



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ISABELA PIRES MIRANDA

**ESTUDOS PRELIMINARES DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SULFATO DE
AMÔNIO RECOBERTO COM POLIURETANO À BASE DE LIGNINA DO ENDOCARPO
DO COCO SECO PARA O USO COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA**

FORTALEZA
DEZEMBRO DE 2016

ISABELA PIRES MIRANDA

ESTUDOS PRELIMINARES DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SULFATO DE AMÔNIO
RECOBERTO COM POLIURETANO À BASE DE LIGNINA DO ENDOCARPO DO COCO
SECO PARA O USO COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharelado em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador didático-pedagógico: Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Orientador profissional: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M642e Miranda, Isabela Pires.
Estudos preliminares da liberação controlada de sulfato de amônio recoberto com poliuretano à base de lignina do endocarpo do coco seco para o uso como fertilizante agrícola / Isabela Pires Miranda. – 2017.
51 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

1. Biomassa. 2. Lignocelulósicos. 3. Fertilizantes. 4. Biodegradavel. 5. Lignina. I. Título.

CDD 540

ISABELA PIRES MIRANDA

ESTUDOS PRELIMINARES DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SULFATO DE AMÔNIO
RECOBERTO COM POLIURETANO À BASE DE LIGNINA DO ENDOCARPO DO COCO
SECO PARA O USO COMO FERTILIZANTE AGRÍCOLA

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Bacharelado em Química, da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharelado em Química com habilitação
em Química Industrial.

Aprovada em: 01/12/16

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dr. Selma Elaine Mazzetto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho
Embrapa Agroindústria Tropical – EMBRAPA



Profa. Dr. Helena Becker
Universidade Federal do Ceará – UFC

Dedico esse trabalho aos meus pais, aos meus familiares e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre ao meu lado, por me manter em um bom caminho e por me consolar em momentos difíceis.

Aos meus pais, Sandro e Cecília, por me proporcionarem uma boa estrutura familiar, com amor, carinho, cuidado e dedicação, sempre me apoiando em minhas decisões.

Aos meus irmãos, Matheus, José e Fernanda, por estarem sempre presentes.

À minha prima Vânia que me emprestou o carro, para eu poder cumprir com os horários do estágio.

Aos meus amigos e colegas, Sady Lobo e Francisco Avelino, por todos os conselhos, atenção, paciência, pois sem eles o trabalho não seria possível.

À Prof. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida, que sempre me ajudou, aconselhou e foi importantíssima para a minha aprovação no estágio.

À Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela atenção, orientação e os diversos conselhos concedidos.

À Prof. Dra. Helena Becker, pela atenção, orientação, conselhos, disponibilidade, que contribuíram imensamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho, pela orientação, disponibilidade, atenção, incentivo e amizade que contribuíram para um bom desenvolvimento desse trabalho.

À Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pelo fornecimento das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

À Embrapa, Agroindústria Tropical, pela oportunidade de estágio, disponibilização de todos os recursos necessários para o desenvolvimento do meu estágio supervisionado.

RESUMO

Poliuretanos são materiais altamente versáteis, sintetizados a partir de um isocianato e um poli-ol, que possuem características únicas, tais como baixa densidade, baixa condutividade térmica e permeabilidade à umidade, alta razão força/peso e alta estabilidade dimensional, que permitem com que sejam utilizados na fabricação de diversos materiais de maior valor agregado, como espumas flexíveis, adesivos, revestimentos, selantes, elastômeros e ligantes. Devido à preocupação com o meio ambiente, a procura por materiais mais biodegradáveis tem crescido. A agroindústria do coco é responsável pelo grande empilhamento do endocarpo do coco seco nos aterros sanitários, o que vem causando vários problemas ambientais. O coco seco é rico em biomassa lignocelulósica. A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, e possui uma estrutura amorfa tridimensional formada por três tipos de monolignóis. Essas características, tornam a lignina um forte candidato para substituir polióis na síntese de poliuretanos, mesmo que parcialmente. Os fertilizantes de liberação controlada (CFL) são todo e qualquer material capaz de revestir fertilizantes com o intuito de obter uma liberação controlada do mesmo, de maneira eficiente e que seja altamente biodegradável. A utilização de poliuretanos à base de lignina como revestimento para liberação controlada de fertilizantes se deve às seguintes características: grau de reticulação, permeabilidade à água e alta biodegradabilidade. A lignina foi extraída do endocarpo do coco seco pelo método organosolv. Os poliuretanos foram sintetizados utilizando tolueno diisocianato (TDI) e dois polióis: lignina e polietilenoglicol (PEG 400). Para obtenção do CFL adicionou-se sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à síntese de poliuretano. Para caracterização realizou-se testes para obtenção do grau de reticulação (GR%) e grau de inchamento (GI%), utilizou-se técnicas de Infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios de liberação controlada utilizaram as técnicas de Espectrofotometria UV-Vis para monitorar os avanços na liberação dos nutrientes. De acordo com as análises realizadas, os poliuretanos tiveram resultados satisfatórios em relação à porosidade, grau de reticulação, grau de inchamento, morfologia superficial e capacidade de liberar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ controladamente, demonstrando que a metodologia desenvolvida nesse trabalho é viável e que ensaios em campo já podem ser iniciados.

Palavras-chave: biomassa; lignocelulósicos; fertilizantes; biodegradáveis

ABSTRACT

Polyurethanes are highly versatile materials synthesized from an isocyanate and a polyol, which have unique characteristics, such as low density, low thermal conductivity and moisture permeability, high strength to weight ratio and high dimensional stability, allowing them to be used to manufacture various kinds of higher added value materials such as flexible foams, adhesives, coatings, sealants, elastomers and binders. Due to the concern for the environment, the search for more biodegradable materials has grown. The coconut agroindustry is responsible for the large stacking of the dry coconut endocarp in the landfills, which has caused several environmental problems. Dry coconut is rich in lignocellulosic biomass. Lignin is one of the most abundant biopolymers in nature, and has a three-dimensional amorphous structure formed by three types of monolignols. These characteristics make lignin a strong candidate to replace polyols in polyurethane synthesis, even partially. Controlled Release Fertilizers (CRFs) are every kind of highly biodegradable material capable of coating fertilizers to efficiently obtain a controlled release of the nutrient. The use of lignin-based polyurethanes as a coating for controlled release of fertilizers is due to the following characteristics, degree of crosslinking, permeability to water and high biodegradability. The lignin was extracted from the coconut dried endocarp by the organosolv method. Polyurethanes were synthesized using toluene diisocyanate (TDI) and two polyols: lignin and polyethylene glycol (PEG 400). To obtain CRF, ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was added to the polyurethane synthesis. For characterizing, tests were carried out to obtain the gel content (% gel content) and swelling ratio (% S), using Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. The kinetics of the nutrients controlled release was determined by UV-Vis spectrophotometry. According to the analysis, the polyurethanes had satisfactory results in terms of porosity, gel content, swelling ratio, surface morphology and ability to release the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in a controlled manner, demonstrating that the methodology developed in this work is viable and that field trials can already be initiated.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corte longitudinal do coco seco.....	12
Figura 2: Fios de celulose, envoltos por hemicelulose e lignina.....	14
Figura 3: Os três principais monolignóis constituintes da lignina.....	15
Figura 4: Representatividade das ligações entre os monolignóis que formam a lignina.....	16
Figura 5: Reação representativa de formação do uretano.....	18
Figura 6: Reação genérica entre um diisocianato e um polioliol para produzir um poliuretano.....	19
Figura 7: Principais reações da síntese de poliuretano.....	20
Figura 8: Estrutura do isocianato.....	21
Figura 9: Rearranjo dos reagentes para formação da ligação uretana.....	21
Figura 10: Síntese de poliuretano à base de lignina.....	29
Figura 11: Esquema representativo do ensaio de liberação.....	31
Figura 12: Espectros FTIR para SAPU1 e SAPU9.....	36
Figura 13: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretano com um aumento de 60 vezes para PU E1 (a) e aumento de 50 vezes para PU E9 (b), já em (c) e (d) foram feitas estimativas de diâmetros para alguns poros encontrados em (a) e (b).....	37
Figura 14: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de sulfato de amônio recoberto com poliuretano SAPU1 (a ₁) com um aumento de 77 vezes e uma estimativa dos diâmetros dos poros encontrados em (a ₁) na imagem (b ₁).....	38
Figura 15: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de sulfato de amônio recoberto com poliuretano SAPU9 (a ₂) com um aumento de 53 vezes e uma estimativa dos diâmetros dos poros encontrados em (a ₂) na imagem (b ₂).....	38
Figura 16: Micrografias com uso de EDS para os experimentos SAPU1 (A) e SAPU9 (B).....	39
Figura 17: Gráfico da taxa de liberação do íon amônio para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.....	41
Figura 18: Gráfico $\ln(m/m_0)$ x tempo (dia).....	41
Figura 19: Gráfico da taxa de liberação do íon sulfato para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.....	42
Figura 20: Gráficos $\ln(m/m_0)$ x Tempo (dia).....	43
Figura 21: FTIR antes e depois da irrigação para SAPU1 e SAPU9.....	44
Figura 22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os poliuretanos SAPU1, com um aumento de 120 vezes e SAPU9 com um aumento de 118 vezes após os ensaios de irrigação.....	45
Figura 23: Micrografias de EDS para os experimentos SAPU1 (1) e SAPU9 (2) após a irrigação.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do endocarpo do coco.....	14
Tabela 2 – Proporções de lignina utilizados para obtenção dos poliuretanos à base de lignina.....	28
Tabela 3 – Propriedades dos reagentes utilizados nas formulações dos PUs à base de lignina.....	28
Tabela 4 – Resultados para o grau de reticulação dos PUs E1 e E9.....	34
Tabela 5 – Resultados para o grau de inchamento dos PUs E1 e E9.....	34
Tabela 6 – Porosidade, grau de reticulação e grau de inchamento para os experimentos E1 e E9.....	34
Tabela 7 – Percentual para cada elemento encontrados nos PUs SAPU1 e SAPU9.....	39
Tabela 8 – Massa de N-NH _{3,4} liberada e razão massa liberada e massa inicial de (NH ₄) ₂ SO ₄	40
Tabela 9 – Massa de S-SO ₄ ²⁻ liberada e razão massa liberada e massa inicial de (NH ₄) ₂ SO ₄	42
Tabela 10 – Perda de massa das pastilhas após irrigação.....	43
Tabela 11 – Percentual para cada elemento encontrados nos PUs SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de irrigação.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ECS – Endocarpo do coco seco

PU – Poliuretano

EL – Lignina etanosolv

KL – Lignina Kraft

DEG – Dietileno glicol

TEG – Trietileno glicol

PEG – Polietileno glicol

TDI – Tolueno diisocianato

E1 – Experimento 1

E9 – Experimento 9

FLC – Fertilizante de Liberação Controlada

GR – Grau de Reticulação

GI – Grau de Inchamento

TL – Taxa de Liberação

SAPU1 – Sulfato de amônio recoberto com poliuretano E1

SAPU9 – Sulfato de amônio recoberto com poliuretano E9

FTIR – Infravermelho médio com Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de varredura

EDS – Sistema de Energia Dispersiva

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são compostos poliméricos formados basicamente de um isocianato e um polioli, que devido à sua estrutura flexível e capacidade de ser moldado, é utilizado na fabricação de diversos materiais como espumas flexíveis, adesivos, revestimentos, selantes, elastômeros e ligantes (ZHANG et al, 2015).

