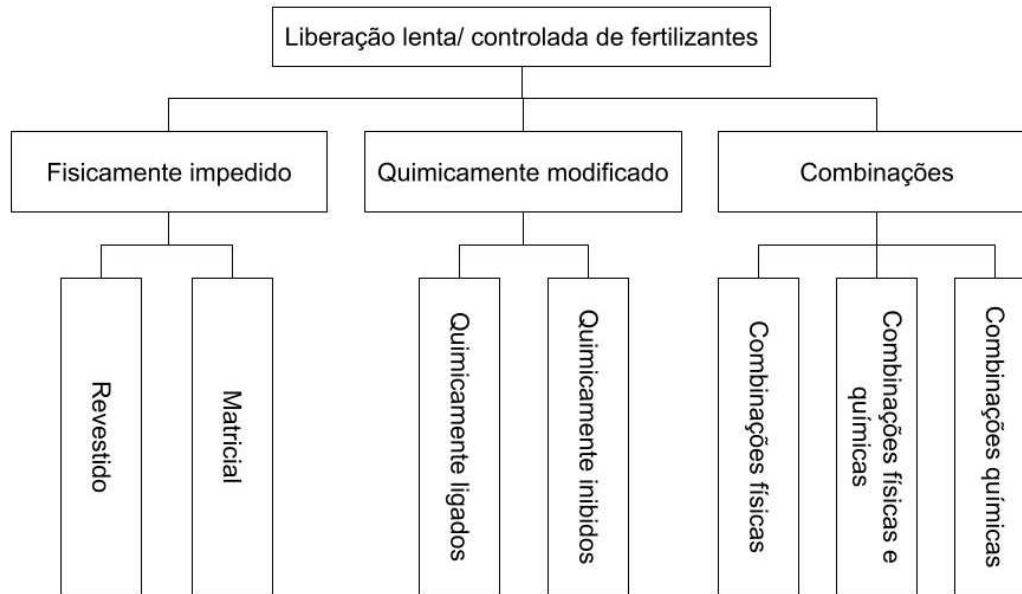
#### **2.4. Fertilizantes de eficiência melhorada**

A busca pela melhor eficiência agrônômica dos fertilizantes e redução dos potenciais impactos ambientais por eles gerados, levou ao desenvolvimento de diversos tipos de fertilizantes chamados de liberação lenta (FLL) ou, controlada (FLC) nas últimas décadas. Esses fertilizantes têm a função principal de prolongar o tempo de liberação, de forma a manter quantidade maior de nutriente disponível para absorção pelas plantas sem que haja grandes perdas externas (5,27). Segundo Santos et al. (2021) e Fertahi et al. (2021), apesar de os FLL e FLC serem usados como sinônimos, os FLL oferecem nutrientes às plantas de forma menos previsível em uma taxa mais lenta em relação a outros produtos mais solúveis, já os FLC são desenvolvidos para fornecer nutrientes ao longo do tempo em uma taxa mais lenta e previsível sob condições específicas.

Em consequência das características e propriedades do solo, como a textura, a umidade, o pH, a temperatura e os microrganismos, são necessárias à aplicação de diferentes materiais para a liberação, diferentes mecanismos de liberação e diferentes ciclos de aplicação (8). Portanto, para mitigar os problemas ambientais causados pela liberação rápida, os fertilizantes de liberação lenta ou controlada são considerados a abordagem mais eficaz e podem ser encontrados no mercado em duas principais vertentes: os quimicamente modificados e os fisicamente revestidos (6).

#### **2.5. Fertilizantes de liberação lenta ou controlada**

De acordo com Beig et al. (2020) e Trankel (2010), os fertilizantes de liberação lenta ou controlada são classificados com base no mecanismo e no tipo de material utilizado. Há três tipos principais, sendo eles os quimicamente modificados (liberação lenta), os fisicamente protegidos (liberação controlada) ou uma combinação de ambos. Na modificação química, os componentes dos fertilizantes são combinados com materiais poliméricos por meio de reticulação ou enxerto. Por outro lado, os FLC fisicamente protegidos utilizam uma barreira física para controlar o tempo de liberação de nutrientes, conforme relatado por LU et al. (2022). As principais classificações estão mostradas na Figura 1.



**Figura 1.** Classificação de FLL e FLC baseado no princípio de liberação lenta e controlada.

Os fertilizantes podem ser modificados fisicamente para evitar o contato direto com o solo, usando uma camada de recobrimento ou uma matriz que controla a entrada de água no interior do fertilizante. Esses fertilizantes são divididos em duas categorias principais: fertilizantes revestidos e fertilizantes matriciais (FU et al., 2018).

Os fertilizantes revestidos são compostos por uma camada ou múltiplas camadas de um material inerte aplicado na superfície dos grânulos, formando um filme compacto e de baixa permeabilidade. As diferentes propriedades da estrutura da membrana resultam em diferentes efeitos de liberação, dependendo dos materiais utilizados (FU et al., 2018).

Já o fertilizante matricial se baseia em compostos produzidos a partir de mecanismos e materiais de matriz semelhantes. A liberação dos nutrientes é alcançada por meio da desorção de nutrientes por meio de materiais funcionais, dissolução ou degradação de seus próprios materiais. Existem dois tipos de liberação, a adsorção de nutrientes e o controle de difusão (FU et al., 2018).

Quanto aos fertilizantes quimicamente modificados, os compostos são conectados quimicamente à matriz do polímero com ligações reversíveis evitando a dissolução ou transformação rápida dos nutrientes. A liberação de nutrientes ocorre quando essas ligações químicas são rompidas. Existem duas categorias de fertilizantes de liberação lenta: fertilizantes quimicamente ligados e fertilizantes quimicamente inibidos. Embora

esse tipo de fertilizante apresente uma liberação mais lenta, o custo de produção é relativamente mais alto (30,31).

Os fertilizantes quimicamente ligados são compostos por fertilizantes e materiais químicos que são ligados por meio de ligações covalentes ou iônicas para produzir um composto pouco solúvel ou insolúvel em água. Já os quimicamente inibidos liberam os nutrientes lentamente usando inibidores como os de urease e de nitrificação, por exemplo. Inibidores comuns incluem hidroquinona, ácido acetohidroxâmico, piridina e dicianodiamida. No entanto, muitos inibidores têm efeitos ambientais negativos e curta eficácia (31).

## **2.6. Métodos de recobrimento**

A qualidade dos recobrimentos em fertilizantes fisicamente protegidos é um fator essencial para controlar a liberação de nutrientes, sendo influenciada pelos métodos de recobrimento utilizados. Existem diversas técnicas disponíveis para produzir recobrimentos em fertilizantes granulados, tais como imersão do fertilizante, pulverização em disco rotativo ou leito fluidizado (26,29,32).

O processo de imersão para recobrimento de fertilizantes granulados envolve o mergulho dos grânulos em uma formulação de recobrimento que se fixa à superfície dos mesmos, seguida da etapa de secagem. No entanto, uma desvantagem desse método é que os grânulos solúveis em água podem ser parcialmente dissolvidos. Além disso, se a formulação de recobrimento for muito viscosa, pode ocorrer aderência entre os grânulos, o que pode levar a danos no recobrimento quando os grânulos são separados após a secagem (26,29)

Um dos métodos comumente usados para revestir grânulos de fertilizantes com soluções poliméricas é o de disco rotativo. Nesse processo, um spray contendo solução de recobrimento é aplicado na superfície dos grânulos. O sistema utiliza um bico de pulverização atomizador de ar localizado no centro do disco para pulverizar a formulação. Uma corrente de ar quente é empregada para evaporar o solvente e secar os grânulos revestidos. À medida que o disco gira, os grânulos caem em cascata na zona de pulverização sob a força gravitacional. Após um período de circulação, os grânulos podem retornar à zona de pulverização e as etapas de recobrimento e secagem são repetidas (29).

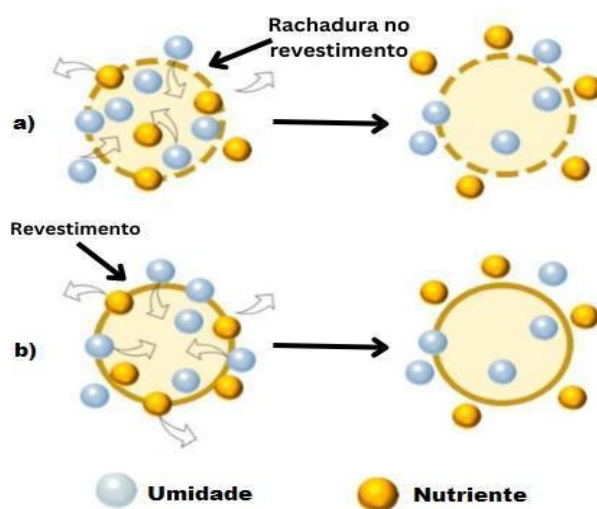
De forma geral, o método de disco rotativo beneficia o processo de recobrimento ao minimizar o atrito entre os grânulos, que são misturados de maneira suave, reduzindo danos mecânicos. Todavia, obter uma espessura uniforme para a camada revestida em todo o lote de fertilizante não é uma tarefa fácil, a menos que sejam utilizadas grandes quantidades de materiais de recobrimento. Dessa forma, além da velocidade de rotação, as dimensões, a vazão de pulverização, o material de pulverização, a umidade do leito e a temperatura são parâmetros que afetam diretamente a qualidade do recobrimento (26,29).

Os leitos fluidizados são utilizados para revestir grânulos por meio da fluidização com ar quente, enquanto suspensões ou soluções são pulverizadas sobre eles. De acordo com Fertahi et al. (2021), o processo de recobrimento em leitos fluidizados é controlado por três aspectos principais: (a) a fluidização, que é determinada pela vazão do ar de entrada, dimensões e tipo do equipamento, tamanho e densidade das partículas, características da superfície do substrato e tamanho do lote; (b) o recobrimento, que é influenciado pela posição e desenho do bocal, tamanho da gota, viscosidade, tensão superficial e densidade, pressão de injeção, ar de atomização e vazão do líquido de recobrimento; e, por fim, (c) os parâmetros de secagem, que incluem a temperatura de entrada e saída, vazão de ar de entrada e a umidade do ar. Entretanto, embora o método de leito fluidizado produza uma camada uniforme e com grau preciso de recobrimento de filme, o movimento intenso dos grânulos pode gerar uma alta tensão mecânica, o que pode afetar a qualidade dos recobrimentos e, conseqüentemente, o comportamento de liberação através desses recobrimentos. Além disso, o atrito é um fator que pode comprometer a qualidade dos recobrimentos nesse processo (29).

### **2.7. Liberação lenta em grânulos de ureia revestidos**

De acordo com a literatura, a tecnologia de recobrimento é uma alternativa viável para promover a liberação lenta de nitrogênio para as plantas, ao mesmo tempo em que reduz as perdas e efeitos de contaminação. Isso se deve, em grande parte, ao fato de que as taxas de dissolução e liberação da ureia são controladas pela presença da barreira física do recobrimento que impede a rápida exposição da ureia à água (31). Segundo Fertahi et al. (2021), diversos fatores podem afetar a taxa de liberação de nutrientes por meio de recobrimentos poliméricos. Entre os parâmetros mais relevantes, destacam-se a natureza do polímero (hidrofílico ou hidrofóbico), sua concentração na formulação de

recobrimento, a viscosidade da solução, os agentes modificadores adicionados, o número de camadas e os métodos utilizados para o recobrimento. De acordo com aqueles autores, esses parâmetros são interdependentes e influenciam a espessura e a porosidade da camada de recobrimento, determinando, conseqüentemente, a taxa de liberação de nutrientes. Portanto, segundo Heuchan et al. (2019), a liberação pode ocorrer por ruptura ou por difusão. O mecanismo de ruptura funciona com uma diferença de pressão osmótica entre a parte externa e interna do recobrimento por meio da penetração de água, até a dissolução do nutriente e o rompimento do recobrimento como mostrado na Figura 2a. Já o mecanismo de difusão funciona em função da diferença de concentração de nutrientes dentro e fora do recobrimento (Figura 2b) (8,26,30).



**Figura 2.** Mecanismos de liberação de fertilizantes protegidos: a) Mecanismo de ruptura; b) mecanismo de difusão. Adaptado de Lu et al. (2022), pág. 7.

A taxa de liberação de ureia revestida pode ser explicada pelo modelo de difusão multiestágios apresentado por Liu et al. (2008). De forma descritiva, a água começa a penetrar através do recobrimento, ocorrendo a condensação após sua penetração na parte central do grânulo de fertilizante juntamente com a liberação gradual de nutrientes. Posteriormente, devido ao aumento gradual da pressão osmótica no núcleo do grânulo, o recobrimento da ureia começa a formar bolhas, levando a dois mecanismos possíveis. Se o valor da pressão osmótica supera a resistência criada pelo material de cobertura, o recobrimento do material começa a rachar e todo o nutriente é liberado do grânulo de ureia rapidamente (mecanismo de ruptura). No entanto, se a resistência do filme for elevada o suficiente para suportar a pressão osmótica acumulada, o nitrogênio é liberado muito lentamente seguindo o fenômeno de difusão no qual a força que impulsiona todo o

processo é a concentração ou a diferença de pressão, ou ambos. Ainda, segundo os autores, normalmente, os recobrimentos modificados ou a base de enxofre são frágeis e seguem o mecanismo de falha, enquanto o fertilizante de ureia revestido com polímero obedece ao processo de difusão para descarga de nutrientes.

## **2.8. Uso de compostos de fontes renováveis como material de recobrimentos**

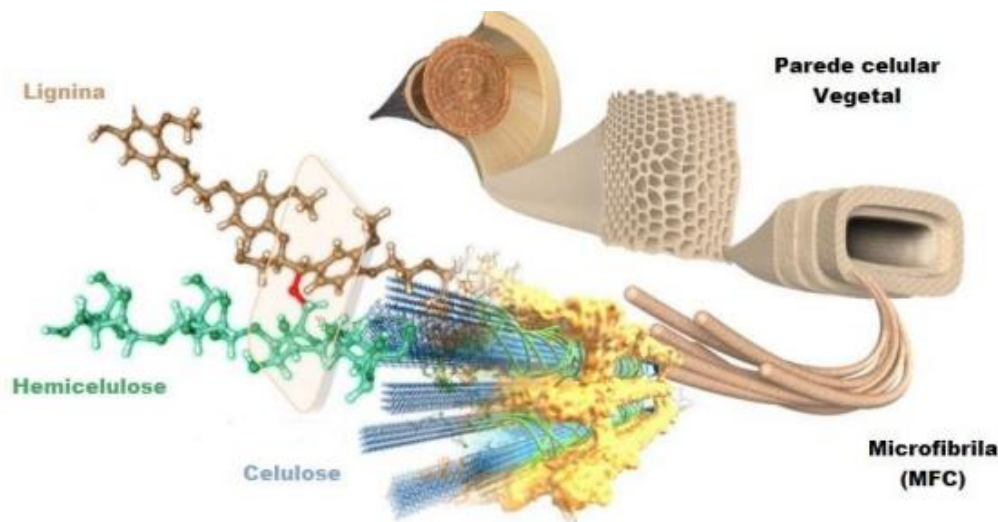
Atualmente, uma variedade de materiais é estudada e aplicada na produção de fertilizantes de FLL, sendo os polímeros sintéticos a base de petróleo (poliuretano, cloreto de polivinila, polissulfona e poliacrilato), os mais utilizados (35). Porém, há diversas desvantagens na aplicação desses materiais, como: baixa sustentabilidade, não biodegradabilidade, os altos custos, além de serem prejudiciais ao ambiente (36). Segundo Heuchan et al. (2019) e Kassem et al. (2021), os recobrimentos de fontes fósseis podem provocar o acúmulo de resíduos sintéticos (micro plásticos) e a possível geração de subprodutos tóxicos ao ambiente.