O endocarpo do coco seco é grande fonte de lignina, cerca de 36,51% das suas fibras (LECHTENBERG, 2012). O uso de lignina do endocarpo do coco seco se deve à tentativa de minimizar ao grande problema causado pelo empilhamento do mesmo. A Lignina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza constituindo cerca de 15 – 30% da madeira das plantas e 12 – 15% das plantas anuais. Tendo como função o transporte de água e a sustentação das fibras celulósicas, celulose e hemicelulose (MAHMOOD et al, 2016).

Devido à preocupação com o meio ambiente, a busca por compostos mais biodegradáveis fez com que a utilização da lignina como polioli substituto, mesmo que parcialmente, para os polióis derivados do petróleo ganhasse cada vez mais espaço nas pesquisas.

Os fertilizantes de liberação controlada (FLC), são todo e qualquer material capaz de revestir fertilizantes com o objetivo de obter uma liberação lenta e controlada dos mesmos. Existem diversas formas de controlar a liberação de fertilizantes, pode-se utilizar processos de decomposição química ou biológica, revestir com compostos poliméricos (termoplásticos e resinas) ou com compostos inorgânicos à base de enxofre ou minerais, utilizar um material de matriz hidrofílica ou hidro géis de matriz hidrofóbica, ou utilizar compostos de baixa solubilidade que permitam a liberação controlada desses nutrientes.

As principais características que levam um material a ser um forte candidato para o uso como revestimento na liberação controlada de fertilizantes são a quantidade de ligações cruzadas, a permeabilidade à água, a porosidade e a capacidade de degradação. Assim, após observar que essas características estão presentes nos poliuretanos à base de lignina resolveu-se utilizá-los como revestimento para avaliar o efeito da liberação controlada de sulfato de amônio como fertilizante.

Considerando o exposto, o presente trabalho apresenta como objetivo avaliar o efeito da liberação de fertilizante recoberto com poliuretano à base de lignina, visando utilizar os resultados obtidos a fim de iniciar ensaios em plantação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

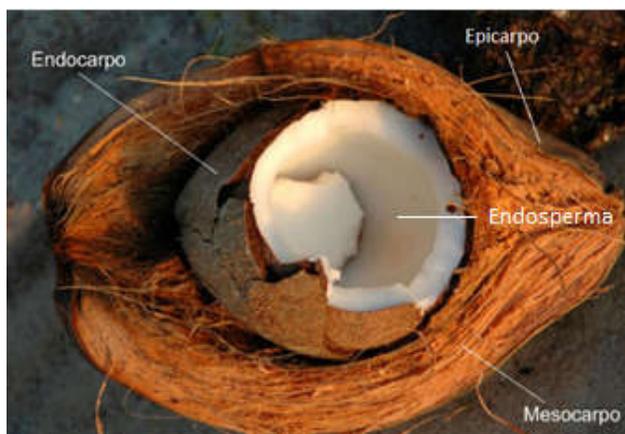
2.1 Coco

O coqueiro é oriundo de ilhas de clima tropical e subtropical localizadas no oceano Pacífico, tendo como principais produtores alguns países do Sudeste Asiático e se estendeu também para a América Latina, Caribe e África Tropical (MARTINS & JESUS JUNIOR, 2011).

No Brasil, o cultivo do coqueiro fica localizado principalmente na costa da região nordeste. Estima-se que 35% da produção do coco é destinada à agroindústria, 35% se destinam aos mercados de sul/sudeste e os 30% restantes ficam na economia do nordeste brasileiro (MARTINS & JESUS JUNIOR, 2011). De toda essa produção, mais de 1 milhão de toneladas de resíduos lignocelulósicos são gerados. Essa imensa quantidade de resíduos deve ser destinada para outros fins, seja na geração de energia ou outros, visando a preservação do meio ambiente (VIEGAS, FRANCIELLE, & DOS, 2015).

A indústria do coco se resume ao consumo do endosperma (parte comestível do coco) do coco em natura ou seco para a produção de coco ralado, leite de coco, óleo de coco, além da extração e envasamento da água de coco (EDUARDO & FONTENELE, 2005). Porém, atualmente, outras partes do coco vem sendo utilizadas industrialmente. Podemos citar, por exemplo, as fibras extraídas do mesocarpo (parte mais externa do coco, constituída de diversas fibras) do coco, que possuem diversas aplicações, como a produção de tapetes, cordas, escovas, estofamento de automóveis e pó para substrato agrícola, dentre outros (FERNANDA & CASTILHOS, 2011). Já o endocarpo do coco seco é muito utilizado como combustível para a indústria, assim como para produção artesanal. Na Figura 1 podemos observar o corte longitudinal do coco e suas partes principais, o epicarpo, o endocarpo e o mesocarpo.

Figura 1: Corte longitudinal do coco seco.



Fonte: www.mercagarden.com/huerto-urbano/701-la-fibra-de-coco-sustrato-ecologico.html (2016)

2.1.1 Resíduos gerados pela agroindústria do coco

Um dos maiores resíduos gerados da agroindústria do coco é o endocarpo do coco seco, ou seja, a parte mais dura próxima à parte comestível do coco. Grande parte desse resíduo vai para aterros sanitários, enquanto que outra parte é descartada em locais impróprios gerando empilhamento dos mesmos e causando danos ao meio ambiente (JERONIMO & SILVA, 2013). É importante encontrar alternativas para utilização desse resíduo devido ao seu empilhamento e ao fato de que levam de 8 a 12 anos para se decompor (ANDRADE et al., 2004).

Apesar do endocarpo do coco seco ser utilizado na confecção de artigos artesanais e usado como combustível para aquecimento de caldeiras, não são medidas suficientes para diminuir o empilhamento destes em aterros sanitários, causando mau cheiro, colocando em risco o meio ambiente, além de contribuir para a proliferação de insetos causadores de doenças (VIEGAS et al., 2015).

Uma alternativa para diminuir os problemas ambientais causados pelo empilhamento do endocarpo do coco seco nos aterros sanitários é a sua utilização para extração de fibras lignocelulósicas, como por exemplo celulose, hemicelulose e lignina. O uso das fibras do coco como reforço em matrizes poliméricas vêm crescendo, devido às suas altas propriedades mecânicas específicas, à sua biodegradabilidade, reciclabilidade, baixa densidade, não-abrasividade, baixo consumo de energia, baixo custo e abundância de matéria prima (JERONIMO & SILVA, 2013).

2.1.2 O endocarpo do coco seco

O endocarpo do coco seco (ECS) é a parte mais dura do coco, um material termicamente estável, embora seja considerado um componente inflamável, que precisa de cuidados especiais ao ser manipulado, que pode ser refinado de maneira a produzir pequenas partículas semelhantes à madeira. O endocarpo é constituído, principalmente de carboidratos, lignina e celulose, o que o caracteriza como um material biodegradável e natural, que oferece vantagens em relação a materiais de fontes não renováveis (SARKI et al, 2011).

Devido aos problemas ambientais causados pelo empilhamento do endocarpo do coco seco nos aterros sanitários e outras áreas e ao fato do mesmo ser um material rico em biopolímeros, o ECS vem sendo alvo do interesse de diversos pesquisadores que buscam alternativas de uso de materiais menos nocivos ao meio ambiente (SARKI et al., 2011).

A Tabela 1 apresenta valores médios dos componentes do endocarpo do coco seco, valores esses que podem variar com o clima, região, variedade do coco, entre outros.

Tabela 1 – Composição do endocarpo do coco em porcentagem.

Componente	%
Celulose	33,61
Lignina	36,51
Hemicelulose	29,27
Cinzas	0,61

Fonte: Lechtenberg, D. (2012).

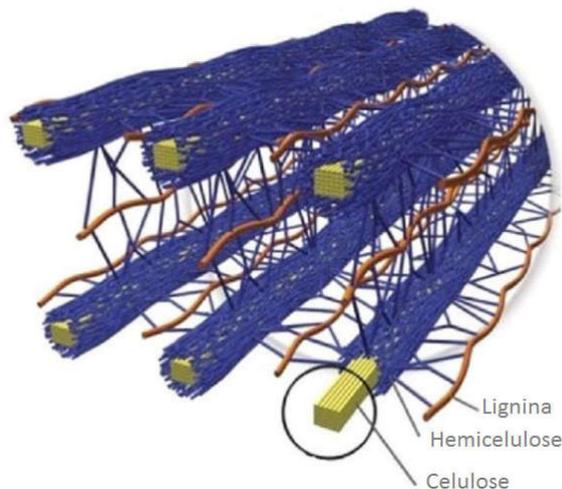
Ao observar a Tabela 1 podemos concluir que o endocarpo do coco seco possui quantidades significativas de materiais lignocelulósicos o que o torna excelente fonte desses biopolímeros. Assim, o endocarpo do coco seco pode ser utilizado como matéria prima para extração de celulose, hemicelulose e lignina.

2.2 Lignina

A biomassa lignocelulósica é um dos componentes mais abundantes no planeta Terra, podendo ser encontrada no tronco das plantas, nas folhas, assim como em alguns frutos. Os principais biopolímeros constituintes da biomassa lignocelulósica são a celulose, a hemicelulose e a lignina, todos com grande potencial para atuar como matéria prima para produção de combustível, polímeros mais verdes e outros materiais (DUVAL & LAWOKO, 2014).

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza constituindo cerca de 15 – 30% da madeira das plantas, tendo como função o transporte de água e a sustentação das fibras celulósicas, celulose e hemicelulose (CATETO, BARREIRO, RODRIGUES, & BELGACEM, 2011). Na natureza as fibras lignocelulósicas formam uma estrutura fibrosa de sustentação das plantas como mostrado na Figura 2.

Figura 2: Fios de celulose, envoltos por hemicelulose e lignina.



Fonte: Doherty, W. O. S., Mousavioun, P., & Fellows, C. M. (2011).