Estudos recentes têm focado no desenvolvimento de fertilizantes ecologicamente corretos, com aplicação de polímeros biodegradáveis de origem biológica, incluindo óleo vegetal, lignina, quitina, queratina, celulose e amido, devido à sua abundância na natureza, baixo custo, baixa impureza, não toxicidade e possibilidade de modificação (37,38). Além disso, Kassem et al. (2021) discutiram o surgimento de estudos trabalhando em combinações de polímeros sintéticos com biomassa ou polímeros naturais derivados de biomassa para favorecer as propriedades do material final, como biodegradabilidade, desempenho mecânico, capacidade absorção, tal como para reduzir custos.

A utilização da biomassa lignocelulósica como potencial matéria-prima para fracionamento e conversão em produtos de alto valor agregado ou energéticos tem chamado a atenção de cientistas de todo o mundo que buscam uma transformação verde de nossos sistemas produtivos. Essa biomassa é uma fonte valiosa e subvalorizada de produtos químicos renováveis nas indústrias de processamento, direta ou indiretamente, para a produção de moléculas para alimentos, saúde, remédios, energia, materiais e indústria química (39).

A biomassa lignocelulósica é um material composto das células vegetais, formada principalmente por celulose, hemicelulose e lignina e, no total, representam 90% da matéria seca da biomassa terrestre. Na Figura 3, é mostrada uma representação

esquemática da parede celular vegetal com os seus componentes. De fato, os teores de cada componente podem variar em cada espécie vegetal (40).

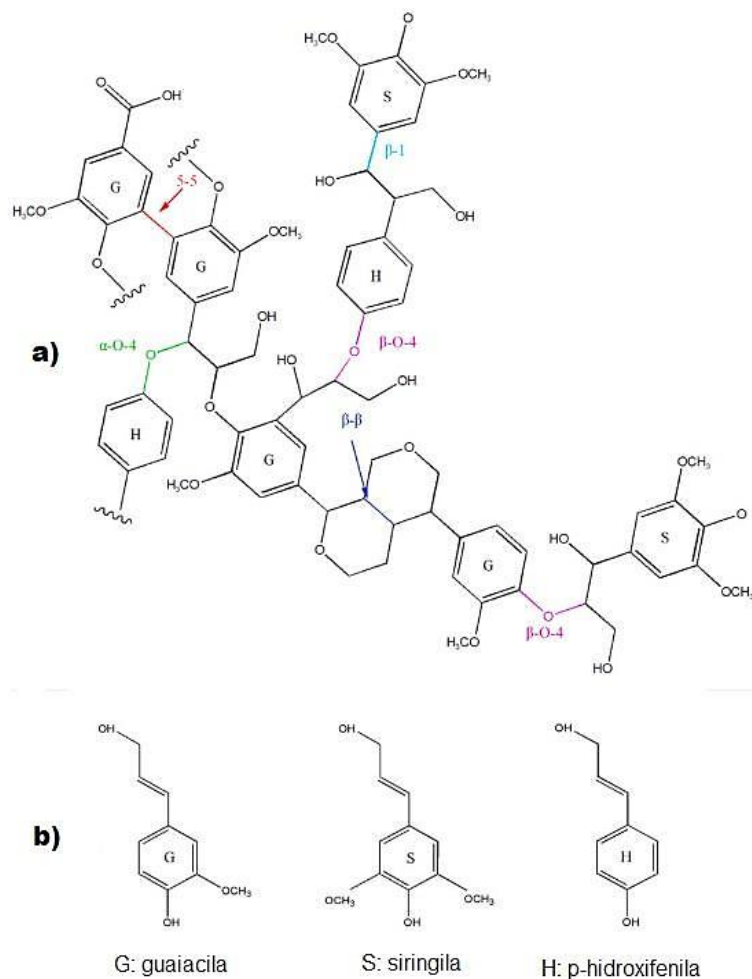


**Figura 3.** Esquema das principais componentes da parede celular vegetal. Nishimura et al. (2018), p. 2, adaptado por Nascimento (2022).

### 2.8.1. Lignina

#### 2.8.1.1. Origem, processo de obtenção e disponibilidade

A lignina é um polifenol complexo, amorfo e tridimensional composto por estruturas metoxiladas de fenilpropano e é essencial para a vida dos tecidos vasculares vegetais (41,42), representando cerca de 15 a 35% da biomassa lignocelulósica na terra (43). Além disso, é responsável pela resistência mecânica da planta, protege os tecidos do ataque microbiano e também possui propriedades antioxidantes (44). A estrutura molecular da lignina é muito complexa e varia entre as espécies vegetais. Usualmente, é composta por três grupos fenilpropano (unidade G: guaicila, unidade S: siringila, unidade H: p-hidroxifenila) (Figura 4b) via ligações éter arílico ( $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4, 4-O-5) ou ligações carbono-carbono ( $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5, 5-5) e as ligações ocorrem aleatoriamente como mostra a Figura 4a (45).



**Figura 4.** a) Fragmento da estrutura da lignina de folhosa e suas principais ligações; b) três monômeros de lignina. (LU et al., 2022).

Segundo Song et al. (2019), a lignina está presente na madeira dura, madeira macia e gramíneas e seu conteúdo é de 25-35 %, 18-22 % e 16-25 %, respectivamente. Juntamente com a celulose e a hemicelulose, a lignina forma uma matriz que proporciona o aumento da resistência mecânica das células de tecidos vegetais. Ademais, os polissacarídeos são hidrofílicos, enquanto a lignina é hidrofóbica (SONG et al., 2019).

Cerca de 50 milhões de toneladas de lignina são produzidas em todo o mundo a cada ano nas indústrias de celulose, 98 % a 99 % das quais são incineradas para conversão em vapor para o processo. Apenas 1 % a 2 % da lignina da indústria (lignina técnica) é utilizada para outros fins (36,46).

A lignina técnica é um subproduto da indústria de celulose, proveniente da polpação da madeira. E pode ser obtida por diferentes métodos, subdividindo-se em três principais categorias: lignina de solvente orgânico (OSL), lignossulfonato (processo sulfito ácido)

e lignina alcalina (processos alcalinos, soda e sulfato ou kraft). A OSL é produzida por meio de um solvente orgânico e apresenta baixa massa molar, distribuição de massa molar estreita, baixo rendimento e boa solubilidade apenas em solventes orgânicos. O lignossulfato é produzido pela hidrólise ácida e tem boa solubilidade em água devido ao seu grupo ácido sulfônico hidrofílico, o que melhora muito sua reatividade (45). As ligninas alcalinas são isoladas do licor negro após acidificação. Esse é um subproduto do processamento da madeira, na forma de cavacos, em soluções alcalinas fortes (processos SODA e KRAFT).

A lignina alcalina em geral contém um grande número de grupos hidroxila e é frequentemente usada para preparar adesivos termofixos de resina fenólica. Além disso, ela é insolúvel em água e em meios ácidos e neutros, mas é solúvel em solventes com forte capacidade de formação de ligações de hidrogênio, como em solução aquosa de hidróxido de sódio, dioxano, acetona e piridina (45). Nesse contexto, segundo Chakar e Ragauskas (2004), em um cozimento kraft convencional, o licor branco (solução aquosa de hidróxido de sódio de sulfeto de sódio) reage com os cavacos de madeira no digestor a pressão e temperatura controladas. Durante o processo, os ânions hidróxido, sulfeto e hidrossulfeto fragmentam a lignina em partes menores solúveis em água/álcali.

A polpação kraft se destacou em relação às técnicas de polpação sulfito. A lignina, subproduto desse processo, é solúvel apenas em valores de pH elevados e precipita após a diluição ou redução do pH (42). Particularmente, a remoção de parte da lignina do licor negro reduz a sua carga térmica na caldeira de recuperação (46). Conseqüentemente, é essencial trazer em consideração o custo de valorização da lignina para compensar sua remoção da produção de vapor industrial.

O licor negro kraft é utilizado para geração de energia em fábrica de celulose. Dessa forma, importante para a sustentabilidade energética desse tipo de processo. Entretanto, uma alternativa que pode ser utilizada para corrigir situações de sobre carga na etapa de recuperação química é a remoção de sólido do licor. Dentre outros processos desenvolvidos para precipitação da lignina, o *Lignoboost*<sup>®</sup> e o *Lignoforce System*<sup>TM</sup> são os mais utilizados. Quando removido do evaporador kraft (30 % a 45 % de sólidos, m/m), o licor passa por quatro etapas principais: acidificação (usando dióxido de carbono dos gases da etapa de calcinação), maturação, filtração, redispersão em meio ácido (ácido sulfúrico) e filtração e lavagem (13,48,49). No entanto, ainda são necessários maiores entendimentos sobre os mecanismos fundamentais que impulsionam a etapa de

precipitação da lignina. Sabe-se que, à medida que o pH do licor negro é reduzido, ocorre a protonação dos grupos hidroxila ionizados nos fragmentos de lignina, fazendo com que as forças hidrofóbicas e de Van Der Waals dominem, resultando na sua agregação e precipitação subsequente, proporcionando a formação de aglomerados de lignina (50).

### **2.8.1.2. Efeito da lignina em recobrimento de fertilizantes de liberação controlada**

Segundo Kassem et al. (2021), a lignina está entre os principais biopolímeros aplicados na produção de recobrimento de fertilizantes assim como, a celulose, quitosana e o alginato de sódio. Além disso, estudos têm associado diferentes materiais para a formação de biocompósitos, a fim de beneficiar as propriedades do material final, como biodegradabilidade, desempenho mecânico, capacidade de absorção e redução de custos.

Nesse contexto, os FLL com adição de lignina têm a função de diminuir a taxa de liberação de nutrientes do núcleo do grânulo, assim como ajustar a espessura do recobrimento, para reduzir o processo de lixiviação (51).

De forma geral, os fertilizantes revestidos com lignina apresentam um efeito de liberação lenta significativamente aprimorado, com um período de liberação 20 a 30 vezes maior do que os fertilizantes não revestidos. Contudo, muitos materiais de recobrimento à base de lignina apresentam deficiências, tais como recobrimento irregular, grande porosidade superficial e rachaduras, o que leva a um desempenho instável de liberação de nutrientes de fertilizantes. Assim, a otimização de materiais de recobrimento tem sido um tópico importante na pesquisa atualmente (8,10).

Para além da melhoria da hidrofobicidade dos materiais revestidos com lignina, é importante explorar maneiras de dissolver a lignina para formar uma dispersão uniforme. Além disso, é fundamental otimizar o processo de recobrimento para melhorar a taxa e a qualidade do recobrimento a fim de alcançar um efeito de liberação controlada estável (8,10).

Ademais, a lignina é um dos precursores do ácido húmico, a substância química básica que forma a matéria orgânica do solo e afeta a estrutura e a atividade biológica do mesmo. Ao mesmo tempo, como um possível inibidor da urease, a lignina pode reduzir a taxa de nitrificação da ureia e fazer com que a ureia permaneça mais tempo no solo (52). Além disso, a lignina tem papel de enchimento devido à rede tridimensional de heteropolímeros

aromáticos, altamente complexa, de unidades de fenilpropano, o que ajuda a aumentar sua hidrofobicidade (35).

## **2.8.2. Biopolímeros sintéticos**

### **2.8.2.1. Tipos de biopolímeros e biodegradabilidade**

Há uma falta de concordância na definição de biopolímeros, com alguns pesquisadores definindo-os como polímeros produzidos por seres vivos derivados da biomassa, como plantas, algas, animais e fungos. Outros afirmam que qualquer polímero biodegradável, biocompatível e não tóxico pode ser considerado um biopolímero, mesmo que seja gerado por meios sintéticos (29). De acordo com Yaashikaa, Senthil Kumar e Karishma (2022), os biopolímeros são categorizados em duas classes com base em sua origem: natural e sintética. As proteínas, poliésteres e polissacarídeos são exemplos de biopolímeros naturais. Biopolímeros à base de proteínas incluem elastina, colágeno, queratina e glúten, enquanto quitosana, celulose e quitina são exemplos de biopolímeros a base de polissacarídeos. As ligações glicosídicas conectam sacarídeos monoméricos em biopolímeros de polissacarídeos. Os biopolímeros sintéticos podem ser produzidos a partir de biomassa por meio de fermentação ou de processos químicos, ou podem ser sintetizados diretamente a partir de recursos de materiais fósseis.

Os biopolímeros são conhecidos por serem relativamente mais baratos do que os polímeros sintéticos usados como materiais de revestimento convencionais, cujo custo depende muito dos métodos de extração, purificação ou produção empregados. Além disso, os biopolímeros apresentam várias outras vantagens, incluindo a biodegradabilidade no solo, a não toxicidade, uma boa capacidade de retenção de água no solo, redução do estresse oxidativo, melhoria da agregação de partículas e mínima erosão do solo (29).

O acetato de celulose (Ac) é um dos ésteres orgânicos mais importantes, obtido a partir da acetilação de um polímero de fonte renovável modificado, e tem ótimas propriedades para diversas aplicações como as indústrias têxtil, de plásticos e de filmes. A sua principal característica está relacionada ao seu grau de substituição (DS), pois isso influencia na sua solubilidade. O Ac com um  $DS > 2,5$  é solúvel em diclorometano, com um DS de 2,0–2,5, é solúvel em acetona, dioxano e acetato de metila, enquanto para um DS de  $> 0,8$ , é solúvel em ácido acético (44,54).

Entre as vantagens do Ac estão o baixo custo e bom desempenho, se comparado a outros polímeros, também é um material leve, com boas propriedades de barreira e com grande aplicação em biocompósitos. Quanto à sua biodegradabilidade, inicialmente os estudos concluíram incorretamente que este material não era biodegradável pois os testes eram feitos com organismos degradadores de celulose. Posteriormente, aprendeu-se que as enzimas acetil esterase são comuns em microrganismos, de forma a propiciar a degradação do Ac (44,54).

#### **2.8.2.2. Acetato de celulose em recobrimento de fertilizantes de liberação controlada**

Os fertilizantes químicos normalmente possuem propriedades solúveis em água e seus compostos ativos são liberados rapidamente quando entram em contato com a mesma. Para evitar uma grande liberação de fertilizantes, é crucial controlar a entrada de água na estrutura do grânulo, o que pode ser feito por meio da modificação da estrutura composta para que ela seja menos hidrofílica (30).

O Ac é uma opção atraente para esse fim devido ao seu baixo custo, boa biodegradabilidade, não toxicidade (55) e sua menor hidroflicidade (dependente do DS dos grupos OH pelo grupo acetil) (30) em comparação a outros compostos. Isso permite o controle da taxa de liberação de fertilizantes. Além disso, o uso de Ac no material de recobrimento acelera a sua degradação em condições aeróbicas, o que é preferível em relação à acumulação de resíduos de recobrimento não biodegradáveis em áreas cultiváveis (14). El Assimi et al. (2021), por exemplo, relataram excelentes resultados na aplicação de biocompósitos de polilactídeo e acetato de celulose, ao proporcionar o controle da espessura do recobrimento e promover a liberação controlada de fósforos por meio do recobrimento de fertilizantes granulados. Em trabalho desenvolvido por Mejía (2020), concluiu-se que a utilização de Ac no recobrimento de grânulos de ureia foi eficaz para reduzir a solubilização e a volatilização de amônia (56).

### **2.9. Plasticizantes**

Segundo Beig et al. (2020), a razão pela qual houve a paralização da produção de recobrimentos de enxofre em ureia, foi o grande impacto, econômico e no processo de produção que a adição de plasticizantes teve ao neutralizar o rápido mecanismo de ruptura

de recobrimentos. Dentro desse contexto, é comum que os plasticizantes sejam adicionados à formulação dos recobrimentos fertilizantes, com o objetivo de aprimorar a flexibilidade dos filmes e aumentar as propriedades mecânicas do invólucro do recobrimento, conforme destacado por Fertahi et al. (2020). Além disso, a incorporação desses compostos pode contribuir para melhorar as uniformidades de distribuição e do recobrimento (26).

A adição de plasticizantes pode modificar a permeabilidade do polímero, impactando no fluxo difusivo. Plasticizantes hidrofílicos se dissolvem facilmente em meio aquoso, o que pode afetar a dispersão do polímero e aumentar as taxas de difusão. Em contrapartida, os plasticizantes hidrofóbicos permitem o fechamento eficaz de micro espaços no polímero, reduzindo as taxas de difusão (58). Por isso, é crucial regular a entrada de água na estrutura composta para controlar a liberação do fertilizante, como destacado por Firmanda e colaboradores (30). Entre os plasticizantes mais utilizados, destaca-se o glicerol, devido à sua alta capacidade de plastificação e estabilidade térmica, conforme ressaltado por Fertahi et al. (57). Ainda, o glicerol é considerado um plasticizante originário de fontes renováveis, como óleos e gorduras vegetais e animais.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizada uma fração de lignina precipitada com ácido sulfúrico na faixa de pH 3 a 6, extraída de amostra de licor negro kraft do sistema de recuperação de fábrica de polpa branqueada de eucalipto, proveniente da pesquisa de Meireles (2022). Além disso, foram utilizados acetato de celulose (GS = 2,5; MM = 2.024.000 g.mol<sup>-1</sup>), cedido pelo Cerdia Brasil Indústria e Comércio Ltda; acetona P.A. (Alphatec) 99,5 %; Glicerina P.A. (Proquímios), 99,5 %, ureia granulada 46% (Fertipar Sudeste), 2,3-butanedione monoxime, thiosemicarbizide, ácido fosfórico e ácido sulfúrico P.A. 98 %. Ácido Clorídrico, ácido bórico, solo de pastagem com elevada atividade ureolítica,

#### **3.1. Matriz e delineamento experimental**

Os tratamentos compuseram a matriz experimental Composto Central Rotacional  $2^k + 2k + n$ , em que, k foram três fatores (lignina, glicerina e acetato de celulose), “2” refere-se aos pontos axiais “ $\pm\alpha$ ” e o “n” é o número de repetições do ponto central da matriz (seis). Assim, a estrutura da matriz foi:  $2^3 + 2 \times 3 + 6$ . As dosagens e os níveis dos fatores

estudados estão apresentados na Tabela 1. Os tratamentos, de acordo com esta matriz, estão apresentados na Tabela 2. Os tratamentos foram desenvolvidos de acordo com um delineamento experimental inteiramente ao acaso.

**Tabela 1. Níveis e doses dos fatores, de acordo com a matriz Central Composto Rotacional.**

Fator	Nível e dose				
	$\alpha = -1,682$	-1	0	1	$\alpha = 1,682$
	%				
Lignina **	0,191	0,6	1,2	1,8	2,209
Glicerina **	0,125	2,0	4,75	7,5	9,376
Acetato de celulose *	0,977	2,0	3,5	5,0	6,023

\*base massa de fertilizante; \*\* base massa de acetato de celulose;

**Tabela 2. Tratamentos da matriz Central Composto Rotacional para k=3, Lignina, Glicerina e Acetato de Celulose, com respectivos níveis e dosagens**

Nº	Nível			Dose		
	Lignina	Glicerina	Acetato	Lignina	Glicerina	Acetato
1	-1	-1	-1	0,6	2,0	2,0
2	-1	-1	1	0,6	2,0	5,0
3	-1	1	-1	0,6	7,5	2,0
4	-1	1	1	0,6	7,5	5,0
5	1	-1	-1	1,8	2,0	2,0
6	1	-1	1	1,8	2,0	5,0
7	1	1	-1	1,8	7,5	2,0
8	1	1	0	1,8	7,5	5,0
9	-1,682	0	0	0,191	4,8	3,5
10	1,682	0	0	2,209	4,8	3,5
11	0	-1,682	0	1,2	0,125	3,5
12	0	1,682	0	1,2	9,375	3,5
13	0	0	-1,682	1,2	4,8	0,977
14	0	0	1,682	1,2	4,8	6,023
15	0	0	0	1,2	4,8	3,5
16	0	0	0	1,2	4,8	3,5
17	0	0	0	1,2	4,8	3,5
18	0	0	0	1,2	4,8	3,5
19	0	0	0	1,2	4,8	3,5
20	0	0	0	1,2	4,8	3,5

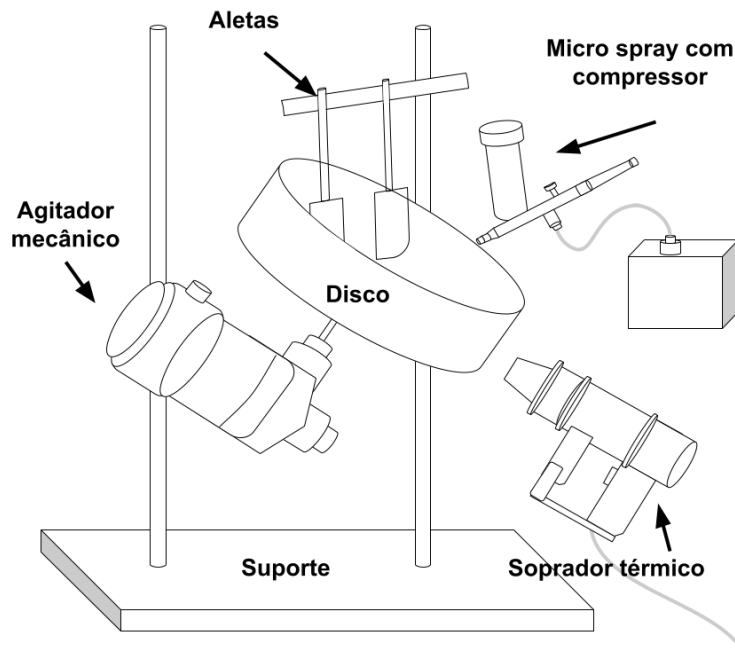
### 3.2. Preparação da formulação filmogênica

O volume de acetona P.A. utilizado foi determinado com base na massa de acetato de celulose, para preparar uma solução 2% (m/v). Conforme a Tabela 1, a massa de lignina, em pó, foi dispersada em acetona, inicialmente, seguida de um banho de ultrassom por 60 min. Em seguida, foi adicionada a massa de acetato de celulose e, após 15 min, tempo

em que os flocos de acetato de celulose se solubilizam, foi adicionada a glicerina. Essas formulações passaram por agitação em mesa agitadora orbital, por 24 horas, em Erlenmeyer hermeticamente fechado. Metodologia adaptada de Sadeghifar et al. (2017). Todas as formulações seguiram a matriz Composto Central Rotacional (Tabela 3).

### **3.3. Recobrimento dos grânulos**

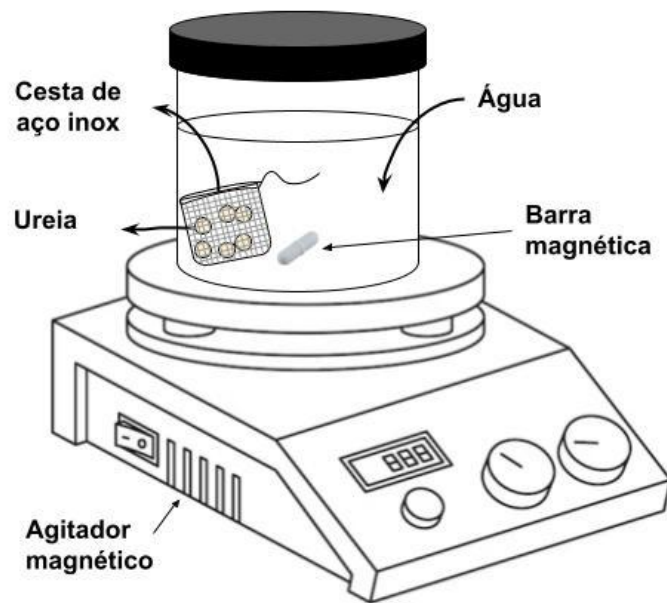
Para o recobrimento dos fertilizantes, foi desenvolvido um granulador do tipo disco e seus componentes, com capacidade de operação para bateladas de 100 g de fertilizante (Figura 5). O granulador, montado dentro de uma capela de exaustão, foi composto por um disco rotativo (efetivamente, uma bandeja), com inclinação de 40° em relação à superfície horizontal e acionado por um agitador mecânico (125 rpm). Para propiciar uma maior homogeneidade na circulação dos grânulos, foram instaladas duas aletas radiais ao disco, de modo a interromper o fluxo circular contínuo dos grânulos. Para pulverizar os grânulos com a solução filmogênica, foi utilizado um sistema de pulverização constituído por um microspray e uma bomba peristáltica. Foram realizados ensaios em escala laboratorial com 100 gramas de grânulos de ureia, com granulometria na faixa de 2,36 - 3,35 mm, fração que foi retida entre as peneiras de 6 e 8 mesh. Durante o processo de recobrimento, o disco foi aquecido com uma pistola com ventilação de ar quente regulada entre 100 e 120 °C para que houvesse a evaporação do solvente e, conseqüentemente, a formação do filme sobre o grânulo, eliminando a necessidade de secagem adicional. Após este recobrimento, os grânulos foram armazenados em local isento de umidade, a temperatura ambiente, em torno de 25°C (60).



**Figura 5.** Granulador do tipo prato (ou disco) utilizado para os recobrimentos.

### 3.4. Teste de solubilização em água

Foram realizados ensaios de solubilização de ureia em água para avaliar a taxa de solubilização em função do tempo, à temperatura ambiente. Para isso, 1 (um) grama de ureia encapsulada em cada formulação polimérica foi colocada em uma esfera de inox fechada com trama menor que o diâmetro dos grânulos, posteriormente, a esfera de inox contendo a ureia foi colocada em béqueres de 250 mL contendo 200 mL de água destilada. O ensaio é mantido sob agitação branda, a fim de garantir que o teor do analito medido no meio líquido seja homogêneo e corresponda à difusão do composto analisado para o meio, e não a liberação devido à ação mecânica do agitador. Foram coletadas alíquotas de 500  $\mu$ L em diferentes tempos, sendo o mesmo volume em água destilada devolvido para o béquer a fim de manter o meio em volume constante (61). O sistema de liberação é ilustrado na Figura 6.



**Figura 6.** Sistema de liberação em meio aquoso.

A concentração de ureia liberada foi determinada utilizando Espectrometria UV-Vis (Espectrofotômetro UV-Vis IL-0082-Y-NM-BI), seguindo a metodologia proposta por Douglas e Bremner (62). O método foi adaptado e consiste na medição da absorbância da cor vermelha formada quando a ureia é aquecida (85°C) com diacetil monoxime e thiosemicarbazida em condições altamente ácidas. A absorbância foi medida a partir do espectrofotômetro UV-VIS em 527 nm. Os testes foram conduzidos de acordo com o delineamento experimental já descrito (Tabela 2).

Em seguida, as curvas de solubilização foram ajustadas ao modelo não linear de Chapman-Richards (63,64), para obtenção dos três coeficientes do Modelo 1.

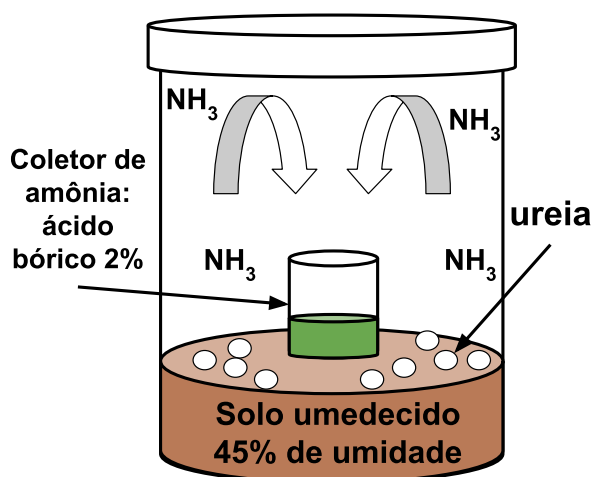
$$y = a * (1 - e^{-b*x})^c \quad (1)$$

Os coeficientes do modelo foram utilizados para caracterizar a cinética de solubilização, onde: “a” é a saturação da curva, que está associado ao percentual máximo de solubilização da ureia; o “b” é o parâmetro de posição que desloca a curva horizontalmente, quanto maior seu valor, maior é o tempo para atingir o ponto máximo de solubilização da ureia; e “c” é o parâmetro relacionado ao tempo de inflexão da curva, que também está associado a curvatura e ao deslocamento horizontal da curva. A partir dos coeficientes foi possível estimar o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) e o tempo para solubilizar 90 % da ureia ( $t_{0,9}$ ), de forma a avaliar o meio e o final da solubilização.

### 3.5. Teste de captura de amônia

A análise da volatilização da amônia foi conduzida com a ureia encapsulada com as formulações de recobrimento, teste referência e o branco. Para isso, foi utilizado um sistema composto por recipientes de vidro contendo 100 gramas de solo com 44% (m/m) de umidade. Os grânulos de fertilizante foram pesados para que a massa correspondente a 200 miligramas de nitrogênio fosse aplicada na superfície do solo. Em seguida, um recipiente de plástico contendo 10 mL de solução de ácido bórico a 2% foi posicionado sobre o solo e o recipiente de vidro foi fechado hermeticamente (Figura 7).

Para medir a amônia volatilizada, o sistema foi aberto a cada tempo pré-determinado, de forma padronizada para que não houvesse interferência da abertura nos resultados. O recipiente com o ácido bórico foi substituído por um novo recipiente com a mesma quantidade de ácido. A amônia volatilizada foi quantificada a partir do ácido bórico retirado e submetido à titulação potenciométrica no Tim 840 Titration Manager da TitraLab®, utilizando ácido clorídrico nas concentrações de  $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,021 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para alcançar o pH inicial do ácido bórico (4,17). Dessa forma, a volatilização foi medida estaticamente, a partir de cada troca do frasco contendo o ácido bórico. A curva de volatilização foi construída a partir da soma de todos os frascos de ácido bórico. A massa de nitrogênio liberada por massa de nitrogênio no fertilizante foi determinada pela Equação 4. Os testes foram conduzidos de acordo com o delineamento experimental descrito no Item 2.1.