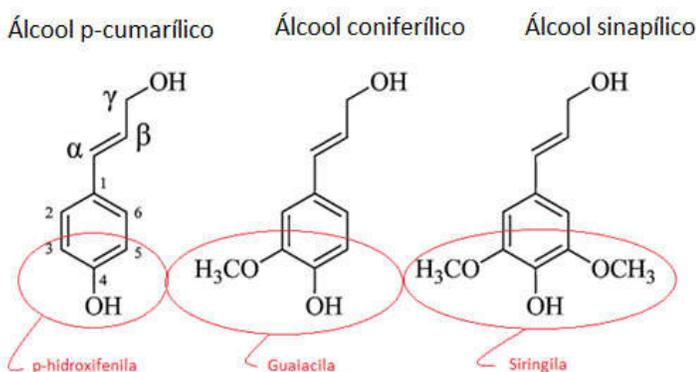
A celulose é um polissacarídeo constituído exclusivamente de hexoses (glucose) unidas entre si a partir de ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$, que resultam na perda de uma molécula de água, a hemicelulose também é um polissacarídeo formados a partir de hexoses (glucose, manose e galactose) e/ou pentoses (xilose e arabinose), ácidos urônicos e grupos acetila, já a lignina é uma macromolécula formada a partir de três álcoois que são: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (CARVALHO, CARRILHA, FERRAZ, & MILAGRES, 2009). Para que os materiais lignocelulósicos citados sejam utilizados como matéria prima é preciso separá-los por um processo de extração.

2.2.1 Composição e Estrutura da Lignina

A lignina é composta basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo assim representativa de cerca de 30% do carbono orgânico proveniente de biomassa na Terra (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014). Sua massa molar varia de 1000 – 20000g/mol, porém não é possível dizer com exatidão qual a massa molar da lignina *in vivo*, isso porque durante sua extração ocorrem fragmentações que dão origem às diversas subestruturas da lignina (DOHERTY et al., 2011).

Devido aos processos de extração, observou-se que a macromolécula de lignina se fragmenta em estruturas que se repetem de forma randômica que são chamadas de monolignóis (DOHERTY et al., 2011). Os monolignóis são unidades de fenilpropano que diferem pelo grau de metoxilas ligadas ao anel aromático, que formam as unidades H (p-hidroxifenila), G (guaiacila) e S (siringila). Os monolignóis mais comuns encontrados na macromolécula de lignina são: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (DUVAL & LAWOKO, 2014). A proporção em que podemos encontrar cada uma dessas estruturas depende do tecido biológico de origem da lignina. A Figura 3 mostra as estruturas individuais de cada monolignol destacando suas unidades.

Figura 3: Os três principais monolignóis constituintes da lignina.

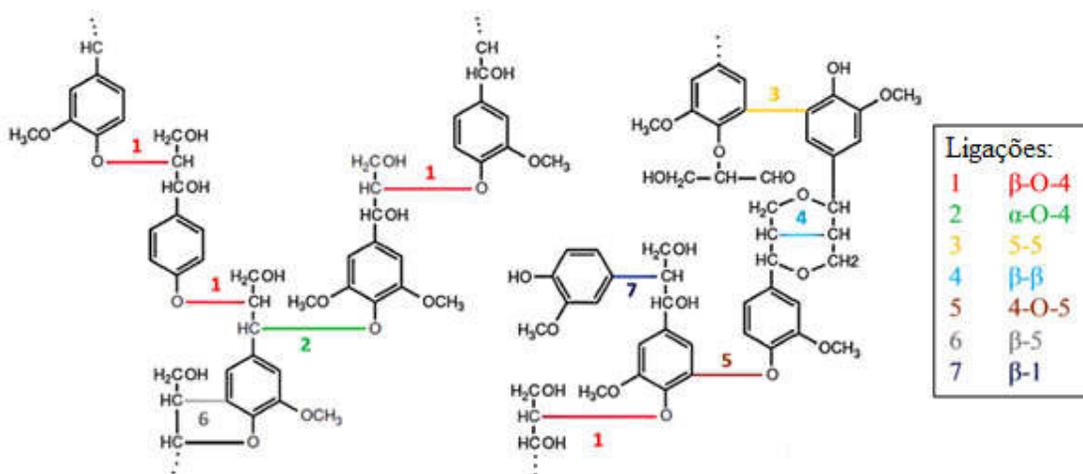


Fonte: Duval, A., & Lawoko, M. (2014).

Pode-se observar que a macromolécula de lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura, sendo eles carbonilas, carboxilas, metoxilas e hidroxilas alifáticas ou fenólicas. As hidroxilas, tanto alifáticas como fenólicas são responsáveis pela grande reatividade das ligninas. A abundância dos sítios reativos faz com que a lignina tenha grande potencial para o uso na produção de polímeros e outros materiais (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014). Entretanto, os sítios reativos podem ou não reagir, devido à estrutura amorfa da macromolécula de lignina que causa impedimento estérico. Isso pode ser um fator limitante para a transformação da lignina em materiais funcionais (DUVAL & LAWOKO, 2014).

Durante o processo biológico de lignificação, os monolignóis são ligados a partir de reações de acoplamento radicalar formando uma estrutura tridimensional que possui diversos tipos de ligações, a lignina (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014). A Figura 4 mostra uma representação de como os monolignóis estariam ligados entre si.

Figura 4: Representatividade das ligações entre os monolignóis que formam a lignina.



Fonte: LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. (2014).

Como foi mostrado na figura Z cerca de 50% das ligações existentes são do tipo β-O-4' que envolvem o carbono β e o oxigênio de uma hidroxila fenólica. Também foram encontrados outros tipos de ligações como as ligações C-C (5 – 5', β – β', β – 5', β – 1) ou as ligações éter (α – O – 4, 4 – O – 5) (DUVAL & LAWOKO, 2014) (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

2.2.2 Extração da Lignina

Durante os processos de extração da lignina ocorrem clivagens que levam a formação de diversos fragmentos. A maioria desses processos de extração ocorrem via catálise ácida ou básica.

Existem vários processos para a obtenção da lignina podendo ser na escala analítica, em laboratório, ou na escala industrial. Os principais processos de extração da lignina são o Kraft, o soda e o sulfito.

O processo Kraft é a forma mais comum de obtenção da lignina, esse processo ocorre na escala industrial, pois o mesmo faz parte do método de fabricação do papel. O objetivo principal do processo Kraft não é a obtenção de lignina e sim separar toda a lignina da celulose. O método Kraft utiliza uma mistura de substâncias químicas o que inclui, hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S), dióxido de enxofre (SO₂). O licor negro resultante desse processo é constituído de cerca de 35-45% de lignina que pode ser obtida após acidificação do mesmo (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

Soda é o processo pelo qual a biomassa lignocelulósica passa por um tratamento hidrolítico com soluções alcalinas como hidróxido de amônio (NH_{3(aq)}), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Esse pré-tratamento permite que o material seja exposto a diferentes temperaturas. Assim, o método soda produz uma lignina livre de enxofre (CARVAJAL et al., 2016).

O sulfito é o segundo método mais utilizado para extração de lignina, produzindo cerca de uma tonelada de papel ao ano. Esse processo consiste na utilização de uma solução aquosa de dióxido de enxofre (SO₂), e cálcio, sódio, magnésio e íon amônio como base. Dessa forma, a lignina produzida possui traços de enxofre além de grupos sulfito ligados à sua longa cadeia carbônica (Carvajal et al., 2016).

O método organosolv surgiu como uma alternativa para extrair lignina sem usar os métodos convencionais, Kraft e soda. Pesquisas mostraram que esse processo era bom para o meio ambiente, além de obter um melhor material lignocelulósico. Como o próprio nome já diz, a extração da lignina pelo método organosolv consiste na utilização de um solvente orgânico, sendo os mais usados o metanol, o etanol, o ácido fórmico e o ácido acético. Durante a despolimerização da lignina ocorrem clivagens das ligações éteres, condensação, entre outras reações que contribuem para o fracionamento da mesma. Para que isso ocorra de maneira mais eficiente é necessário fazer um pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, adicionando um ácido ou uma base (WEINWURM et al., 2015).

2.2.3 Aplicação da Lignina

Durante muito tempo a lignina foi considerada um resíduo na indústria de papel e era utilizada somente como combustível para fornos e caldeiras industriais. Devido à grande produtividade na indústria de papel, mais de 20 bilhões de toneladas de licor negro (lignina) é produzida ao ano, o que gera uma grande quantidade de resíduo, que é utilizado como combustível ou sub-aproveitado (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014)(DUVAL & LAWOKO, 2014).

Em meados de 2014, estimava-se que apenas 2% de toda a produção de lignina era utilizada para a produção de novos produtos, sendo eles, dispersantes, adesivos, surfactantes e antioxidantes para plásticos e borrachas (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

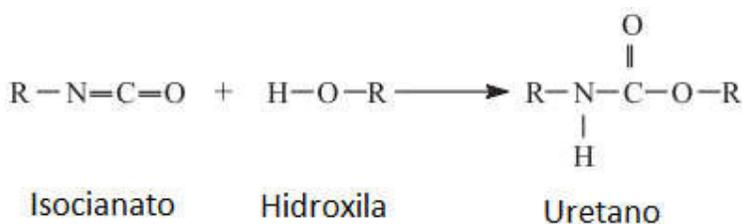
Atualmente, com o aumento das pesquisas envolvendo a lignina, seus processos de extração e suas propriedades, produtos de maior valor agregado estão sendo fabricados, como componente para desacelerar o espalhamento de chamas, na produção de biocombustíveis, na indústria farmacêutica, como agente encapsulante para retirada de corantes de águas de esgotos, produção de polímeros mais verdes, entre outros (NASEEM et al., 2016).

2.3 Poliuretanos

Os poliuretanos (PU's) são compostos poliméricos altamente versáteis, devido à sua estrutura flexível que permite a obtenção de diversos materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, sendo usados principalmente na fabricação de espumas flexíveis, adesivos, revestimentos, selantes, elastômeros e ligantes (ZHANG et al., 2015). Desde a sua síntese por Otto Baeyer, em 1937, os PU's vêm sendo cada vez mais utilizados para diferentes aplicações que vão desde o isolamento térmico até implantes medicinais (MAHMOOD et al, 2016).

Os PU's são copolímeros formados a partir de estruturas de menor peso molecular, poliésteres ou poliéters ligados covalentemente (ligação uretana) ao grupo uretano (-NHCO-O-) (MAHMOOD et al., 2016). A ligação uretana foi primeiro sintetizada em 1949 por Adolphe Wurtz realizando uma ligação entre uma substância contendo hidroxila e um isocianato, como mostrado na Figura 5 (CANGEMI, SANTOS, & CLARO NETO, 2009).

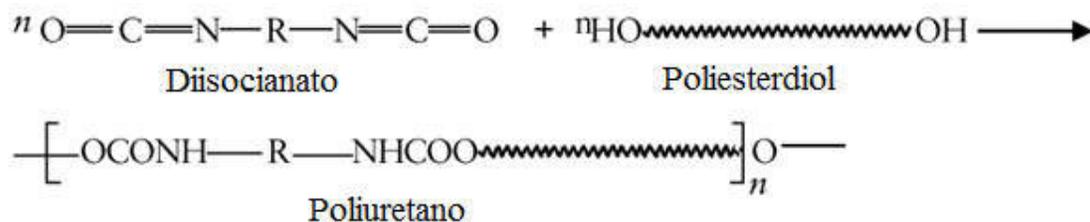
Figura 5: Reação representativa de formação do uretano.



Fonte: Domingos Da Silva, D. et al. (2003).

A síntese de poliuretanos se dá basicamente através da reação entre um diisocianato e um polioliol na presença de catalisadores ou aditivos. A Figura 6 representa como seria a reação de síntese de um poliuretano.

Figura 6: Reação genérica entre um diisocianato e um polioliol para produzir um poliuretano.



Fonte: Adaptado de IONESCU, M. (2005).

O crescimento na utilização do poliuretano como matéria prima para diversos materiais se deve às suas características únicas, baixa densidade, baixa condutividade térmica e permeabilidade à umidade, alta razão força/ peso e alta estabilidade dimensional (MAHMOOD et al., 2016).

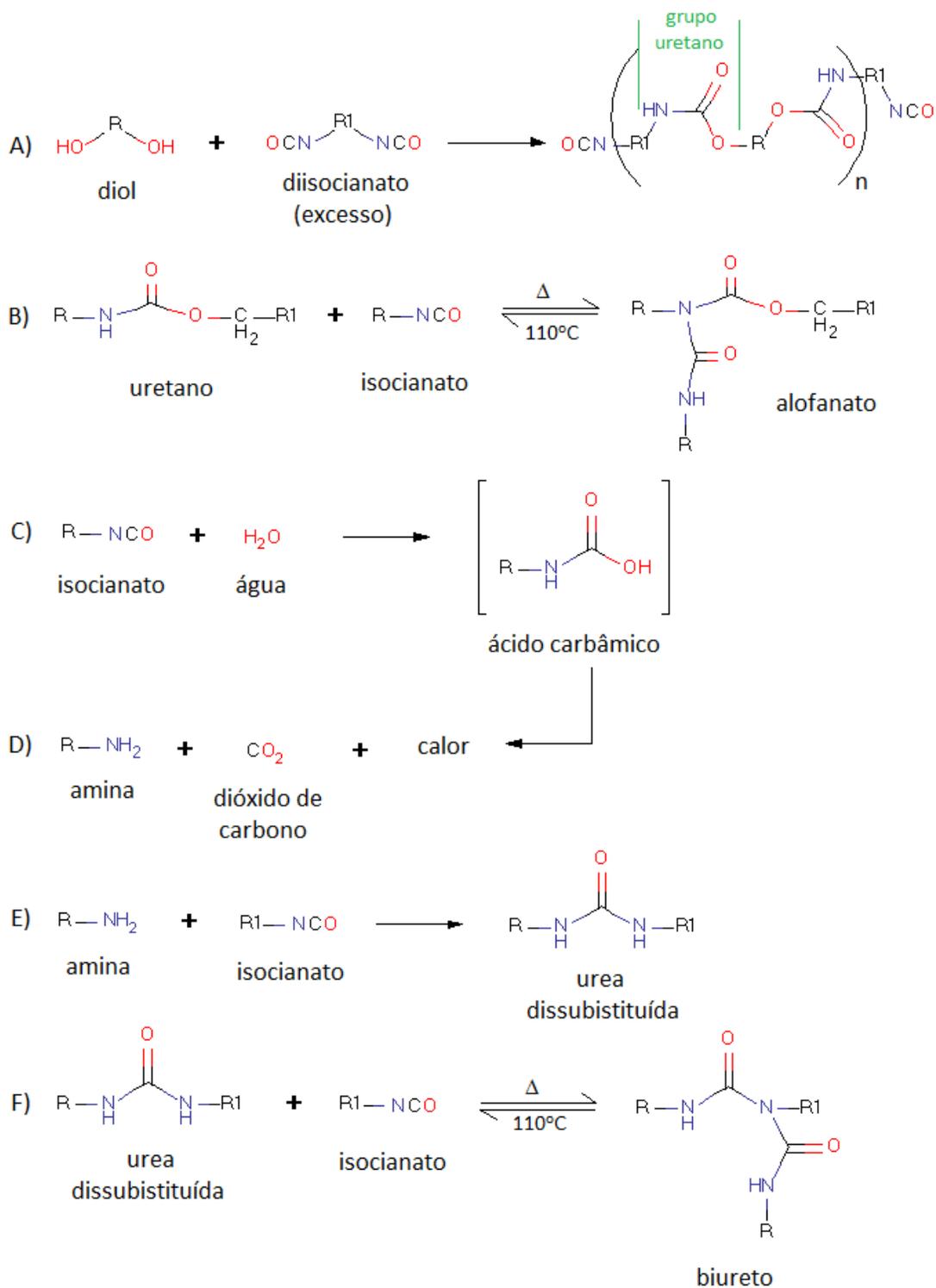
Atualmente grande parte dos poliuretanos são produzidos a partir de diisocianatos e polióis derivados de combustíveis fósseis. Porém, devido à escassez dos combustíveis fósseis e aos impactos ambientais causados tanto pela sua extração quanto pela sua utilização um aumento na exploração de recursos renováveis vem sendo observado ao longo dos anos (MAHMOOD et al., 2015).

2.3.1 Síntese de poliuretanos

Para sintetizar poliuretanos é necessário reagir três substâncias contendo poliisocianato, um composto polihidroxilado (poliésteres ou polieter álcoois) e uma substância para estender a cadeia carbônica, normalmente substância de baixo peso molecular, como dióis ou diaminas (MAHMOOD et al., 2016). A composição final do poliuretano vai depender da especificação do produto, onde outros componentes, além dos principais reagentes químicos da síntese de PUs, são adicionados. Esses ingredientes, variam entre agentes de reticulação, agentes de expansão (físico/química), catalisadores e surfactantes (MAHMOOD et al., 2016).

Como foi dito anteriormente, a reação de formação do poliuretano envolve um diisocianato e um polioliol, porém, outras reações paralelas podem ocorrer envolvendo principalmente o isocianato (MAHMOOD et al., 2016). A Figura 7 mostra as principais reações que ocorrem na síntese de poliuretano.

Figura 7: Principais reações da síntese de poliuretano.



As principais reações que ocorrem durante a síntese de poliuretano são: formação de uretano (A), que possui calor de reação em torno de 100 a 110kJ/mol; reação de formação do alofanato (B), em que hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio no grupo uretano reage com o isocianato; reação de formação do ácido carbâmico (C), que é altamente instável e se quebra em amins primárias e dióxido de carbono (CO₂) (D) que é liberado na forma de gás podendo provocar a expansão do polímero; reação de formação de urea (E), em que grupos amina reagem com isocianato liberando calor de aproximadamente 196kJ; reação de formação do biureto (F), em que a urea formada reage com isocianato; como mostrado na Figura 9.

2.3.2 Isocianato

Isocianatos, principalmente poliisocianatos, são substâncias altamente reativas e versáteis, ou seja, reagem com vários tipos de substâncias. O maior atributo químico do isocianato é a sua reatividade com hidrogênios ativos, que são encontrados normalmente em hidroxilas ou amins. Essas vantagens fazem do isocianato um componente essencial na síntese de poliuretanos (SONNENSCHNEIN, 2015).

A grande reatividade do isocianato ocorre devido à sua estrutura. As ligações N=C=O resultam em um carbono eletrofílico e um nitrogênio relativamente nucleofílico (SONNENSCHNEIN, 2015). Podemos ver na Figura 8 uma representação da estrutura do isocianato.

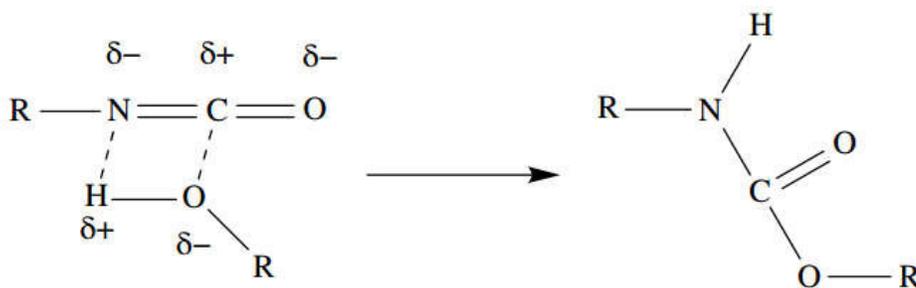
Figura 8: Estrutura do isocianato.



Fonte: O autor.

Essa característica cria uma condição favorável para a reação com os hidrogênios ativos. Dessa forma é possível fazer a reação de formação do uretano, como mostra a Figura 9.

Figura 9: Rearranjo dos reagentes para formação da ligação uretana.



Fonte: Sonnenschein, M. F. (2015).

Cerca de 90% dos isocianatos produzidos vem de origem aromática, sendo apenas dois deles poliisocianatos diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de dimetano (DMI), que são os principais usados na síntese de poliuretanos, os outros 10% são baseados em alguns substratos alifáticos.

2.3.3 Polioliol

O nome polioliol se refere a fragmentos de polímeros contendo dois ou mais grupos hidroxila. Os polióis são as matérias primas de maior volume envolvidas na síntese de poliuretanos, com porcentagem por peso variando de 90% para selantes flexíveis, 70% para espumas flexíveis e 30% para espumas rígidas. Dessa maneira, é possível prever que os polióis são responsáveis pela flexibilidade dos poliuretanos, enquanto os isocianatos são responsáveis pela rigidez (SONNENSCHNEIN, 2015).

A maioria dos polióis usados na síntese de poliuretanos é oriundo do petróleo, que é uma fonte não renovável. Devido à escassez do petróleo e ao aumento da preocupação com o meio ambiente, a busca por polióis de origem mais verde está crescendo. Sendo assim, a lignina, um polioliol oriundo de fontes naturais e abundantes é uma forte candidata para substituir parcialmente esses polióis na síntese de poliuretanos (MAHMOOD et al., 2015).

2.3.4 Poliuretanos à base de lignina

A utilização da lignina como copolioliol na síntese de poliuretanos se deve às seguintes características, matéria-prima abundante que constitui cerca de 15-30% da madeira das plantas e 12-20% de outras partes das plantas; material biodegradável, que deve transmitir tal características ao polímero produzido; material contendo diversos sítios reativos (hidroxilas aromáticas e alifáticas); e finalmente, o fato de ser um subproduto da indústria de papel e celulose disponível em grande quantidade (MAHMOOD et al., 2016).