**Figura 7.** Sistema estático fechado para captura de  $\text{NH}_3$ .

$$M = \frac{(V_a - V_b) * C * M_N}{M_f} \quad (2)$$

Em que:

$M$  = massa de nitrogênio volatilizado por massa de nitrogênio presente na amostra de fertilizante (mg/mg)

$V_a$  = volume de HCl utilizado na titulação (mL)

$V_b$  = volume de HCl utilizado na titulação do recipiente sem fertilizante (mL)

$C$  = concentração de HCl (mmol/mL)

$M_N$  = massa molar do nitrogênio (mg/mmol)

$M_f$  = massa de nitrogênio na massa total de fertilizantes utilizado (mg)

Em seguida, as curvas de solubilização foram ajustadas ao modelo não linear de Chapman-Richards (63,64), como descrito no tópico anterior (3.4).

### 3.6. Análise de microscopia eletrônica de varredura

As imagens da seção transversal dos grânulos e da camada de recobrimento foram avaliadas usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL-JSM-6010LA, operado em uma tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram recobertas em ouro utilizando o metalizador Quorum Q150R.

### 3.7. Análise estatística

Análise de variância (ANOVA) e otimização dos dados utilizando a função desejabilidade foram feitas por meio do software *Design expert 13.0*. A função desejabilidade é usada para avaliar o quão desejável é o conjunto de respostas dos experimentos e é calculada por meio de iterações a partir do delineamento experimental. Essa função transforma valores de cada resposta em um índice que vai de 0 a 1, onde: 0 indica que o valor não é desejável, e 1 indica o valor ideal ou mais desejável. Para usar a função, cada resposta é definida com um critério específico (por exemplo, minimizar ou maximizar um valor), e a desejabilidade individual de cada resposta é calculada. A desejabilidade global é obtida pela média geométrica das desejabilidades individuais, e o objetivo é encontrar condições experimentais que maximizem esse índice global, ou seja, que atendam melhor a todos os critérios simultaneamente.

As respostas para cada tratamento da Tabela 2 foram, em relação a modelagem da curva dos ensaios de solubilização dos grânulos e de volatilização de amônia em função do tempo.

### 3.8. Análise em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada no equipamento FTIR Spectrometer Varian 660-IR, com acessório Gladi-ATR fabricado por PIKE Technologies. O espectro vibracional obtido para cada fração foi avaliado na faixa no infravermelho médio de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos a partir da amostra seca.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Recobrimento da ureia com lignina, glicerina e acetato de celulose

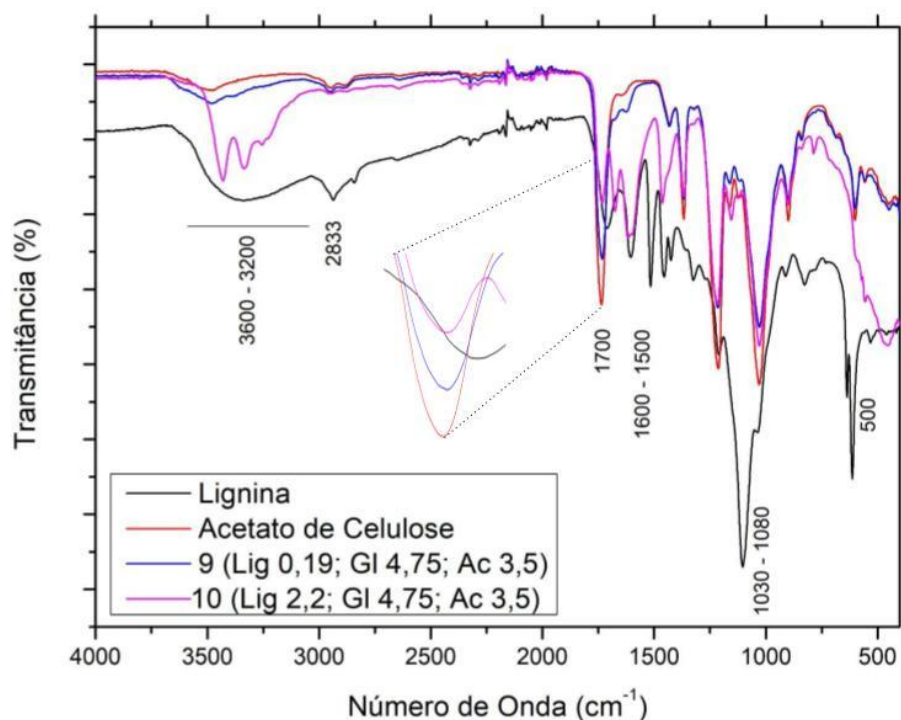
As formulações de recobrimento desenvolvidas neste trabalho foram documentadas visualmente para análise comparativa. Na Figura 8, estão apresentadas as imagens de todas as formulações utilizadas, evidenciando características como uniformidade e coloração. Essas imagens permitem uma avaliação inicial das diferenças entre as composições, auxiliando na interpretação dos resultados experimentais e suas possíveis implicações.



**Figura 8.** Fotos da ureia recoberta para todas as formulações descritas na Tabela 2

Na Figura 9, estão apresentados os espectros de FTIR das amostras de lignina, acetato de celulose e das formulações de recobrimento referentes aos tratamentos 9 e 10, preparados com diferentes proporções de lignina, mantendo constantes as quantidades de glicerina e

acetato de celulose. A análise comparativa entre os espectros possibilita a identificação nas alterações nas regiões características de absorção, refletindo as contribuições químicas e estruturais da lignina para as formulações.



**Figura 9.** Espectros de FTIR da lignina, acetato de celulose e compósitos com diferentes concentrações de lignina (tratamentos 9 e 10). Detalhe: bandas na região de 1.700  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da carbonila.

As bandas na região de 3.200-3.600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (O-H) (65). Com o aumento da lignina (tratamento 10), ocorre um aumento na intensidade dessa banda indicando a crescente participação dos grupos hidroxila provenientes da lignina na composição do recobrimento. Na região de 2.833  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos grupos metoxílicos da lignina, não aparecem no espectro do Ac. O Ac geralmente apresenta uma banda menos intensa nessa região, já que grande parte dos grupos hidroxila foi acetilada. Porém, com a Lig, a qual é rica em grupos fenólicos e hidroxila, tende a ampliar e intensificar essa banda, indicando a presença de mais grupos O-H livres.

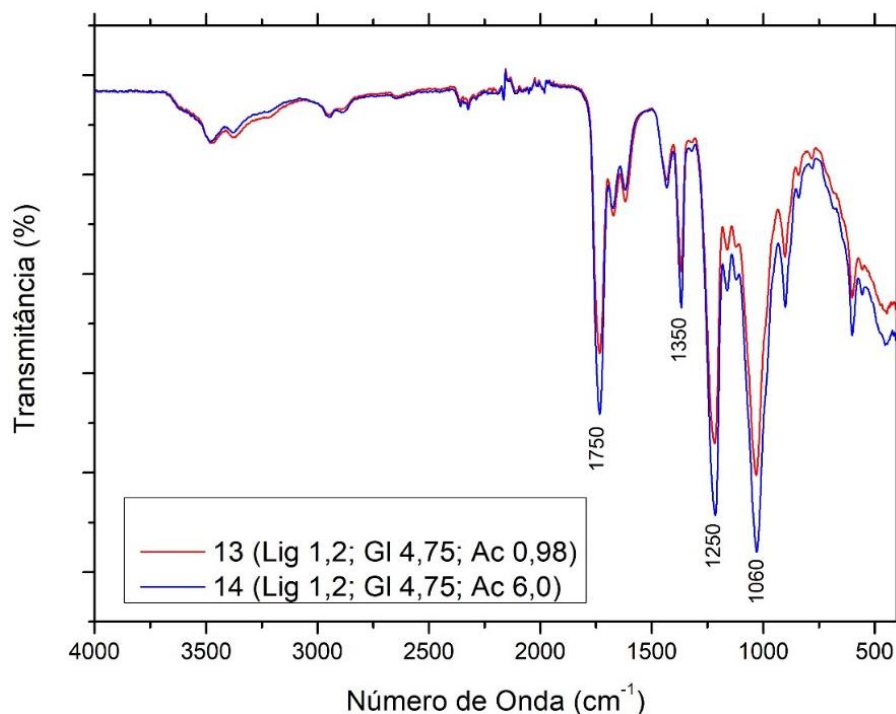
Na região de 1.500-1.600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se um destaque na intensidade da banda referente a Lig + Ac que se associa à vibração de estiramento dos anéis aromáticos característicos da lignina (60,65). Já na região de 1.740  $\text{cm}^{-1}$ , que está associada ao estiramento do grupo carbonila (C=O) presente no acetato de celulose (66), ambas as amostras, Ac e Lig, exibem o pico de estiramento do grupo carbonila. Com a Lig, ocorrem leves

deslocamentos ou variações na intensidade desse pico. Isso sugere que a presença crescente de Lig pode interferir no ambiente químico ao redor dos grupos carbonila, mesmo que a quantidade de acetato de celulose seja mantida constante. Ou seja, alterações nas interações moleculares ou rearranjos estruturais podem estar contribuindo para essa mudança na absorção. Nas interações dipolo-dipolo, por exemplo, o caráter apolar dos grupos acetil presentes no Ac podem interagir com os grupos polares (como fenólicos e carboxílicos) da Lig, contribuindo para uma melhor compatibilização entre os dois polímeros.

Além disso, a estrutura aromática da lignina, rica em grupos fenólicos, pode favorecer interações hidrofóbicas com as regiões menos polares do acetato de celulose, auxiliando na dispersão homogênea da Lig na matriz do Ac. Uma outra hipótese sobre a interação da Lig com o Ac é que, apesar de o Ac ter muitos grupos hidroxila acetilados, ainda podem permanecer alguns grupos -OH livres que estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos fenólicos e hidroxila presentes na lignina kraft.

Na Região dos estiramentos C-O ( $1.200$  e  $1.000\text{ cm}^{-1}$ ), a presença da Lig pode alterar a forma e a intensidade de algumas bandas, refletindo contribuições tanto do Ac quanto das estruturas específicas da Lig.

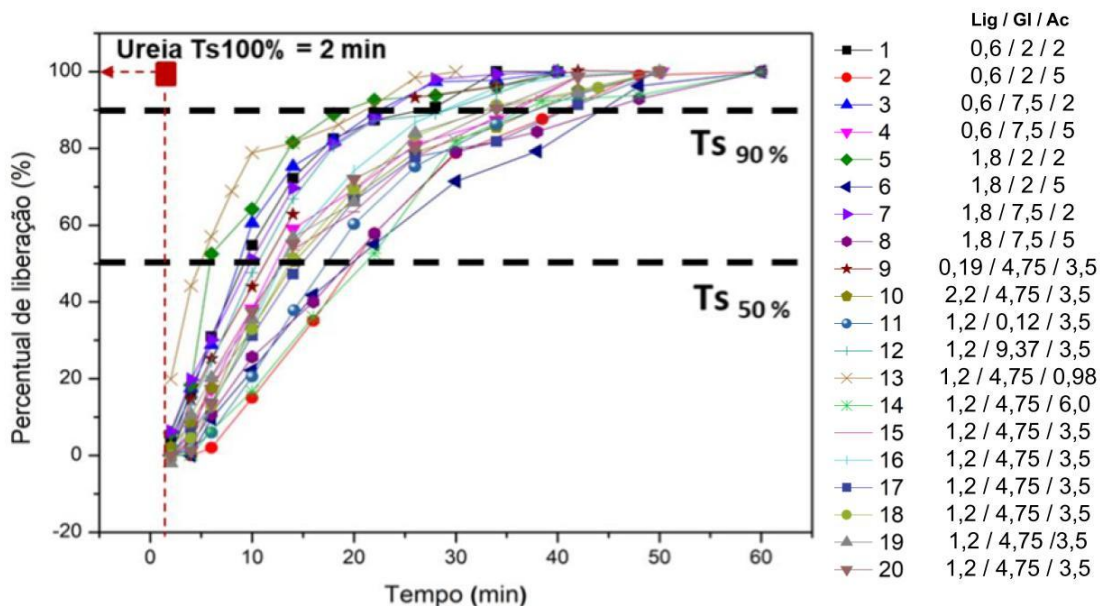
Na Figura 10, é apresentada a variação do acetato de celulose nas formulações de recobrimento. Não foram observadas alterações significativas nas propriedades químicas dos tratamentos quando a quantidade de acetato de celulose foi aumentada, mantendo-se constantes as quantidades de lignina e glicerina nas formulações. A banda atribuída ao estiramento do grupo carbonila (C=O) dos ésteres foi observado na região de  $1.740\text{--}1.760\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, bandas na região de  $1.020\text{--}1.260\text{ cm}^{-1}$ , com destaque para o pico em  $1.250\text{ cm}^{-1}$ , indicaram o estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-O-C, características tanto do anel glucopiranosídico quanto dos ésteres. As deformações angulares dos grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) dos acetatos apareceram na região de  $1.360\text{--}1.380\text{ cm}^{-1}$ . Observou-se que as intensidades dessas bandas, especialmente nas regiões de  $1.740\text{--}1.760\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.250\text{ cm}^{-1}$  e  $1.020\text{--}1.260\text{ cm}^{-1}$ , aumentaram progressivamente nas formulações contendo maior proporção de acetato de celulose, reforçando a maior contribuição desses grupos funcionais na composição.



**Figura 10.** Espectros de FTIR dos compósitos com diferentes concentrações de Acetato de celulose (tratamentos 13 e 14).

#### 4.2. Avaliação da solubilidade da ureia em água, de acordo com o recobrimento

Na Figura 11, são apresentadas as curvas de solubilização de ureia na água para diferentes formulações de recobrimento.



**Figura 11.** Variação no percentual de solubilização da ureia (y) de acordo (ou em função do) o tempo (x)

Segundo Zeide (1993), o modelo de Chapman-Richards se destaca por sua capacidade preditiva e precisão para o crescimento de plantas. Todavia, esse modelo, também, possui as características adequadas para descrever o padrão da solubilização de ureia em água, uma vez que ele poderá caracterizar os diferentes estágios da solubilização: estágio de solubilização inicial (lento), estágio de solubilização exponencial (rápido) e estágio de solubilização constante (lento). Os coeficientes do modelo de Chapman-Richards com seus respectivos ajustes ( $R^2$ ) e os tempos  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$  para cada formulação de recobrimento estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Coeficientes e coeficiente de determinação do modelo de Chapman-Richards para caracterizar as curvas de solubilização da ureia em água, com os tempos para solubilizar 50 e 90 % da massa de ureia

Tratamentos Lig / Gl / Ac	Coeficientes			$R^2$	$t_{s\ 1/2}$ (min)	$t_{s\ 0,9}$ (min)	
	a	b	c				
1	0,6 / 2 / 2	99,441	0,134	2,000	0,997	9,192	22,231
2	0,6 / 2 / 5	102,236	0,089	3,821	0,998	20,123	40,379
3	0,6 / 7,5 / 2	98,815	0,157	2,363	0,996	8,736	19,982
4	0,6 / 7,5 / 5	99,443	0,096	2,048	0,993	13,032	31,256
5	1,8 / 2 / 2	97,135	0,190	2,572	0,998	7,597	16,929
6	1,8 / 2 / 5	107,033	0,056	1,905	0,995	21,386	52,632*
7	1,8 / 7,5 / 2	103,394	0,111	1,693	0,999	9,835	25,319
8	1,8 / 7,5 / 5	103,230	0,065	2,049	0,997	19,194	46,030
9	0,19 / 4,75 / 3,5	101,476	0,115	2,085	0,999	11,018	26,263
10	2,2 / 4,75 / 3,5	101,801	0,078	1,801	0,998	14,667	36,859
11	1,2 / 0,12 / 3,5	101,180	0,093	3,175	0,999	17,493	36,751
12	1,2 / 9,37 / 3,5	97,619	0,139	2,454	0,997	10,100	22,831
13	1,2 / 4,75 / 0,98	97,100	0,158	1,096	0,982	4,805	15,150**
14	1,2 / 4,75 / 6,0	102,451	0,085	3,480	0,996	20,049	41,147
15	1,2 / 4,75 / 3,5	103,555	0,075	1,709	0,991	14,643	37,557
16	1,2 / 4,75 / 3,5	100,224	0,126	3,283	0,999	13,214	27,521
17	1,2 / 4,75 / 3,5	98,364	0,086	2,115	0,995	14,866	35,263
18	1,2 / 4,75 / 3,5	99,341	0,105	2,639	0,999	13,904	30,748
19	1,2 / 4,75 / 3,5	100,849	0,086	1,831	0,995	13,407	33,486
20	1,2 / 4,75 / 3,5	98,941	0,109	2,612	0,994	13,319	29,544

\*Tratamento 6: maior tempo de solubilização; \*\*Tratamento 13: menor tempo de solubilização.