A síntese de poliuretanos à base de lignina não é uma tarefa fácil devido à sua complexa estrutura. Existem duas alternativas para produzir poliuretano à base de lignina, a primeira é a utilização da lignina pura, ou seja, sem nenhum tipo de pré-tratamento combinada ou não a outro polioliol, a segunda é a utilização da lignina previamente modificada por reações de esterificação ou eterificação, para deixar as hidroxilas da lignina mais disponíveis para reagir (MAHMOOD et al., 2016).

A incorporação direta da lignina não modificada ao poliuretano possui algumas limitações que ocorrem devido ao seu alto peso molecular, baixa solubilidade em polióis e baixa quantidade de hidroxilas alifáticas. Estudos realizados substituíram polióis oriundos do petróleo por lignina oriunda do método etanosolv (EL) e lignina oriunda do método Kraft (KL) de maneira gradual de 12-36% m/m para EL e de 9-28% m/m para KL. Observou-se que os poliuretanos produzidos eram mais densos que os já existentes. Porém, a medida que se aumentava a concentração de lignina, a densidade do PU formado era reduzida. Assim, descobriu-se que não é possível substituir todo o polioliol derivado do petróleo por lignina (MAHMOOD et al., 2016).

Após verificarem que com a incorporação direta de lignina sem nenhum tipo de modificação possuía suas limitações, o uso de lignina modificada por processos de esterificação ou eterificação se tornou promissor. O método da oxipropilação, consiste em converter as hidroxilas aromáticas em hidroxilas alifáticas para aumentar a reatividade da lignina. Observou-se que ao modificar a lignina pode-se aumentar a quantidade de polioliol substituída por lignina.

Outro método de modificação da lignina seria a incorporação de um polieter triol a lignina despolimerizada e utilização de dietileno glicol (DEG), trietileno glicol (TEG) ou polietileno glicol (PEG) juntamente com a lignina para produzir poliuretanos. Esse método obteve PU com maiores concentrações de lignina, porém ainda foram observadas limitações quanto a quantidade de polioliol substituída por lignina. (MAHMOOD et al., 2016).

Assim, com base em diferentes estudos, poliuretanos podem ser fabricados à base de lignina, porém a porcentagem de lignina deve estar numa faixa de 20-30% m/m para incorporação direta sem modificação, pois ao passar desse limite os poliuretanos formados se tornariam mais rígidos e quebradiços. Já para lignina despolimerizada, é possível sintetizar PU utilizando 50-70% m/m de lignina para substituir o polioliol derivado do petróleo (MAHMOOD et al., 2016).

Pode-se observar que poliuretanos à base de lignina possuem menor densidade e menor temperatura de degradação do que os poliuretanos convencionais, além de porosidade dependente da concentração de lignina na composição dos PUs (PAN & SADDLER, 2013); (MAHMOOD et al., 2015); (MAHMOOD et al., 2016).

2.4 Liberação Controlada de Fertilizantes

O aumento da população global e a necessidade de produzir alimentos suficiente para suprir as necessidades dessa população são fatores que impulsionam o crescimento da produção agrícola.

Para que ocorra um aumento na produção agrícola, é necessário a utilização de grande quantidade de fertilizantes (LU et al., 2015).

Fertilizantes são fontes de nutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas. Os nutrientes são divididos entre orgânicos (carbono, hidrogênio e oxigênio) e minerais (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, cobre, zinco, boro e molibdênio) (CAMARGO, 2012). Porém, os fertilizantes são conhecidos por causarem grandes danos ao meio ambiente, como por exemplo a eutrofização de rios, além de contribuir para a formação de chuva ácida (M. ZHANG, LI, & XIONG, 2016).

Fertilizantes de Liberação Controlada (FLC) é o termo utilizado para qualquer material que seja capaz de controlar a liberação dos nutrientes necessários para a sobrevivência das plantas, melhorando a eficiência de absorção dos mesmos pelas plantas. Um FLC ideal seria aquele que pudesse ser revestido com material biodegradável, que não cause danos ao meio ambiente e que seja capaz de liberar os nutrientes de maneira lenta afim de suprir as necessidades do plantio (AZEEM, KUSHAARI, MAN, BASIT, & THANH, 2014).

Existem diversas formas de controlar a liberação de fertilizantes, pode-se utilizar processos de decomposição química ou biológica para fertilizantes de origem orgânica, como dejetos de animais e algas marinhas; revestir com compostos poliméricos (termoplásticos e resinas) ou com compostos inorgânicos à base de enxofre ou minerais, utilizar um material de matriz hidrofílica ou hidro géis de matriz hidrofóbica, para àqueles solúveis em água; e finalmente, utilizar compostos de baixa solubilidade que permitam a liberação controlada desses nutrientes (AZEEM et al., 2014).

Sabe-se que a maioria dos fertilizantes comerciais são a base de nitrogênio (N), fósforo (P) ou potássio (K). Os fertilizantes mais importantes para a produção agrícola são os de origem nitrogenada, possuindo uma eficiência de cerca de 20-30 %. Isso porque, as raízes das plantas só conseguem absorver o nitrogênio na forma de nitrato ou íon amônio (NAZ & SULAIMAN, 2016). Porém, devido à solubilidade desses fertilizantes em água, estima-se que grande quantidade se perde por lixiviação na forma de nitrato (NO_3^-), por volatilização na forma de amônia (NH_3) e por emissão na forma de óxido nitroso (N_2O) antes mesmo de serem consumidos pelas plantas (GONZÁLEZ et al., 2015).

Os fertilizantes de origem nitrogenada representam grande importância para o desenvolvimento das plantas, pois são responsáveis pela formação de clorofila, proteínas e alguns outros compostos vitais para a planta, como fito-hormonas. Assim, é necessária a utilização de grande quantidade desse nutriente, para obter plantas saudáveis (NAZ & SULAIMAN, 2016).

Atualmente os principais fertilizantes são à base de nitrogênio, fósforo e potássio, que são os principais nutrientes utilizados pelas plantas. Entretanto, alguns pesquisadores vêm notando uma deficiência, com relação aos nutrientes sulfurados. Dessa forma, o nutriente sulfato de amônio pode ser indicado como uma boa fonte de fertilizante nitrogenado, assim como fertilizante à base de enxofre (SFREDO & SOJA, 2003).

Além do crescimento populacional e conseqüentemente o crescimento da produção agrícola, a preocupação com o meio ambiente e a busca por uma maior eficiência na absorção de nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, a tentativa de diminuir as perdas de nutrientes vêm sendo os principais motivos para o desenvolvimento de Fertilizantes de Liberação Controlada. Isso porquê, os agricultores estão em busca de obter maior produção, por um menor período de tempo causando o mínimo possível de danos ao meio ambiente (AZEEM et al., 2014).

2.4.1 Poliuretanos como revestimento para liberação controlada de fertilizantes

Existe uma variabilidade de materiais disponíveis para revestir fertilizantes no intuito de obter liberação controlada do mesmo. São eles, polímeros, resinas, gipsita (fosfato de cálcio hidratado) e compostos sulfurados. Dentre os materiais citados, existem diversos polímeros que podem ser usados como revestimento para liberação controlada, são eles, polietileno de baixa densidade (PEBD), copolímero de cloreto de vinila, poliuretanos, entre outros (IBRAHIM, BABADI, & YUNUS, 2014).

A quantidade de ligações cruzadas, a permeabilidade à água, a porosidade e a capacidade de degradação são as principais características que devem ser levadas em conta na hora de escolher um material para usar como revestimento para liberação controlada de determinada substância (LI et al., 2016).

Devido às suas características únicas baixa densidade, baixa condutividade térmica e permeabilidade à umidade, alta razão força/peso e alta estabilidade dimensional, os poliuretanos são conhecidos por possuírem uma grande variedade de aplicações, como fabricação de espumas flexíveis, adesivos, revestimentos, selantes, elastômeros e ligantes (MAHMOOD et al., 2016)(Q. ZHANG et al., 2015).

Os poliuretanos podem ser usados como revestimento para múltiplas aplicações, tais como revestimento para bobinas, revestimento para latas, revestimento para eletrodeposição, revestimento para cabos, revestimento automobilístico ou revestimento para pólvora (PILCH-PITERA & BYCZYŃSKI, 2016). Outra maneira de utilizar os PUs como revestimento é para liberação controlada, seja de medicamentos ou de fertilizantes.

Como foi dito, PUs à base de lignina possuem menor densidade e menor temperatura de degradação do que os poliuretanos convencionais, além de porosidade dependente da concentração de lignina na composição dos PUs, essas características fazem com que os PUs à base de lignina sejam fortes candidatos para produzir FLC mais eficientes.

O método mais comum para revestir fertilizantes ou outros nutrientes com poliuretanos é o uso de um spray para obter grânulos recobertos de forma homogênea (LU et al., 2015). Porém, para esse trabalho, no qual utiliza-se sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (pó), como nutriente e poliuretano à base de lignina (viscoso durante o processo de síntese), como revestimento, foi necessário o desenvolvimento de outro método.

O principal objetivo desse trabalho é verificar o efeito da liberação de fertilizante recoberto com poliuretano à base de lignina em duas condições diferentes, em poliuretanos de maior e menor porosidade.

3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da porosidade, do grau de reticulação e do grau de inchamento dos PU's à base de lignina do endocarpo do coco seco na liberação controlada do nutriente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3.2 Objetivos Específicos

- Recobrir o sulfato de amônio com poliuretano à base de lignina do endocarpo do coco seco, utilizando condições de síntese previamente estabelecidas;
- Caracterizar os poliuretanos, após recobrir o sulfato de amônio para avaliar se ocorreu alguma modificação da estrutura do poliuretano, e para analisar se houve a incorporação do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ utilizando as técnicas de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudos preliminares da liberação controlada dos nutrientes íon amônio (NH_4^+) e sulfato (SO_4^{2-}) utilizando a técnica de Espectrofotometria UV – Vis;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes:

Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza analítica e sem purificação prévia.

4.2 Síntese do poliuretano à base de lignina

As formulações dos poliuretanos foram elaboradas a partir da lignina extraída do endocarpo coco seco pelo método etanosolv, polietilenoglicol (PEG400) e tolueno-2,4-diisocianato (TDI).

A lignina foi extraída através de metodologia descrita por Lobo (2016), que estudou o efeito da concentração de lignina e da razão $[NCO]/[OH]$ para a fabricação de poliuretanos, e mostrou que quanto menor a quantidade de lignina, maior a sua porosidade e quanto maior o teor de lignina, menor a sua porosidade. Assim, com base nesses estudos selecionou-se os experimentos E1 e E9, os quais representam os PU's de maior e menor porosidade para fazer o estudo de liberação controlada de fertilizantes. Na Tabela 2 é possível verificar os teores de lignina utilizados para sintetizar os polímeros E1 e E9.