Os resultados mostram que o modelo de Chapman-Richards se ajustou bem aos dados, com um  $R^2$  médio de 0,995. Além disso, foi observado que a formulação 6 (Lig: 1,8; Gl: 2; e Ac: 5) apresentou o melhor desempenho em prolongar o tempo de solubilização do nutriente. Já a formulação 13 (Lig: 1,2; Gl: 4,75; e Ac: 0,98), apresentou o menor desempenho.

A correlação entre os componentes das formulações (Lig, Gl e Ac) e os parâmetros de resposta ( $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ), foram analisados pelas equações polinomiais geradas a partir dos dados experimentais. Para cada resposta, uma equação empírica foi gerada a partir da ANOVA, para interpretar o efeito individual e interativo entre os fatores operacionais e as respostas. Todos os termos, independentemente de sua significância, foram incluídos nas Equações 3 e 4, para  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ), respectivamente.

$$T_{S_{50\%}} = 13,53 + 0,9568 * Lig - 1,46 * Gli + 4,69 * Ac + 0,99491 * LigxGli + 0,9899 * LigxAc - 1,38 * GlxAc \quad 3$$

$$R^2 = 0,9499$$

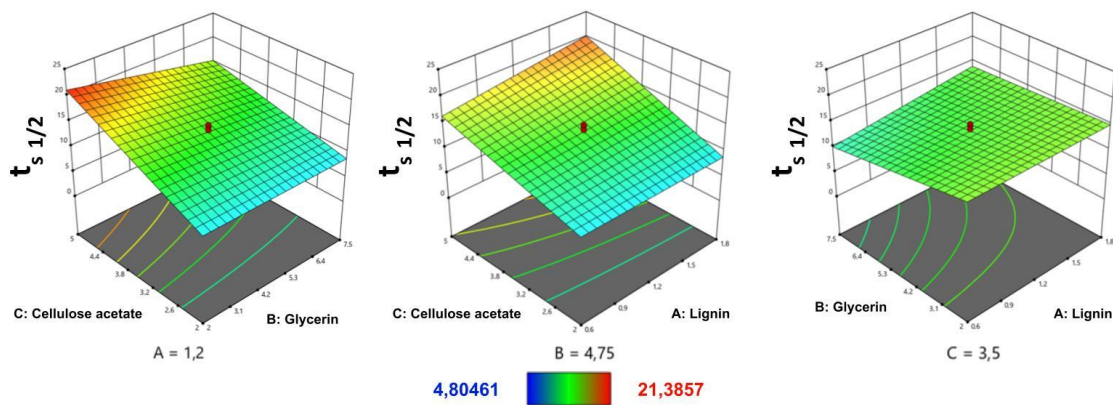
$$T_{S_{90\%}} = 31,39 + 3,29 * Lig - 2,42 * Gl + 9,49 * Ac + 1,64^{*ns} * LigxGl + 3,37 * LigxAc - 2,73 * GlxAc \quad 4$$

$$R^2 = 0,8612$$

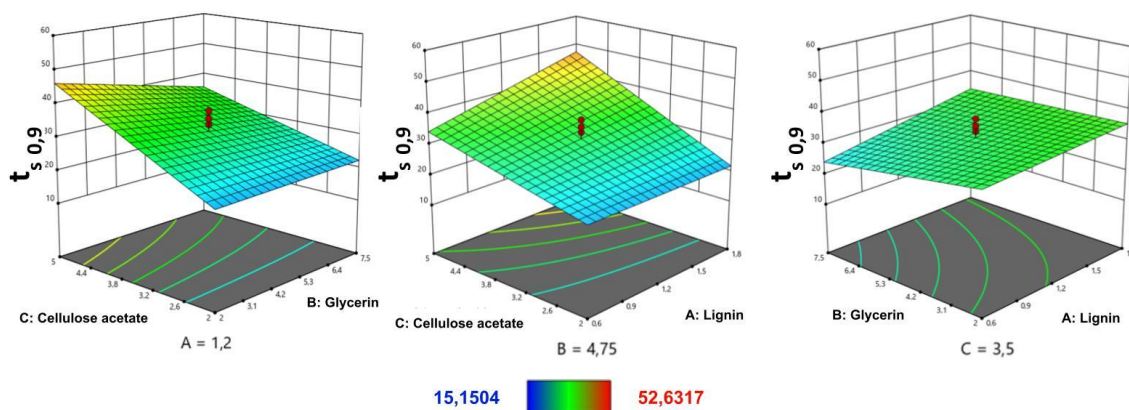
*ns não significativo*

A análise de variância das equações do modelo acima mostra que o modelo polinomial utilizado neste experimento foi extremamente significativo, pois o valor p para  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$  foi  $< 0,0001$  ( $p < 0,05$ ). Além disso, os valores de p da falta de ajuste para  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$  foram 0,1513 e 0,4124, respectivamente, ( $p > 0,05$ ). Estes resultados indicam que os modelos podem explicar a maior parte das mudanças nos valores das respostas, que os graus de ajustes foram bons e que o erro para ambos os testes foi pequeno. Dessa forma, estes modelos foram adequados para avaliar a influência das diferentes composições das formulações de recobrimento nas características de solubilização da ureia em água.

O delineamento composto central rotacional de metodologia de superfície de resposta para  $t_{s\ 1/2}$  (Figura 12, Equação 3) revela a seguinte sequência de significância: acetato de celulose (Ac) > glicerina (Gl) > lignina (Lig). O impacto de C foi altamente positivo. Na medida que aumenta o percentual de Ac no recobrimento, o  $t_{s\ 1/2}$  também aumenta. O mesmo aconteceu para A, porém com menor efeito. Já B tem uma influência negativa em  $t_{s\ 1/2}$ , de forma a reduzir o tempo de meia vida. O  $t_{s\ 0,9}$  segue as mesmas tendências, porém com uma ordem de significância diferente: acetato de celulose (Ac) > lignina (Lig) > glicerina (Gl). Isso pode indicar que a Gl tem menor influência no final da solubilização ( $t_{0,9}$ ) (Figura 13, Equação 4).

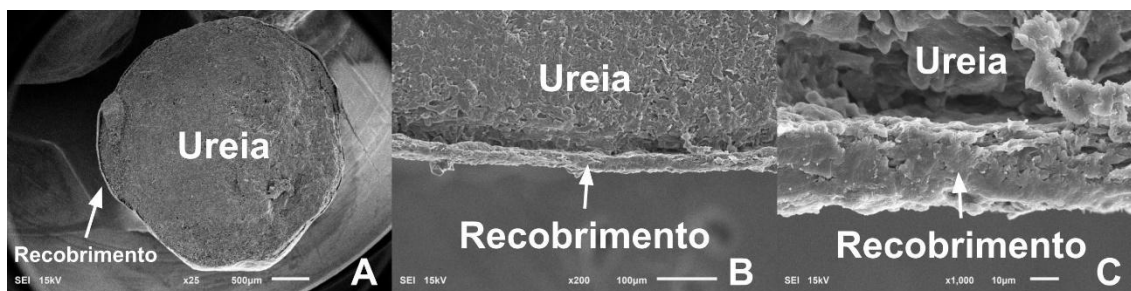


**Figura 12.** Superfície de resposta para o  $t_{s\ 1/2}$  de dissolução da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulos no revestimento



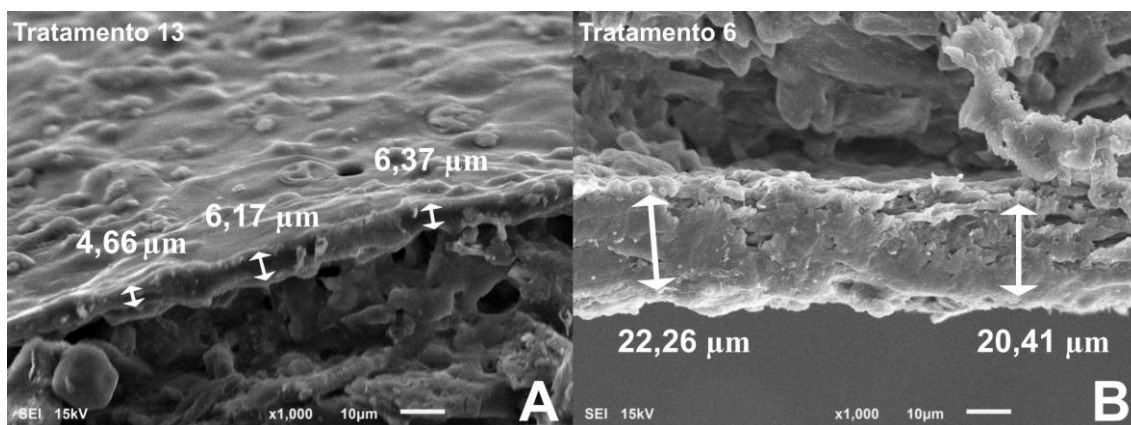
**Figura 13.** Superfície de resposta para o  $t_{s\ 0,9}$  de dissolução da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulos no revestimento

O Ac é amplamente citado para a utilização na indústria devido à sua versatilidade de processamento, por ser um material leve e, principalmente, por possuir ótimas propriedades de barreira (67,68). Essas características atribuíram ao Ac maior impacto nos resultados de tempo de solubilização. Como não foi observado o rompimento dos recobrimentos em todos os ensaios, foi possível afirmar que a solubilização ocorreu por difusão da umidade através do filme. Ou seja, a solubilização ocorreu em função da diferença de concentração de nutrientes dentro e fora do recobrimento (45,69,70). Isso pode ser observado na Figura 14, em que, as imagens de MEV mostram a camada uniforme de recobrimento formada ao redor do grânulo. Os grânulos foram amostrados ao acaso.



**Figura 14.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do corte transversal do grânulo recoberto (A) x25 e detalhe da camada de recobrimento na superfície do grânulo, (B) x200 e (C) x1000. (Tratamento 6: Lig: 1,8 /Gl: 2 /Ac: 5)

Com aumento do percentual de Ac na superfície dos grânulos, aumentou, também, a espessura da camada do recobrimento. Isso pode ter contribuído para o aumento do tempo de difusão da umidade através do filme. Assim, mantendo o nutriente protegido por mais tempo na parte interna do recobrimento. Além disso, o elevado grau de substituição (DS = 2,5) do Ac pode ter atribuído aos filmes características mais hidrofóbicas (44,54). A diferença da espessura dos recobrimentos pode ser observada na Figura 15, em que estão representados os tratamentos 13 (Figura 15A) e 6 (Figura 15B), com percentuais de recobrimento de 0,98 e 5% de acetato, respectivamente. Dessa forma, fica evidenciado que o aumento do teor de acetato, aumenta, também, a espessura do recobrimento e, conseqüentemente, o tempo de retenção da ureia dentro do filme.



**Figura 15.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do corte transversal dos recobrimentos (x1000) (Variação do acetato de celulose). A: tratamento 13 (Lig: 1,2 /Gl: 4,75 /Ac: 0,98); B: Tratamento 6 (Lig: 1,8 /Gl: 2 /Ac: 5).

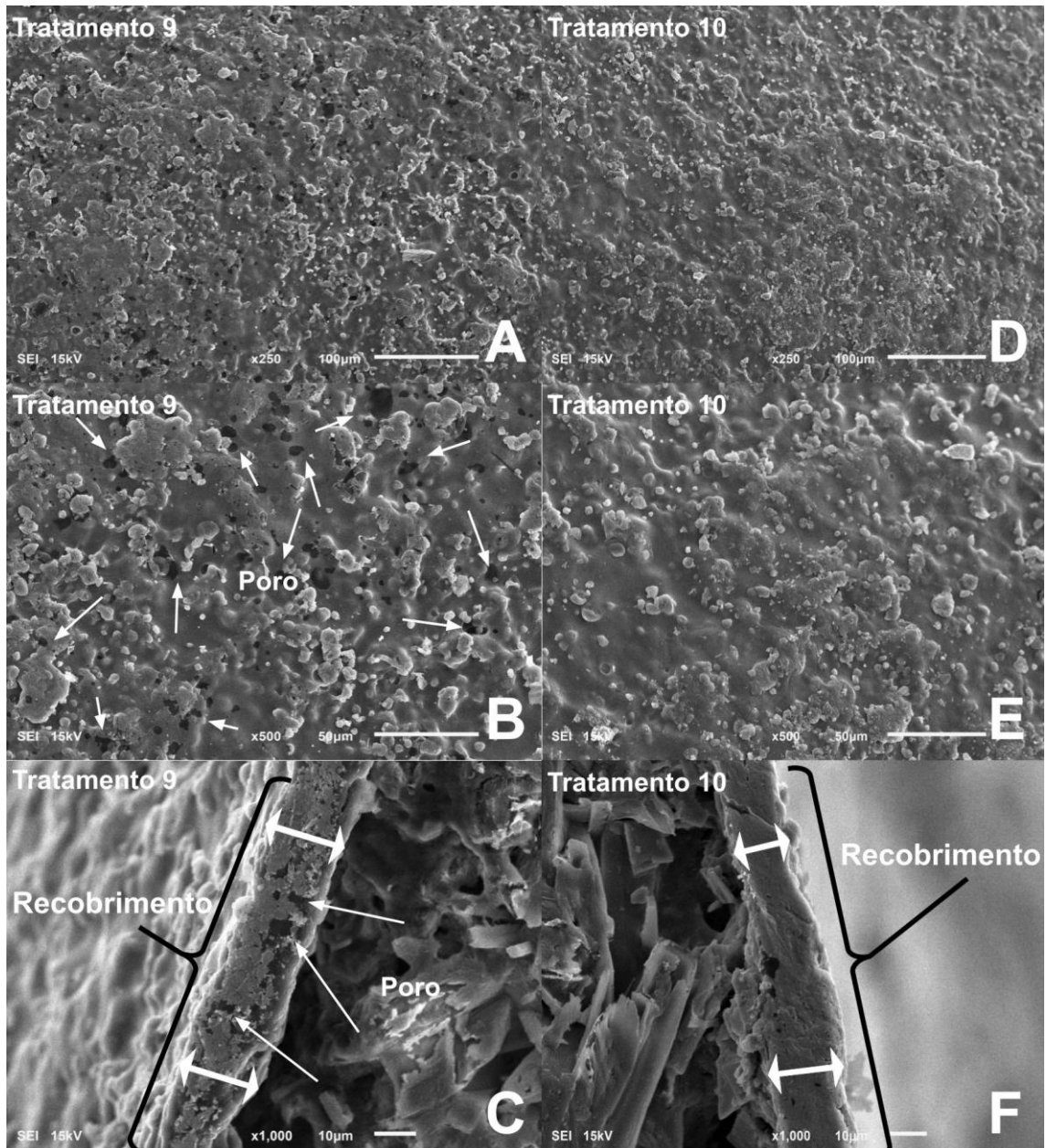
A lignina apresenta elevado potencial para desenvolver fertilizantes de liberação lenta/controlada. Conforme descrito por Lu et al. (2022), a Lig pode ser dispersa ou

dissolvida em solução para recobrir fertilizantes, uma vez que pode beneficiar as propriedades dos revestimentos e aumentar a hidrofobicidade. Porém, deve-se buscar o desenvolvimento de uma solução homogênea e bem uniforme para alcançar um desempenho estável do processo difusivo. Nesse contexto, os resultados das análises de variância mostraram que, em termos de interações, a lignina e o acetato de celulose (A e C, respectivamente) interagiram entre si para os dois modelos obtidos ( $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ), indicando um impacto positivo no aumento do tempo de solubilização do grânulo. Segundo Shorey e Mekonnen (2024), a aplicação de lignina esterificada em filmes de acetato de celulose melhora as propriedades de barreira do material e atribuem estabilidade dimensional para filmes de embalagens. Todavia, frações de lignina precipitadas em menores faixas de pH e sem modificação química, também podem apresentar resultados similares, uma vez que, diferente da precipitação em faixas de pH maiores, essas frações de lignina apresentam partículas menores, com maior quantidade de sítios ativos por unidade de massa (72). Essas características podem promover a dispersão da lignina mais uniformemente na solução filmogênica de acetato de celulose.