Tabela 2 – Proporções de lignina utilizados para obtenção dos poliuretanos à base de lignina.

Experimento	Lignina (%)	Índice NCO:OH	Porosidade (%)
E1	7,32	1,07	98
E9	25,00	1,25	80

Fonte: Lobo 2016.

A Tabela 3 mostra algumas propriedades dos materiais utilizados na formulação dos poliuretanos à base de lignina.

Tabela 3 – Propriedades dos reagentes utilizados nas formulações dos PUs à base de lignina.

Composto	Massa molar (g/mol)	Teor médio de OH_{totais} ou NCO (mmol/g)	Coefficiente de variação (%)
TDI	174,16	$12,3 \pm 0,026$	0,212
PEG 400	400	$4,84 \pm 0,428$	8,84
Lignina	3415	$7,15 \pm 0,266$	3,81

Fonte: Lobo (2016).

Com base nos dados da Tabela 2 e 3 nas equações (1) e (2) a seguir, é possível determinar as proporções dos reagentes utilizados na síntese dos poliuretanos E1 e E9.

$$\text{Teor de lignina (\%, p/p)} = \frac{M_{\text{lignina}}}{M_{\text{lignina}} + M_{\text{PEG}}} \times 100 \quad (1)$$

$$[\text{NCO}]/[\text{OH}] = \frac{M_{\text{TDI}} \times [\text{NCO}]}{M_{\text{lignina}} \times [\text{OH}]_{\text{lignina}} + M_{\text{PEG}} \times [\text{OH}]_{\text{PEG}}} \quad (2)$$

Onde, M_{lignina} é a massa de lignina em gramas (g), M_{PEG} é massa do PEG também em g, $[\text{NCO}]$ é a concentração de tolueno-2,4-diisocianato (TDI) em mmol/g, $[\text{OH}]_{\text{lignina}}$ é a concentração de lignina em mmol/g e $[\text{OH}]_{\text{PEG}}$ é a concentração de hidroxilas do polietilenoglicol (PEG).

A Figura 10 mostra um esquema de como é feita a síntese do poliuretano à base de lignina do endocarpo do coco seco.

Figura 10: Síntese de poliuretano à base de lignina.



Para produzir o poliuretano utilizando as duas condições descritas acima, utilizou-se adaptação do método descrito por Cateto *et al.* (2011). Nesse método, a lignina e o PEG foram pesados segundo as condições pré-determinadas e secos em estufa à vácuo num período de aproximadamente 24h a 65°C. Os reagentes foram então transferidos para um Becker, onde permaneceram por agitação magnética a 80°C por 60 minutos, para que houvesse solubilização completa da lignina. Após 60 minutos, adicionou-se o volume correspondente de TDI. Após 30 segundos, interrompeu-se a reação e a mistura foi transferida para os moldes, que foram então, levados a estufa por 24 horas a 80°C para cura do poliuretano (CATETO *et al.*, 2011).

4.3 Determinação do grau de reticulação relativo ao poliuretano

A determinação do grau de reticulação dos PUs foi realizada segundo a metodologia descrita na norma padrão ASTM D2765-11 com algumas modificações (ASTM International, 2011).

Após a síntese das pastilhas de PU E1 e PU E9, pesou-se cada uma delas, registrando os valores obtidos. Em seguida, colocou-se cada amostra em um tubo de Falcon de 50mL aos quais adicionou-se 50mL de tetraidrofurano (THF). Os tubos foram tampados e mantidos à temperatura ambiente durante 24 horas. Passado esse período, as pastilhas foram retiradas dos tubos, colocadas em bandeja metálica e levadas para estufa de circulação de ar a 105°C durante 24 horas para remoção do solvente. Por fim, as pastilhas de PU foram retiradas da estufa e colocadas para esfriar em dessecador vertical por 15 minutos e depois, foram pesadas e suas massas anotadas.

O grau de reticulação (GR) foi calculado através da diferença gravimétrica da amostra de PU antes da imersão em THF (m_1) e depois da imersão (m_2), como mostrado pela equação (3).

$$\text{Grau de reticulação (GR, \%)} = 100 - \left(\frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_1} \right) \quad (3)$$

4.4 Determinação do Grau de Inchamento

O grau de inchamento (GI) é um indicativo da quantidade de ligações cruzadas em um polímero. Para determinar o grau de inchamento, imergiu-se os discos do polímero em uma substância não solvente (hexano) a temperatura ambiente durante 3 a 5 dias permitindo que ocorresse inchamento até obtenção de uma massa constante. As amostras, foram então, secas a 50°C até que não houvesse mais perda de massa e a mesma ficasse constante. Para calcular o grau de inchamento utilizou-se a equação (4) a seguir.

$$\%GI = \frac{M_I - M_S}{M_S} \times 100 \quad (4)$$

Onde %GI é o grau de inchamento, M_I é a massa da amostra após o inchamento em hexano e M_S é a massa do polímero após secagem. Para verificação do grau de inchamento utilizou-se a metodologia descrita por Dasgupta *et al.*, 2016, adaptada (DASGUPTA, MADRAS, & CHATTERJEE, 2016).

4.5 Preparação das pastilhas de liberação controlada de fertilizantes

O processo de síntese das pastilhas de liberação controlada é basicamente o mesmo da síntese das pastilhas sem o fertilizante, entretanto no momento em que se adiciona o TDI, adiciona-se também 1g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Finalmente, como no processo anterior, após 30 segundos, a reação é

interrompida, o PU formado transferido para os moldes e em seguida levados para estufa a 80°C para cura do poliuretano.

4.6 Análise de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais, na região do infravermelho com transformada de Fourier, foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer (FT-IR/NIR FRONTIER) na faixa de 4000cm⁻¹ a 400cm⁻¹ através do modo Attenuated Total Reflection (ATR).

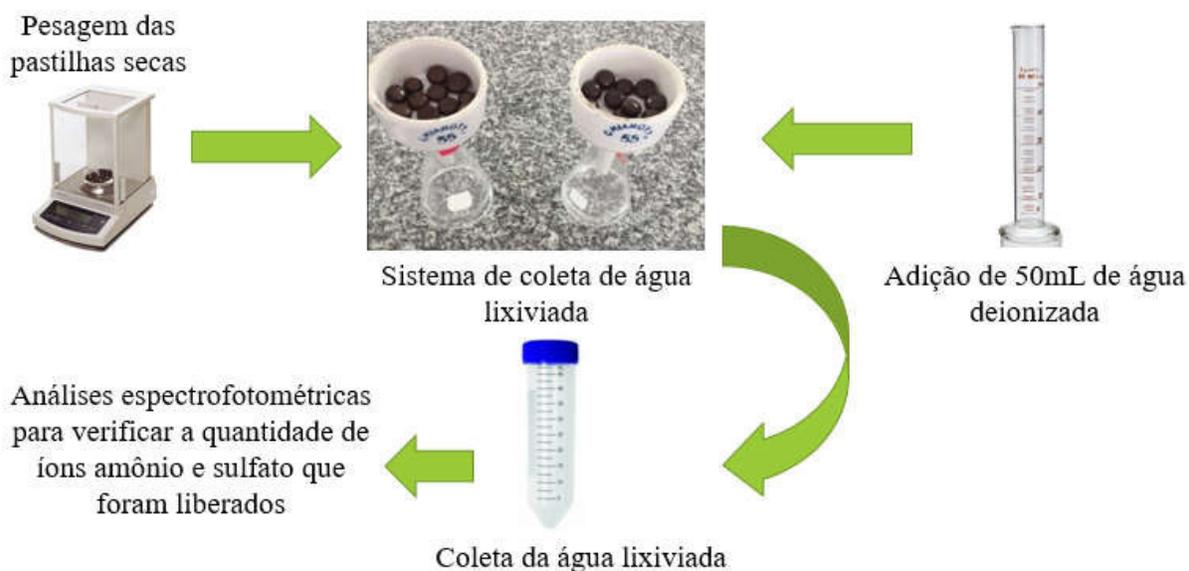
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificação da distribuição de poros, da morfologia da superfície do poliuretano e a presença de cristais de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄, uma amostra do poliuretano contendo sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ foi montada em stub e metalizada com ouro utilizando um metalizador Quorum® Q150T ES. A análise foi feita em microscópio eletrônico de varredura Inspect F50.

4.8 Ensaio de liberação controlada de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄

Para os ensaios de liberação controlada de sulfato de amônio, utilizou-se o seguinte procedimento descrito por Ge *et al.* (2002) com modificações. Primeiro pesou-se as pastilhas de PU e anotou-se as massas obtidas. Em seguida, inseriu-se as pastilhas em um funil de Buchner contendo um papel de filtro acoplado à um erlenmeyer de 125mL. Finalmente, adicionou-se 50mL de água deionizada durante um período de 31 dias e coletou-se o filtrado para cada dia em tubos de Falcon de 50mL e levou-o para análise. A Figura 11 mostra como foi feito o ensaio de liberação controlada.

Figura 11: Esquema representativo do ensaio de liberação.



Fonte: o autor.

4.9 Determinação de íons amônio (NH₄⁺)

Para quantificar os íons amônio liberados na água após irrigação das pastilhas utilizou-se o método de determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) descrito por SOLÓZONO em 1968 com algumas modificações (SOLÓRZANO, 1968).

O método consiste em retirar uma alíquota da amostra e analisar em espectrofotômetro. Para a calibração do equipamento utilizou-se soluções padrão de N-NH_3 feitas a partir de solução concentrada de 500 mg/L. Para a construção da curva de calibração, diluiu-se 1mL da solução concentrada para 100mL utilizando água Mili-Q obtendo uma solução de 5 mg/L. Em seguida retirou-se alíquotas dessa solução que foram novamente diluídas de maneira a obter 5 novas soluções padrão com as seguintes concentrações: 0,1 – 0,2 – 0,4 – 0,8 e 1 mg/L. Fez-se a análise para obter uma curva de calibração.

Após a obtenção da curva de calibração, retirou-se uma alíquota de 0,2mL da amostra de água coletada após a irrigação, colocou-a em um tubo de Falcon e completou com água Mili-Q até 10mL. Em seguida adicionou-se 0,4mL de solução de fenol, 0,4mL de solução de nitroprussiato e 1mL de solução oxidante preparada a partir de citrato alcalino e dicloroisocianurato de sódio, agitando a cada adição. Após agitar é possível verificar que a amostra começou a mudar de cor, do incolor para o azul. Fechou-se os tubos de Falcon e deixou descansar ao abrigo da luz por 1 hora e levou para análise em espectrofotômetro Agilent Carry 100. A análise foi feita para cada dia de irrigação em triplicata, para obter o perfil da liberação.