Meireles et al. (2022), ainda observou que a adição de pequenas quantidades de lignina não modificada em filmes de acetato de celulose foi suficiente para beneficiar as interações entre esses materiais, promovendo a compactação dos filmes e a melhora das propriedades mecânicas. Além disso, enfatizaram que o caráter hidrofóbico da lignina pode ter contribuído para melhoria das propriedades de barreiras dos filmes de acetato. Todas essas características podem ter propiciado o aumento do tempo de solubilização da ureia em água. Como a lignina utilizada neste trabalho foi proveniente da precipitação ácida do licor negro kraft em faixa de pH 3 – 6, foi possível obter uma solução de recobrimento uniforme, o que pode ter influenciado no aumento significativo no tempo de liberação da ureia.

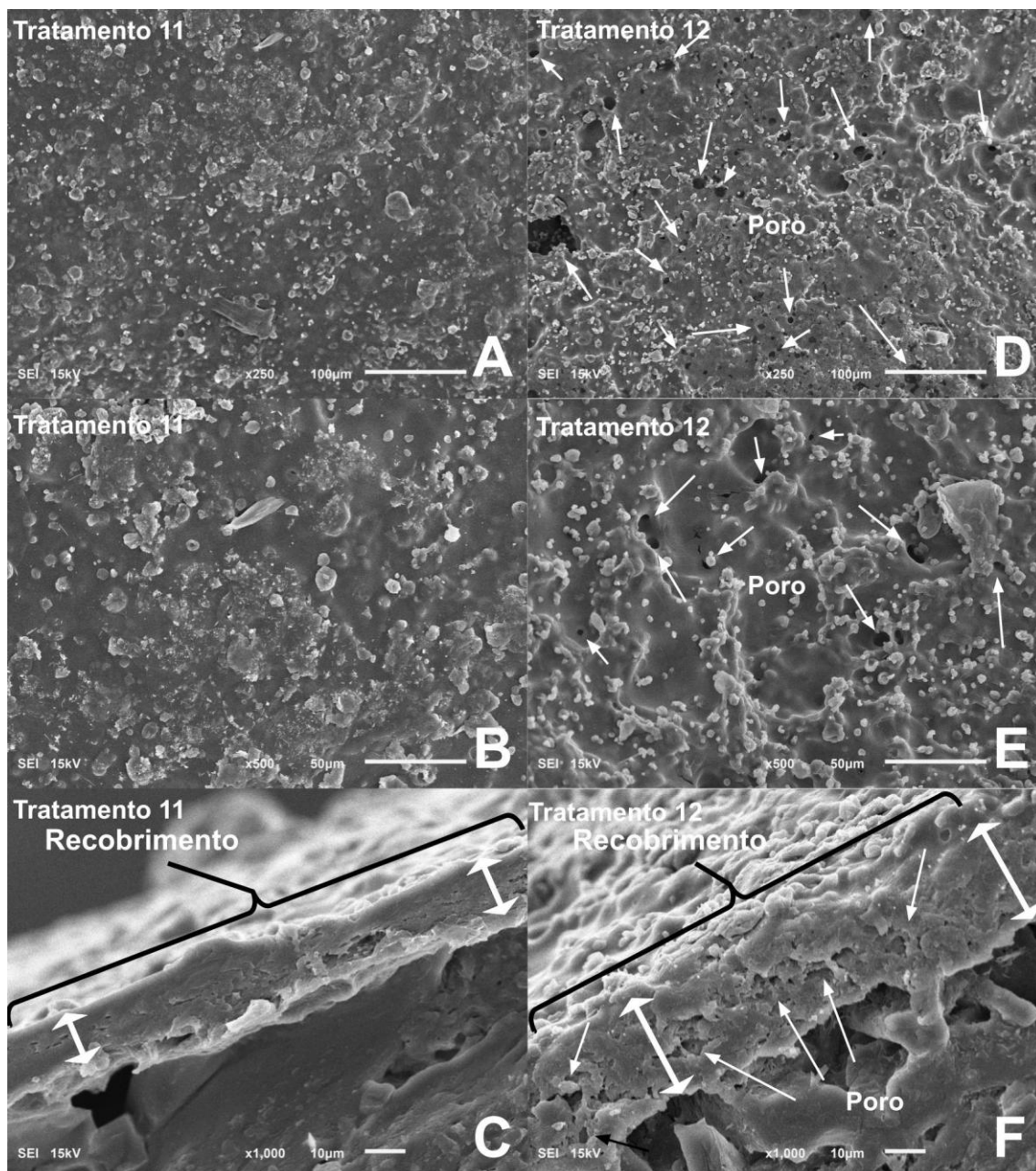
Na Figura 16, são mostradas as imagens em MEV dos tratamentos 9 (Figura 16 A, B e C) e 10 (Figura 16 D, E e F). Ambos os tratamentos representam qualitativamente a variação da lignina, ao manter os demais termos constantes (Tratamento 9: Lig - 0,19 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5; Tratamento 10: Lig - 2,2 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5). Na Figura 16 A, B e C representam o recobrimento com menor concentração de lignina. Nela é possível observar a presença de diversos poros aleatórios na superfície dos recobrimentos (Figura 16 A e B), e no interior da espessura dos recobrimentos (Figura 16 C). Em contrapartida, na formulação 10, com maior concentração de lignina (Figura 16 D, E e F), não há presença de poros na

superfície, e pode ser observado no corte da sessão transversal do recobrimento, que o mesmo é mais denso e uniforme, sem a presença de poros (Figura 16 F). Estes resultados estão alinhados aos resultados obtidos por Meireles et al. (2022), em que a adição da lignina reduziu o número de poros formados pela glicerina e produziu filmes mais compactos.



**Figura 16.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da sessão transversal dos recobrimentos (Variação da Lignina). A, B e C (Tratamento 9): Lig - 0,19 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5; D, E e F (Tratamento 10): Lig - 2,2 / Gl - 4,75 / Ac - 3,5.

A glicerina apresentou um efeito contrário ao desejado. Houve redução do tempo de solubilização com a adição desse material. Apesar de sua propriedade plasticizante, a glicerina é um material hidrofílico, e desenvolveu poros na superfície dos recobrimentos tornando-os mais permeáveis como observado por Gonçalves et al. (2020) e Meireles et al. (2022), como visto na Figura 17. Isso pode explicar o porquê de a glicerina apresentar menor influência no final da solubilização ( $t_{s\ 0,9}$ ), se comparado ao meio ( $t_{s\ 1/2}$ ). Ou seja, a adição da glicerina nas formulações criou poros, facilitou a solubilização do nutriente, e impossibilitou o empacotamento efetivo da ureia. O mesmo ocorre para a interação da glicerina com a lignina, em que essa interação é significativa em  $t_{s\ 1/2}$ , apenas. Nesse contexto, no início da solubilização, a lignina pode ter atuado como um auxiliar de plasticizante junto a glicerina de forma a tornar o recobrimento de acetato menos rígido melhorando sua interação com a superfície do grânulo de ureia (72). A glicerina, associada à lignina, parece ser um aditivo em potencial para regular a solubilização de nutrientes em formulações de compósitos para recobrimento de fertilizantes.



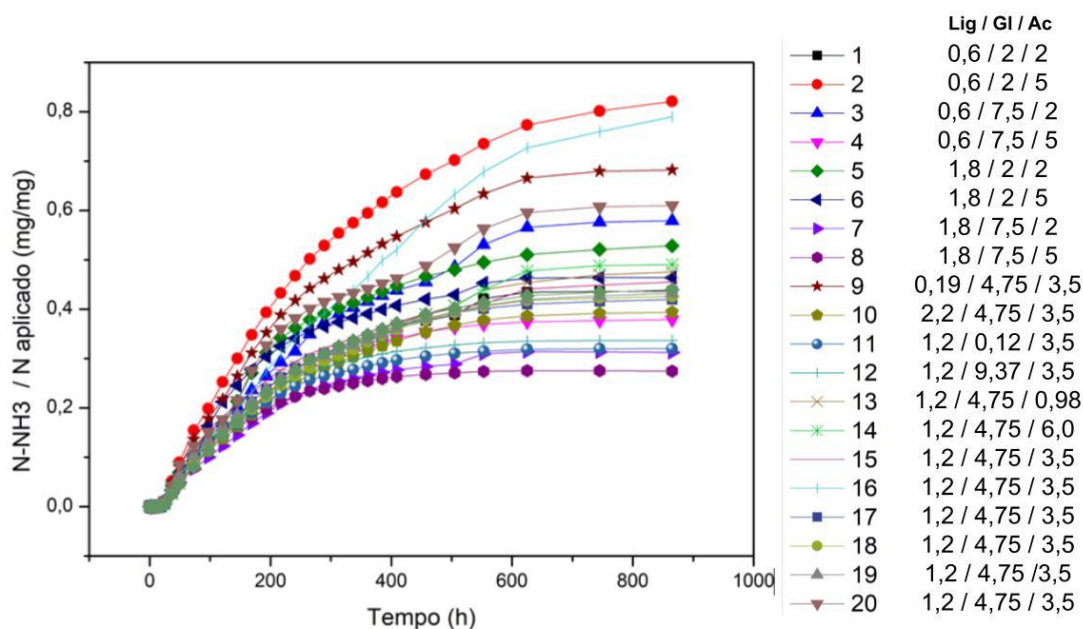
**Figura 17.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e da sessão transversal dos recobrimentos (Variação da Glicerina). A, B e C (Tratamento 11): Lig – 1,2 / Gl – 0,12 / Ac – 3,5; D, E e F (Tratamento 12): Lig - 1,2 / Gl – 9,37 / Ac - 3,5.

A partir dos resultados observados na Tabela 3, a função desejabilidade foi usada para obter a otimização da variação das respostas pelo *Design Expert*. Com a aplicação dessa função, foram identificadas as melhores condições para se obter o maior tempo de solubilização para  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ , individualmente e simultaneamente. Para a otimização da resposta  $t_{s\ 1/2}$  na faixa estudada (Tabela 1), foi obtida a formulação: Lig: 1,50; Gl: 2,01, e Ac: 4,98. Essa formulação alcançou o maior tempo para a solubilização de 50% da ureia, 21,48 min (desejabilidade: 1). Já para a resposta  $t_{s\ 0,9}$  (desejabilidade: 0,96) e para a

otimização simultânea das respostas ( $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ) (desejabilidade: 0,98), foi obtida a formulação: Lig: 1,80; GI: 2,00, e Ac: 5,00, alcançando os tempos de 22,06 para  $t_{s\ 1/2}$  e 51,06 para  $t_{s\ 0,9}$ . O que indica um aumento estimado de 28,4 vezes, se comparado a ureia sem recobrimento.

### 4.3. Avaliação de recobrimentos de ureia por volatilização em solo

As massas de nitrogênio acumuladas, quantificadas pela captura da amônia volatilizada, estão apresentadas na Figura 18, para cada formulação do delineamento experimental e para a ureia sem recobrimento. A partir dessa figura, é possível observar que a ureia esteve em uma posição intermediária, em que algumas formulações propiciaram a menor perda de N, enquanto outras, volatilizaram mais que a ureia.



**Figura 18.** Variação no percentual de volatilização de amônia (y) de acordo (ou em função do) o tempo (x)

As comparações entre as curvas e o comportamento da volatilização em função do tempo de trinta e seis dias foram interpretadas, também, a partir do ajuste ao modelo não linear de Chapman-Richards (63,64), para obtenção dos três parâmetros cinéticos da volatilização (Modelo 1). A partir desses coeficientes, foi possível estimar os tempos necessários para atingir 50 e 90 % da massa de N-ureia volatilizada,  $t_{v\ 1/2}$  e  $t_{v\ 0,9}$ , respectivamente, para cada curva. Os coeficientes do modelo de Chapman-Richards com seus respectivos ajustes ( $R^2$ ) e os tempos  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$  para cada formulação de recobrimento estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Coeficientes e coeficiente de determinação do modelo de Chapman-Richards para caracterizar as curvas de volatilização da ureia, com os tempos para volatilizar 50 e 90 % da massa de ureia

Tratamentos Lig / GI / Ac	Coeficientes			R <sup>2</sup>	t <sub>s</sub> 1/2 (min)	t <sub>s</sub> 0,9 (min)	
	a	b	c				
1	0,6 / 2 / 2	0,450	0,005	1,294	0,999	187,3	542,2
2	0,6 / 2 / 5	0,843	0,004	1,337	0,999	215,4	614,2
3	0,6 / 7,5 / 2	0,615	0,004	1,300	0,999	232,5	671,8
4	0,6 / 7,5 / 5	0,384	0,006	1,479	0,999	158,5	431,8
5	1,8 / 2 / 2	0,520	0,006	1,645	0,999	169,5	441,3
6	1,8 / 2 / 5	0,452	0,008	1,679	0,998	140,8	363,6
7	1,8 / 7,5 / 2	0,314	0,007	1,545	0,999	154,2	412,0
8	1,8 / 7,5 / 5	0,274	0,009	1,810	0,999	121,8	305,6
9	0,19 / 4,75 / 3,5	0,701	0,005	1,362	0,999	199,9	564,8
10	2,2 / 4,75 / 3,5	0,405	0,005	1,429	1,000	183,9	508,4
11	1,2 / 0,12 / 3,5	0,321	0,008	1,563	1,000	136,9	364,0
12	1,2 / 9,37 / 3,5	0,338	0,008	1,534	0,999	133,1	356,9
13	1,2 / 4,75 / 0,98	0,497	0,004	1,339	0,999	221,0	629,7
14	1,2 / 4,75 / 6,0	0,541	0,003	1,198	0,998	257,0	773,3
15	1,2 / 4,75 / 3,5	0,455	0,005	1,198	0,998	171,4	515,5
16	1,2 / 4,75 / 3,5	0,940	0,003	1,346	0,999	350,1	994,8*
17	1,2 / 4,75 / 3,5	0,423	0,006	1,464	1,000	168,1	459,8
18	1,2 / 4,75 / 3,5	0,439	0,005	1,430	1,000	191,3	528,9
19	1,2 / 4,75 / 3,5	0,439	0,005	1,308	0,999	177,7	511,8
20	1,2 / 4,75 / 3,5	0,625	0,004	1,307	0,997	201,8	581,4
21	ureia	0,444	0,006	1,601	1,00	186,8	491,8

\* o tratamento 16 (ponto central) foi considerado um outlier, e não foi utilizada nas análises.