4.10 Determinação de íons sulfato (SO_4^{2-})

Para determinar a quantidade de íons sulfato que foi liberada durante os ensaios de liberação controlada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, utilizou-se um método desenvolvido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), nas Instruções Normativas DAS 17, de 21 de maio de 2007 e nas Instituições Normativas DAS 31, de 23 de outubro de 2008 (DE ABREU, DIAS, DE ABREU, & GONZALEZ, 2012).

O método consiste em analisar uma alíquota da amostra em espectrofotômetro. Para calibrar o equipamento, preparou-se solução padrão de sulfato 100mg/L a partir de sulfato de sódio (Na_2SO_4), em seguida preparou-se 7 novos padrões a partir do padrão anterior com as concentrações 0, 1, 2, 4, 8, 16 e 20 mg/L. Retirou-se 10mL de cada um dos padrões e transferiu-se para tubos de ensaio e adicionou-se a cada um deles 1mL de HCl 6,0M (semente ácida) agitando para homogeneizar e, em seguida, adicionou-se uma espátula de cristais de cloreto de bário BaCl_2 com agitação por 1 minuto e fez-se a leitura para obter uma curva de calibração.

Após a calibração do equipamento, retirou-se uma alíquota de 0,5mL da amostra de água coletada e transferiu-a para um tubo de ensaio, diluiu-se para 10mL e adicionou-se 1mL de semente ácida 6M agitando-a. Em seguida adicionou-se uma espátula de cloreto de bário ($BaCl_2$) e observou-se o aparecimento de precipitado branco, deixando a solução meio turva. Após o aparecimento do precipitado branco fez-se a análise em espectrofotômetro (UV-Vis Femto 600 Plus) a 420nm. Repetiu-se o procedimento para cada dia de irrigação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Formação das pastilhas de poliuretano à base de lignina

Para otimização do processo de obtenção de poliuretano à base de lignina utilizou-se método adaptado de CATETO *et al.* (2011) desenvolvido por Lobo (2016), onde escolheu-se as condições de maior porosidade e menor porosidade para a formulação do poliuretano. Repetiu-se os experimentos E1 e E9 e obteve-se poliuretanos com mesma porosidade, razão NCO/OH e densidade descritos por Lobo (2016).

5.1.1 Determinação do grau de reticulação

O grau de reticulação dos poliuretanos E1 e E9 foram obtidos a partir do uso da equação 3. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para o grau de reticulação dos poliuretanos E1 e E9, onde M_1 é a massa da pastilha antes da imersão em THF, M_2 é a massa da pastilha depois da imersão e GR (%) é o grau de reticulação obtido após realização dos cálculos.

Tabela 4 – Resultados para o grau de reticulação dos PUs E1 e E9.

Experimento	M_1	M_2	GR (%)
E1	3,1728	2,8254	89,06
E9	3,4280	3,2874	95,9

Fonte: O autor.

5.1.2 Determinação do grau de inchamento

O grau de inchamento dos PUs E1 e E9 foram obtidos a partir do uso da equação 4. A Tabela 5 mostra os dados obtidos durante o processo de verificação do grau de inchamento. Onde M_I é a massa das pastilhas após o absorver hexano, M_S é a massa das pastilhas após secagem e GI (%) é o grau de inchamento obtido a partir do tratamento dos dados.

Tabela 5 – Resultados para o grau de inchamento dos PUs E1 e E9.

Experimento	M_I	M_S	GI (%)
E1	0,4617	0,3582	28,89
E9	0,4253	0,3716	14,45

Fonte: O autor.

5.1.3 Relação entre porosidade, grau de reticulação e grau de inchamento

A Tabela 6 mostra a relação entre porosidade, grau de reticulação e grau de inchamento.

Tabela 6 – Porosidade, grau de reticulação e grau de inchamento para os experimentos E1 e E9.

Experimento	Porosidade (%)	GR (%)	GI (%)
E1	98,0	89,06	28,89
E9	80	95,9	14,45

Fonte: O autor.

Ao fazer uma comparação entre os dados obtidos para porosidade, grau de reticulação (GR) e grau de inchamento (GI) para os poliuretanos obtidos nos experimentos E1 e E9 encontrados na Tabela 4, é possível inferir que o grau de inchamento, ou seja, a quantidade de solvente que pode ser absorvida pelo poliuretano, depende do grau de reticulação, ou quantidade de ligações cruzadas. Isso porque, quanto maior o número de ligações cruzadas, mais compactado se encontra o polímero, diminuindo a sua porosidade (número de espaços vazios), que é responsável por permitir a absorção de solventes. Essas características são o que permitem o uso dos polímeros E1 e E9 para liberação controlada de fertilizantes.

Devido a sua maior capacidade de absorver solventes, menor quantidade de ligações cruzadas e maior porosidade, o poliuretano E1 é um forte candidato para a obtenção de uma maior liberação de nutrientes, já o E9, com menor grau de inchamento, maior grau de reticulação e maior porosidade, para a obtenção de uma menor liberação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

5.2 Formação das pastilhas de sulfato de amônio recoberto com poliuretano

As pastilhas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ recobertas com poliuretano à base de lignina nas condições propostas, ou seja, com maior e menor porosidade, repetiu-se os experimentos E1 e E9, adicionando o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durante o seu procedimento. As pastilhas obtidas foram então caracterizadas, a fim de verificar a presença do nutriente e se houve alguma alteração na composição do poliuretano.

5.3 Caracterização das pastilhas de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ recobertas com poliuretano à base de lignina

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

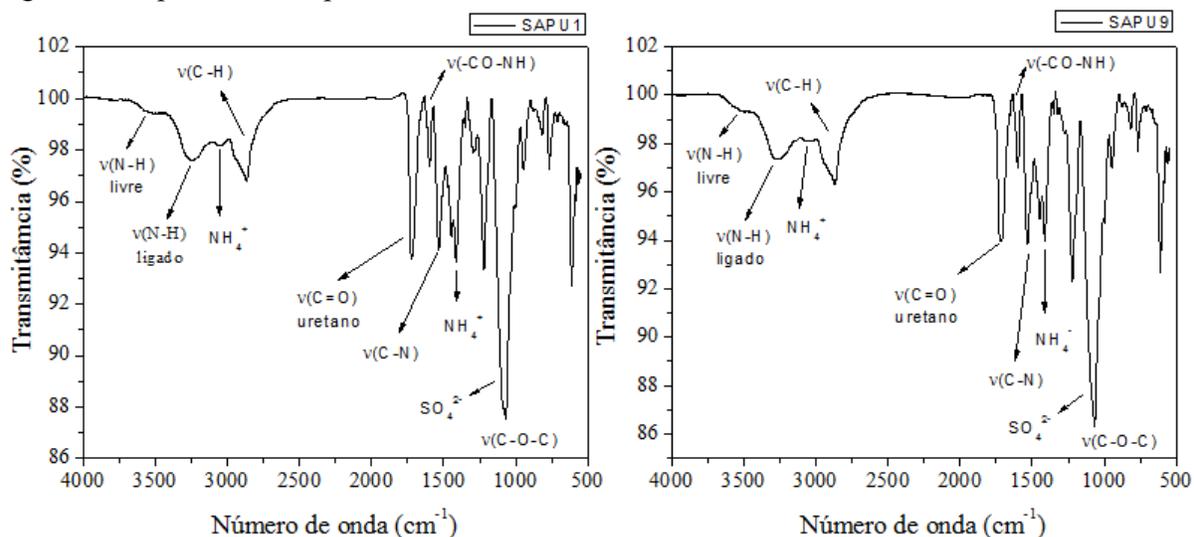
A análise espectroscópica foi realizada para ambas as amostras de sulfato de amônio recoberto com poliuretano E1 (SAPU1) e sulfato de amônio recoberto com poliuretano E9 (SAPU9), com o intuito de verificar se houve alteração significativa nos poliuretanos após a adição de sulfato de amônio. A interpretação dos resultados permitiu a identificação de grupos funcionais característicos do poliuretano e do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Assim foi possível como foi possível verificar a presença do sulfato de amônio, evidenciando a incorporação do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ao poliuretano à base de lignina.

Ao analisar os espectros obtidos para SAPU1 e SAPU9 pôde-se observar uma banda em 3257 cm^{-1} que está atribuído ao estiramento da ligação N-H, o que evidencia a formação de poliuretano (KUMARI, CHAUHAN, MONGA, KAUSHIK, & AHN, 2016). Os picos $1722, 1600\text{ cm}^{-1}$ estão presentes em todo tipo de poliuretano e são atribuídos aos grupos carbonila e éster, que são característicos da ligação uretânica. Outros grupos característicos da ligação uretânica podem ser vistos em 1540 cm^{-1} , que representa deformação da ligação N-H e estiramento da ligação C-N, em

1215 cm^{-1} estiramento da ligação C-N e 1069 cm^{-1} que corresponde aos estiramentos simétricos e assimétricos C-O-C. A figura 13 mostra os espectros de FTIR para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.

A Figura 12 mostra os espectros FTIR obtidos para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.

Figura 12: Espectros FTIR para SAPU1 e SAPU9.



Fonte: O autor.