Os resultados indicam que os dados se ajustaram ao modelo de Chapman-Richards, com um R<sup>2</sup> médio de 0,999. Assim, para compreender o efeito que cada componente das formulações tem sobre as variáveis resposta (t<sub>s</sub> 1/2 e t<sub>s</sub> 0,9), estes resultados foram analisados pelo design expert. A ordem do processo da taxa de volatilização cumulativa de nitrogênio por 36 dias foi quadrática para ambas as variáveis resposta. Na análise de superfície de resposta, o R<sup>2</sup> obtido para t<sub>s</sub> 1/2 e t<sub>s</sub> 0,9 foi de 0,66, indicando que 66% da variabilidade dos dados podem ser explicados pelo modelo quadrático. Ainda, por ambos apresentarem um R<sup>2</sup> ajustado menor que o R<sup>2</sup>, esses valores sugerem um super ajuste (*overfitting*) dos dados, ou seja, o modelo inclui termos que aumentam o R<sup>2</sup>, mas não contribuem significativamente para a predição do comportamento da volatilização.

Os modelos quadráticos estão representados pelas Equações 5 e 6 e as superfícies de respostas pelas Figuras 19 e 20.

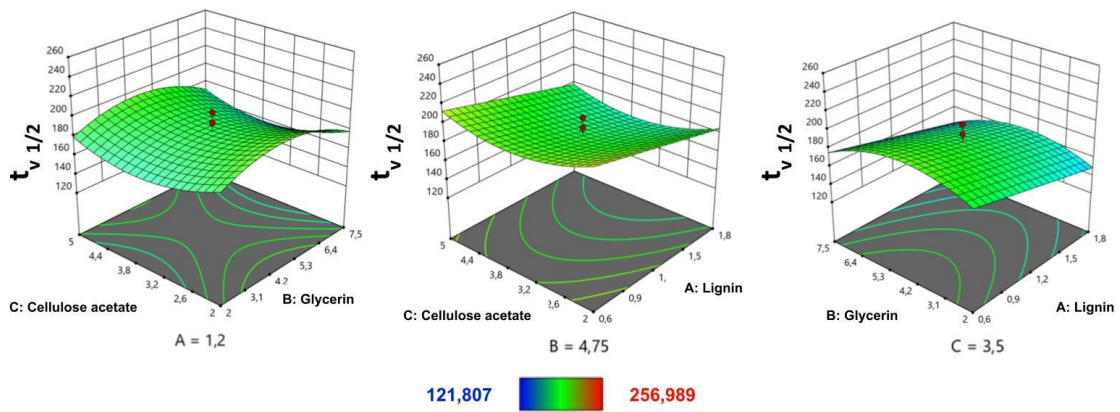
$$Tv_{50\%} = 182,64 - 17,16 * Lig - 3,82^{*ns} Gl - 3,40^{*ns} Ac - 20,15 * Gl^2 + 16,63 * Ac^2 \quad (5)$$

$$R^2 = 0,5299$$

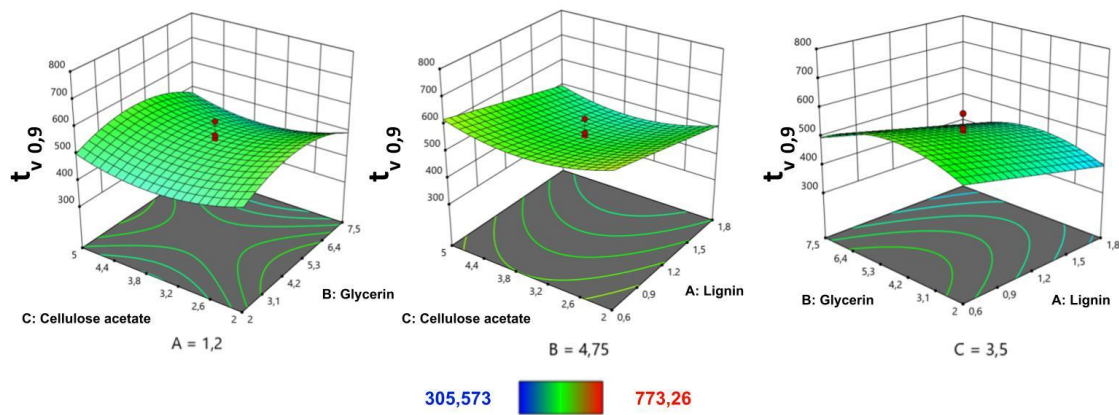
$$Tv_{90\%} = 515,42 - 60,94 * Lig - 11,14^{*ns} Gl - 8,11^{*ns} Ac - 68,19 * * Gl^2 + 52,38 * * Ac^2, \quad (6)$$

$$R^2 = 0,5252$$

<sup>ns</sup> não significativo



**Figura 19.** Superfície de resposta para o  $t_{1/2}$  de volatilização da ureia com diferentes proporções de lignina, glicerina e acetato de celulose no revestimento



**Figura 20.** Superfície de resposta para o  $t_{s, 0,9}$  de volatilização da ureia com diferentes proporções de lignina, gliceria e acetato de celulos no revestimento

As análises de variância das equações acima mostraram que os modelos polinomiais utilizados neste experimento foram significativos, pois o valor p para  $t_{s, 1/2}$  e  $t_{s, 0,9}$  foi de 0,0086 e 0,0091 ( $p < 0,05$ ). Além disso, os valores de p da falta de ajuste para  $T_v t_{s, 1/2}$  e  $t_{s, 0,9}$  foram 0,1018 e 0,0725 respectivamente ( $p > 0,05$ ). Estes resultados indicaram que a relações entre as variáveis modeladas são reais e não provenientes de variabilidade aleatória.

Ainda que os modelos não consigam explicar uma parte da variabilidade dos experimentos, as equações obtidas destacam a elevada influência da lignina (Lig), em reduzir o tempo para volatilizar 50 e 90% da massa de nitrogênio. Além disso, a lignina é o único termo linear significativo para ambos os modelos como pode ser observado pelas Equações 5 e 6 e pelas Figuras 19 e 20. Dessa forma, quanto mais rápido as curvas chegarem a 50 e 90% de volatilização, mais rápidos elas se estabilizarão. Conseqüentemente menos N é volatilizado, como pode ser observado na Figura 11.

A ureia apresenta uma hidrólise acelerada formando  $CO_2$  e  $NH_3$ , quando aplicada ao solo, na presença da enzima urease (74). A liberação lenta proporcionou uma menor disponibilidade de ureia em contato com o solo de forma constante e por um maior tempo. Dessa forma, é possível reduzir a ação da urease por ser mais localizada e menos distribuída pelo solo. Isso poderia diminuir a eficiência da conversão da ureia em amônia. Associado a isso, a lignina presente na formulação do recobrimento pode ter contribuído para a inibição da urease que já se apresentava menos eficiente. A lignina é uma macromolécula altamente complexa, composta por unidades de fenil propano unidas por

ligações cruzadas de tipos variáveis (Figura 5). Nesse contexto, estudos realizados por Bundy e Bremner (1973), identificaram que produtos da degradação oxidativa de componentes fenólicos da lignina (ácido vanílico e siríngico), conseguiram atuar como inibidores de urease.

É possível que a obtenção da lignina utilizada neste trabalho apresente características similares, uma vez que, ela foi obtida a partir de precipitação em pH baixo (3 – 6). Bes et al. (2019) observaram que ligninas precipitadas em menores faixas de pH obtiveram concentrações maiores de compostos fenólicos. Além disso, Meireles et al. (2022), identificou pela análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier que a lignina kraft precipitada nesta mesma faixa de pH apresentou maior intensidade no alongamento de hidroxilas. E que esta, pode ser proveniente de grupos fenólicos, álcoois, aldeídos e carboxílicos, indicando a obtenção de estruturas de lignina mais fragmentadas. Ademais, os picos relacionados aos grupos siringil e guaiacil foram mais evidentes, também, a partir da precipitação em menor faixa de pH.

Dessa forma, acredita-se que o revestimento da ureia, associado a liberação lenta do nitrogênio com a adição de lignina pode promover uma inibição da urease (77). Acrescentado a isso, alguns estudos observaram que a lignina pode reduzir a taxa de nitrificação da ureia e permitir que a ureia permaneça no solo por mais tempo (2,10,78,79).

Quantos aos termos quadráticos dos modelos  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$  ( $Gl^2$  e  $Ac^2$ ), o  $Gl$ , referente a glicerina, foi negativo para os dois modelos (Equações 5 e 6). Isso indica que a interação não é linear e é possível encontrar um ponto máximo para essa variável (Figura 19 e 20). O  $Ac$ , referente ao acetato de celulose, foi positivo (Equações 5 e 6), indicando que existe um valor mínimo de acetato (Figuras 19 e 20). Esses termos quadráticos são importantes para determinar o ponto ótimo de formulação para a obtenção da redução de  $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ . Nesse caso, a partir do delineamento experimental com metodologia de superfície de resposta, a função desejabilidade foi usada para obter a otimização da variação das respostas pelo *Design Expert*. Essa função identificou as melhores condições para se obter o menor tempo para volatilizar 50 e 90% do nitrogênio ( $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ), simultaneamente. Para isso, foi obtida a formulação: Lig: 1,8; Gl: 7,5, Ac: 3,64. Essa formulação alcançou o tempo mínimo para 50%, de 141,3 horas e para 90%, de 374,8 horas (desejabilidade: 0,854). Comparado aos dados apresentados na Tabela 3 para a ureia sem recobrimento, a

formulação ótima para este experimento indica uma redução da volatilização de amônia de 24,3% para  $t_{s\ 1/2}$  e 23,8% para  $t_{s\ 0,9}$ .

De forma geral, a lignina se destacou tanto na redução da volatilização de amônia, quanto no aumento de tempo de solubilização atuando como um agente de compactação e fechando os poros presentes nos filmes de recobrimentos, conforme já observado nas imagens da Figura 16. Ainda, como a lignina é uma substância aromática natural, pode ter atuado como inibidor de urease (80). Este aspecto não foi avaliado neste trabalho. Já a glicerina e o acetato de celulose não indicaram influência significativa na volatilização, uma vez que, além da redução da solubilização, a maior influência da volatilização está no solo, em que condições adequadas de pH, temperatura e umidade facilitam a ativação da enzima urease. A ureia se liga a urease, clivando-a em amônia e gás carbônico. Essa reação aumenta o pH do solo tornando a amônia mais volátil (ELIDRISSI et al., 2023). Isso, pode ter contribuído para que as variáveis acetato de celulose e glicerina não estivessem evidenciadas nos modelos de volatilização ( $t_{s\ 1/2}$  e  $t_{s\ 0,9}$ ).

## **5 CONCLUSÕES**

Com base nos resultados alcançados, podem-se chegar as seguintes conclusões. Os compósitos de lignina, glicerina e acetato de celulose apresentaram potencial para atuarem como barreira física para redução da solubilização da ureia em água e para a sua volatilização em solo comparado com a ureia sem revestimento. O acetato de celulose apresentou maior influência para o aumento do tempo de meia vida assim como a lignina, ao passo que a glicerina teve influência na redução deste tempo quando os grânulos revestidos foram imersos em água. Por outro lado, para o teste em solo, a lignina se mostrou mais eficiente. De forma geral, os recobrimentos com compósitos de lignina, glicerina e acetato de celulose têm potencial para compor formulações para alcançar uma ureia de liberação lenta.

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O potencial dos biocompósitos à base de lignina kraft, glicerina e acetato de celulose demonstrou ser uma abordagem como alternativa promissora e sustentável para o recobrimento de ureia em formulações de fertilizantes de liberação lenta. Os resultados evidenciaram que os biocompósitos podem efetivamente prolongar o tempo de

solubilização da ureia em água, e reduzir a perda de N por volatilização. A lignina, em particular, se apresentou como um componente importante para a retenção de nitrogênio no solo devido a seu potencial efeito inibidor, considerando a presença de anéis fenólicos na sua composição. Existe ainda, uma ampla diversidade de tipos de lignina considerando processos de obtenção e de isolamento que poderia ser testada, desde que, existem diferenças de tamanhos de seus fragmentos, de comportamento quando ao pH do meio e de sua solubilidade em solventes apolares. No entanto, a complexidade das interações entre os materiais de recobrimento e as condições de solo demanda um aprofundamento nas investigações futuras. Estudos adicionais poderiam explorar o efeito da lignina como potencial inibidor de urease, com o objetivo de prolongar ainda mais a retenção de ureia no solo. Testar novas variáveis no desenvolvimento das formulações, como diferentes tipos e concentrações de lignina e plasticizantes. Poderia aprimorar o controle da taxa de liberação e otimizar o desempenho dos recobrimentos conforme as necessidades específicas de diferentes tipos de culturas e condições de solo. A avaliação do desempenho dos biocompósitos em solos, pH e níveis de matéria orgânica variados, visando compreender melhor como as propriedades do solo influenciam na eficácia da liberação controlada e na eficiência de absorção do nutriente pela planta.

Além disso, pesquisas futuras podem considerar a formulação de novas matrizes poliméricas e compósitos biodegradáveis, combinando a lignina com outros polímeros de fontes renováveis para alcançar maior resistência mecânica, controle aprimorado de liberação e otimização. Essas abordagens permitirão adaptar o desempenho dos biocompósitos a diferentes condições de campo, promovendo uma prática agrícola mais eficiente e sustentável. Desse modo, com base nos objetivos de sustentabilidade e redução de resíduos, os estudos indicados poderão contribuir para o avanço das soluções em fertilizantes de liberação lenta, com potencial de impacto significativo na produtividade agrícola e na preservação ambiental.

## REFERÊNCIAS

1. Barberis D, Lombardi G, Ravetto Enri S, Pittarello M, Viglietti D, Freppaz M, et al. Nitrogen fertilizer enhances vegetation establishment of a high-altitude machine-graded ski slope. *Restor Ecol.* 2022;(January):1–12.
2. Jiao GJ, Xu Q, Cao SL, Peng P, She D. Controlled-release fertilizer with lignin used to trap urea/hydroxymethylurea/ urea-formaldehyde polymers. *Bioresources.* 2018;13(1):1711–28.
3. Govers LP, Devuyst O. Urine: from waste to fertilizer. *Kidney Int.* 2022;102(6):1206–8.
4. Vermoesen E, Cordeels E, Schaubroeck D, Brosens G, Bod S, Boeckx P, et al. Photo-crosslinkable biodegradable polymer coating to control fertilizer release. 2023;186(January).
5. Yamamoto CF, Pereira EI, Mattoso LHC, Matsunaka T, Ribeiro C. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering Journal.* 2016;287:390–7.
6. Wei Q, Zhang L, Chen J, Tong Z, Zhou X, Shao L, et al. Solvent-free coating of crosslinked and hydrophobic lignin-based biocomposite for slow-release fertilizer. *Polym Test.* 2021;102:107335.
7. Andrade AB, Guelfi DR, Chagas WFT, Cancellier EL, de Souza TL, Oliveira LSS, et al. Fertilizing maize croppings with blends of slow/controlled-release and conventional nitrogen fertilizers. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science.* 2021;184(2):227–37.
8. Lu J, Cheng M, Zhao C, Li B, Peng H, Zhang Y, et al. Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Ind Crops Prod.* 2022;176(October 2021):114267.
9. Trankel ME. slow- and controlled-Release and Stabilized fertilizers. 2010. 1–157 p.
10. Chen J, Fan X, Zhang L, Chen X, Sun S, Sun RC. Research Progress in Lignin-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. *ChemSusChem.* 2020;13(17):4356–66.
11. Ribeiro VJ, Mattiello EM, Silva DDJ, Vergütz L. Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers. 2020;(January 2021).
12. Figueiredo PN, Cohen M. Explaining early entry into path-creation technological catch-up in the forestry and pulp industry: Evidence from Brazil. *Res Policy.* 2019;48(7):1694–713.
13. Demuner IF, Colodette JL, Demuner AJ, Jardim CM. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. *Bioresources.* 2019;14(3):7543–81.
14. El Assimi T, Blažič R, Vidović E, Raihane M, El Meziane A, Baouab MH V., et al. Polylactide/cellulose acetate biocomposites as potential coating membranes for controlled and slow nutrients release from water-soluble fertilizers. *Prog Org Coat.* 2021;156(October 2020).
15. Puls J, Wilson SA, Hölter D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *J Polym Environ.* 2011;19(1):152–65.

16. Fertahi S, Bertrand I, Amjoud M, Oukarroum A, Arji M, Barakat A. Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations. *ACS Sustain Chem Eng.* 2019;7(12):10371–82.
17. Treinyte J, Grazuleviciene V, Paleckiene R, Ostrauskaite J, Cesoniene L. Biodegradable Polymer Composites as Coating Materials for Granular Fertilizers. *J Polym Environ.* 2018;26(2):543–54.
18. Russel DA, Williams GG. History of Chemical Fertilizer Development. *Soil Science Society of America Journal.* 1977;41(2):260–5.
19. Lateef A, Nazir R, Jamil N, Alam S, Shah R, Khan MN, et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016;232:174–83.
20. Bouchtaoui F zahra El, Ablouh E houssaine, Mhada M, Kassem I, Hamid M, Mouhib S, et al. International Journal of Biological Macromolecules Methylcellulose / lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers : Effect on nutrients management and wheat growth. *Int J Biol Macromol.* 2022;221(September):398–415.
21. Geisseler D, Scow KM. Long-term effects of mineral fertilizers on soil microorganisms - A review. *Soil Biol Biochem.* 2014;75:54–63.
22. Cao P, Lu C, Yu Z. Historical nitrogen fertilizer use in agricultural ecosystems of the contiguous United States during 1850-2015: Application rate, timing, and fertilizer types. *Earth Syst Sci Data.* 2018;10(2):969–84.
23. Mallory EB, Griffin TS. Impacts of Soil Amendment History on Nitrogen Availability from Manure and Fertilizer. *Soil Science Society of America Journal.* 2007;71(3):964–73.
24. Xia M, Mao C, Gu A, Tountas AA, Qiu C, Wood TE, et al. Solar Urea: Towards a Sustainable Fertilizer Industry. *Angewandte Chemie - International Edition.* 2022;61(1):1–6.
25. Ma Z, Yue Y, Feng M, Li Y, Ma X, Zhao X, et al. Mitigation of ammonia volatilization and nitrate leaching via loss control urea triggered H-bond forces. *Sci Rep.* 2019;9(1):1–9.
26. Beig B, Niazi MBK, Jahan Z, Hussain A, Zia MH, Mehran MT. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *J Plant Nutr.* 2020;43(10):1510–33.
27. Andelkovic IB, Kabiri S, Tavakkoli E, Kirby JK, McLaughlin MJ, Losic D. Graphene oxide-Fe(III) composite containing phosphate – A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. *J Clean Prod.* 2018;185:97–104.
28. dos Santos ACS, Henrique HM, Cardoso VL, Reis MHM. Slow release fertilizer prepared with lignin and poly(vinyl acetate) bioblend. *Int J Biol Macromol.* 2021;185(June):543–50.
29. Fertahi S, Ilsouk M, Zeroual Y, Oukarroum A, Barakat A. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *Journal of Controlled Release.* 2021;330(September 2020):341–61.

30. Firmanda A, Fahma F, Syamsu K, Suryanegara L, Wood K. Controlled/slow-release fertilizer based on cellulose composite and its impact on sustainable agriculture: review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2022;16(6):1909–30.
31. Fu J, Wang C, Chen X, Huang Z, Chen D. Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2018;49(17):2219–30.
32. Kassem I, Ablouh EH, El Bouchtaoui FZ, Kassab Z, Khouloud M, Sehaqui H, et al. Cellulose nanocrystals-filled poly (vinyl alcohol) nanocomposites as waterborne coating materials of NPK fertilizer with slow release and water retention properties. *Int J Biol Macromol*. 2021;189(June):1029–42.
33. Heuchan SM, Fan B, Kowalski JJ, Gillies ER, Henry HAL. Development of Fertilizer Coatings from Polyglyoxylate-Polyester Blends Responsive to Root-Driven pH Change. *J Agric Food Chem*. 2019;67(46):12720–9.
34. Liu LS, Kost J, Fishman ML, Hicks KB. A review: Controlled release systems for agricultural and food applications. *ACS Symposium Series*. 2008;992:265–81.
35. Bouchtaoui F zahra El, Ablouh E houssaine, Mhada M, Kassem I, Hamid M, Mouhib S, et al. International Journal of Biological Macromolecules Methylcellulose / lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers : Effect on nutrients management and wheat growth. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2022;221(September):398–415. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.194>
36. Wei Q, Zhang L, Chen J, Tong Z, Zhou X, Shao L, et al. Solvent-free coating of crosslinked and hydrophobic lignin-based biocomposite for slow-release fertilizer. *Polym Test* [Internet]. 2021;102:107335. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107335>
37. Kassem I, Ablouh E houssaine, Bouchtaoui F zahra El, Kassab Z, Khouloud M, Sehaqui H, et al. International Journal of Biological Macromolecules Cellulose nanocrystals-filled poly ( vinyl alcohol ) nanocomposites as waterborne coating materials of NPK fertilizer with slow release and water retention properties. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2021;189(August):1029–42. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.093>
38. Tian H, Liu Z, Zhang M, Guo Y, Zheng L, Li YC. Biobased Polyurethane, Epoxy Resin, and Polyolefin Wax Composite Coating for Controlled-Release Fertilizer. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(5):5380–92.
39. Rodríguez A, Espinosa E. Special issue “lignocellulosic biomass”. *Molecules*. 2021;26(5):10–2.
40. Korányi TI, Fridrich B, Pineda A, Barta K. Development of ‘Lignin-First’ Approaches for the Valorization of Lignocellulosic Biomass. *Molecules*. 2020;25(12).
41. Chakar FS, Ragauskas AJ. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind Crops Prod*. 2004;20(2):131–41.

42. Pinto PIF, Magina S, Budjav E, Pinto PCR, Liebner F, Evtuguin D. Cationization of Eucalyptus Kraft LignoBoost Lignin: Preparation, Properties, and Potential Applications. *Ind Eng Chem Res.* 2022;61(10):3503–15.
43. Abdelaziz OY, Hulteberg CP. Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation. *Waste Biomass Valorization.* 2017;8(3):859–69.
44. de Melo PG, Fornazier Borges M, Afonso Ferreira J, Vicente Barbosa Silva M, Ruggiero R. Bio-based cellulose acetate films reinforced with lignin and glycerol. *Int J Mol Sci.* 2018;19(4):1–13.
45. Lu J, Cheng M, Zhao C, Li B, Peng H, Zhang Y, et al. Application of lignin in preparation of slow-release fertilizer: Current status and future perspectives. *Ind Crops Prod* [Internet]. 2022;176(October 2021):114267. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114267>
46. Demuner IF, Colodette JL, Demuner AJ, Jardim CM. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. *Bioresources.* 2019;14(3):7543–81.
47. Chakar FS, Ragauskas AJ. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind Crops Prod.* 2004;20(2):131–41.
48. Tomani P. The lignoboost process. *Cellulose Chemistry and Technology.* 2010;44(1–3):53–8.
49. Andeme Ela RC, Spahn L, Safaie N, Ferrier RC, Ong RG. Understanding the Effect of Precipitation Process Variables on Hardwood Lignin Characteristics and Recovery from Black Liquor. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(37):13997–4005.
50. Andeme Ela RC, Spahn L, Safaie N, Ferrier RC, Ong RG. Understanding the Effect of Precipitation Process Variables on Hardwood Lignin Characteristics and Recovery from Black Liquor. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(37):13997–4005.
51. Chen J, Fan X, Zhang L, Chen X, Sun S, Sun RC. Research Progress in Lignin-Based Slow/Controlled Release Fertilizer. *ChemSusChem.* 2020;13(17):4356–66.
52. Jiao GJ, Xu Q, Cao SL, Peng P, She D. Controlled-release fertilizer with lignin used to trap urea/hydroxymethylurea/ urea-formaldehyde polymers. *Bioresources.* 2018;13(1):1711–28.
53. Yaashikaa PR, Senthil Kumar P, Karishma S. Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants. *Environ Res.* 2022;212(PA):113114.
54. Puls J, Wilson SA, Hölter D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *J Polym Environ.* 2011;19(1):152–65.
55. Singh K, Ohlan A, Saini P, Dhawan SK. composite – super paramagnetic behavior and variable range hopping 1D conduction mechanism – synthesis and characterization. *Polym Adv Technol.* 2008;(November 2007):229–36.
56. Mejía R suárez. Plastificantes em revestimentos biodegradáveis de acetato de ccelulose e o seu efeito na solubilidade e na volatilidade de amônia em ureia. 2020;

57. Fertahi S, Bertrand I, Ilsouk M, Oukarroum A, Amjoud M, Zeroual Y, et al. Impact of Plasticizers on Lignin-Carrageenan Formulation Properties and on Phosphorus Release from a Coated Triple Superphosphate Fertilizer. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(31):14172–9.
58. Mejía R suárez. Plastificantes em revestimentos biodegradáveis de acetato de ccelulose e o seu efeito na solubilidade e na volatilidade de amônia em ureia. 2020; Disponível em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/en/mdl-20203177951%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0887-9%0Ahttp://dx.doi.org/10.1038/s41562-020-0884-z%0Ahttps://doi.org/10.1080/13669877.2020.1758193%0Ahttp://serisc.org/journals/index.php/IJAST/article>
59. Meireles TZ. Avaliar frações de lignina Kraft em biofilmes de acetato de celulose. 2022;
60. Ribeiro VJ, Mattiello EM, Silva D de J, Vergütz L. Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers. *Aust J Crop Sci.* 2020;14(14(05):2020):782–7.
61. Bortoletto-Santos R, Ribeiro C, Polito WL. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(33):1–8.
62. Douglas LA, Bremner JM. Colorimetric determination of microgram quantities of urea. *Anal Lett.* 1970;3(2):79–87.
63. Chapman DG. STATISTICAL PROBLEMS IN DYNAMICS OF EXPLOITED FISHERIES POPULATIONS. 1961;153.
64. Richards FJ. A Flexible Growth Function for Empirical Use. 1959;10(39):290–300.
65. Meireles TZ, Marques CS, Vianna A, Carvalho N De, Silva DDJ. Avaliação do comportamento de lignina kraft em matrizes de acetato de celulose. 2022;
66. Ribeiro VJ, Mattiello EM, Silva D de J, Vergütz L. Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers. *Aust J Crop Sci.* 2020;(14(05):2020):782–7.
67. de Melo PG, Fornazier Borges M, Afonso Ferreira J, Vicente Barbosa Silva M, Ruggiero R. Bio-based cellulose acetate films reinforced with lignin and glycerol. *Int J Mol Sci.* 2018;19(4):1–13.
68. Khafanny YC, Sugiarti S. Synthesis and Characterization of ZnO / Cellulose Acetate Composite and its Activity as Antibacterial Agent. 2024;9(2).
69. Beig B, Niazi MBK, Jahan Z, Hussain A, Zia MH, Mehran MT. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *J Plant Nutr [Internet].* 2020;43(10):1510–33. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1744647>
70. Firmanda A, Fahma F, Syamsu K, Suryanegara L, Wood K. Controlled/slow-release fertilizer based on cellulose composite and its impact on sustainable agriculture: review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining.* 2022;16(6):1909–30.
71. Shorey R, Mekonnen TH. International Journal of Biological Macromolecules Oleic acid decorated kraft lignin as a hydrophobic and functional filler of cellulose acetate films. 2024;268(November 2023).

72. Meireles TZ, Marques CS, Vianna A, Carvalho N De, Silva DDJ. Avaliação do comportamento de lignina kraft em matrizes de acetato de celulose. 2022;
73. Gonçalves SM, Motta JFG, Ribeiro-Santos R, Chávez DWH, Melo NR de. Current Research in Food Science Functional and antimicrobial properties of cellulose acetate films incorporated with sweet fennel essential oil and plasticizers. 2020;3:1–8.
74. Elidrissi C, Abdelouahed E, Gharrak E, Essamlali Y, Elamiri S, Dânoun K, et al. Lignin nanoparticles filled chitosan / polyvinyl alcohol polymer blend as a coating material of urea with a slow-release property. 2023;(November 2022).
75. Bundy LG, Bremner JM. Effects of substituted p-benzoquinones on urease activity in soils. *Soil Biol Biochem.* 1973;5(6):847–53.
76. Bes K, Lemões JS, e Silva CFL, e Silva SDDA. Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2 nd generation ethanol production. *Engenharia Sanitaria e Ambiental.* 2019;24(1):55–60.
77. Li J, Wang M, She D, Zhao Y. Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer. *Ind Crops Prod.* 2017;109(July):255–65.
78. Bundy LG, Bremner JM. Effects of nitrification inhibitors on transformations of urea nitrogen in soils. *Soil Biol Biochem.* 1974;31(4):144–51.
79. Kumar R, Næss G, Sørensen M, Biosciences F. Challenges and future prospects. 2023;1(1368):1368–81.
80. Huang YZ, Feng ZW, Zhang FZ, Liu SQ. Create\_Pdf.aspx.Pdf. *J Environ Sci (China).* 2003.
81. Elidrissi C, Abdelouahed E, Gharrak E, Essamlali Y, Elamiri S, Dânoun K, et al. Lignin nanoparticles filled chitosan / polyvinyl alcohol polymer blend as a coating material of urea with a slow-release property. 2023;(January).