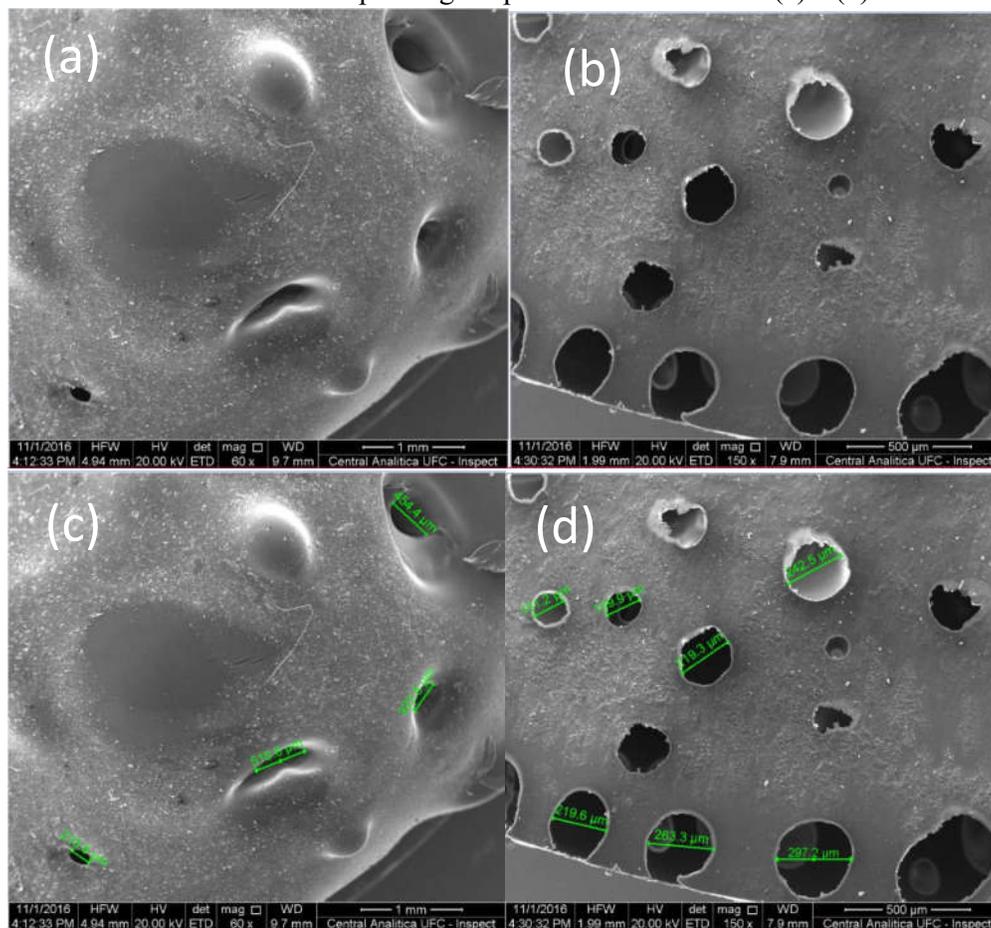
Os picos encontrados em 3060, 1450 e 1408 cm^{-1} são referentes aos estiramentos do íon amônio (NH_4^+) provenientes do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, já os íons sulfato (SO_4^{2-}) devem ser encontrados por volta de 1100 cm^{-1} que está sobreposto pelo pico representativo dos estiramentos simétricos e assimétricos dos segmentos C-O-C do poliuretano.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas para os experimentos E1 e E9, ou seja, os poliuretanos sem sulfato de amônio, e para os experimentos SAPU1 e SAPU9 contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

A Figura 13 mostra as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para os experimentos E1 e E9, e também uma estimativa das medidas dos diâmetros dos poros encontrados em ambos os poliuretanos.

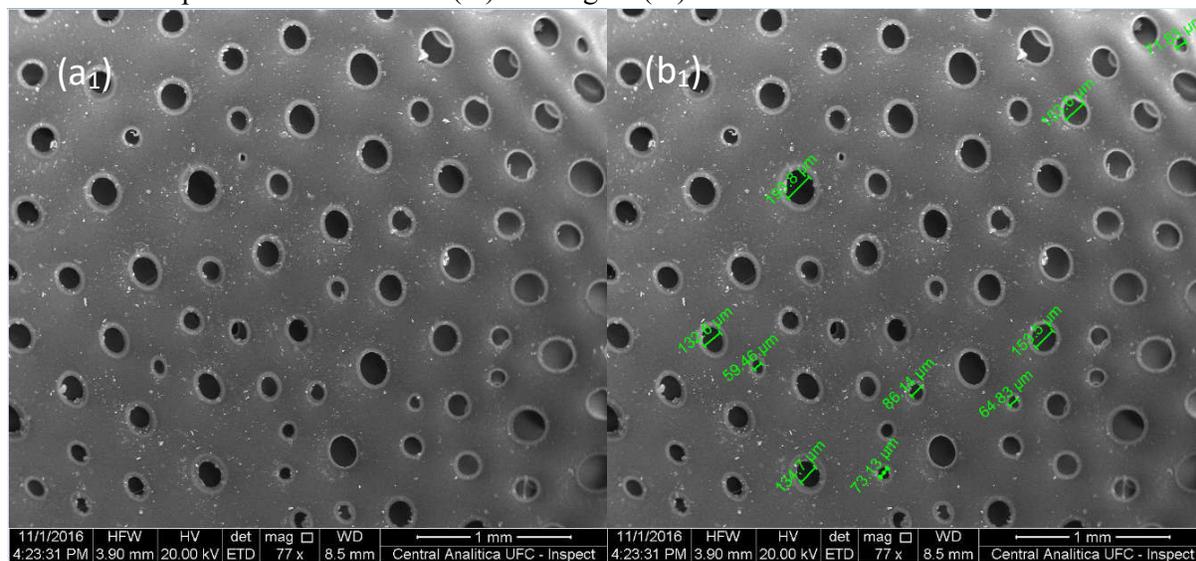
Figura 13: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretano com um aumento de 60 vezes para PU E1 (a) e aumento de 50 vezes para PU E9 (b), já em (c) e (d) foram feitas estimativas de diâmetros para alguns poros encontrados em (a) e (b).



Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016).

As imagens dispostas na Figura 13, mostram a superfície do poliuretano de maneira semelhante à encontrada em Luo et al. (2013) (LUO, MOHANTY, & MISRA, 2013). Pode-se observar que os polímeros E1 e E9 são diferentes, mas que de uma maneira geral possuem poros circulares. Outra característica que pode ser observada em ambos os poliuretanos é a heterogeneidade em relação ao tamanho e a disposição dos poros. Essa heterogeneidade é melhor observada nas imagens (c) e (d), onde foi feita uma estimativa do comprimento dos diâmetros de alguns poros.

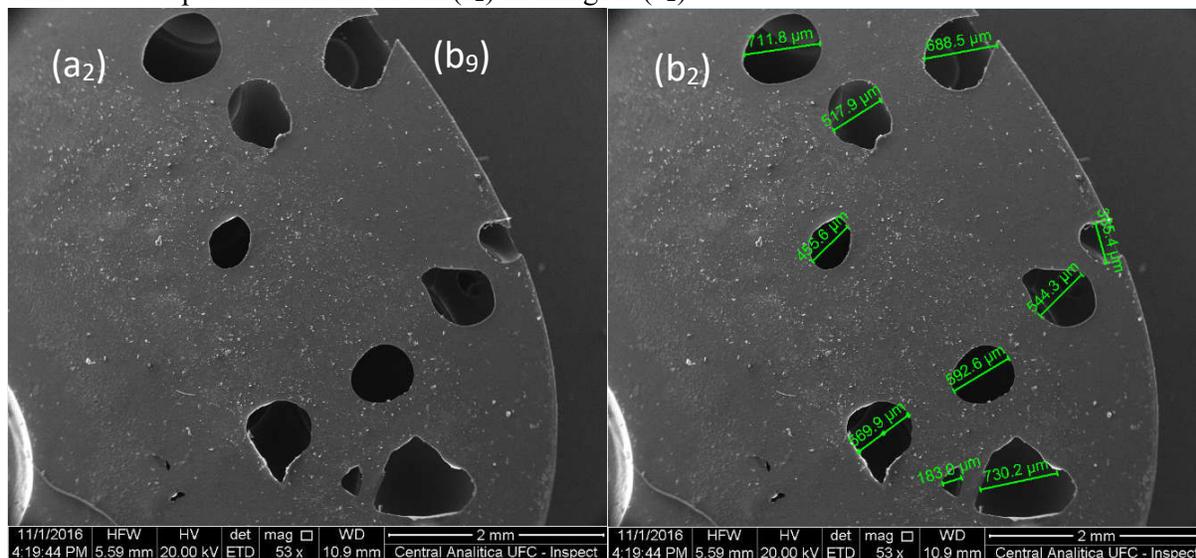
Figura 14: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de sulfato de amônio recoberto com poliuretano SAPU1 (a₁) com um aumento de 77 vezes e uma estimativa dos diâmetros dos poros encontrados em (a₁) na imagem (b₁).



Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016)

A Figura 14 mostra que o poliuretano SAPU1 possui uma grande quantidade de poros dispostos de maneira randômica (a₁) e com diâmetros diferentes (b₁). Essa característica esperada, visto que o SAPU1 é formado a partir do poliuretano E1, que é bastante poroso.

Figura 15: Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de sulfato de amônio recoberto com poliuretano SAPU9 (a₂) com um aumento de 53 vezes e uma estimativa dos diâmetros dos poros encontrados em (a₂) na imagem (b₂).



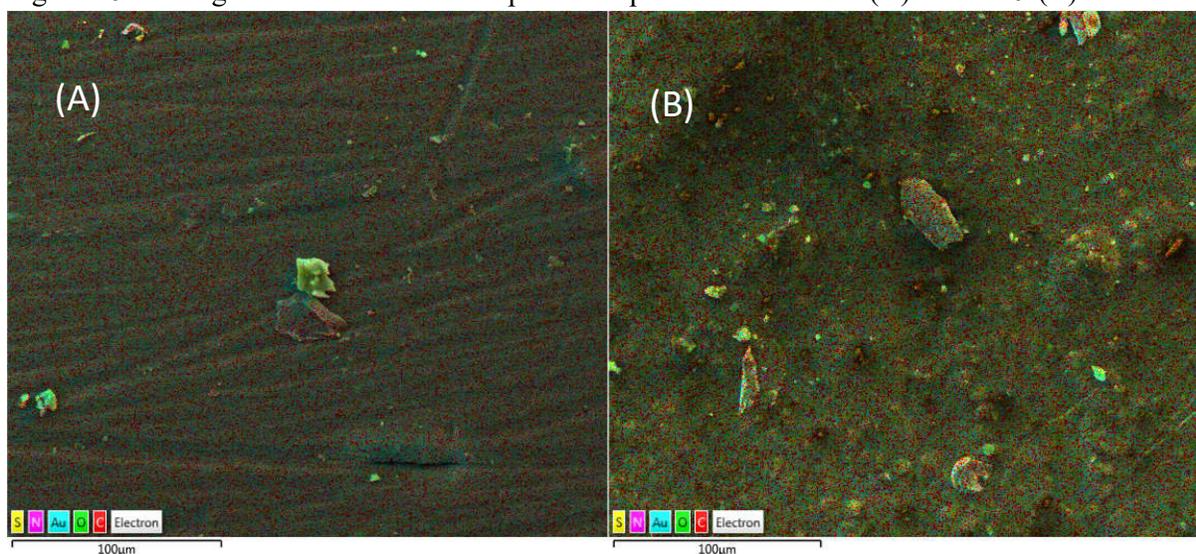
Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016)

A Figura 15 mostra que o poliuretano SAPU9 possui uma menor quantidade de poros dispostos de maneira randômica (a₂) e com tamanhos e formas distintas (b₂). O que também era esperado.

A existência de poros de tamanhos diferentes distribuídos de maneira randômica, são características essenciais para que ocorra uma liberação controlada. Poros de menor diâmetro, podem ser responsáveis por manter os nutrientes dentro do PU por mais tempo, enquanto os de maior diâmetro podem ser responsáveis por liberar uma maior quantidade dos nutrientes.

Para confirmar a presença de sulfato de amônio utilizando as micrografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizou-se a técnica de Sistema de Energia Dispersiva (EDS) para localizar traços de nitrogênio e enxofre na superfície dos poliuretanos SAPU1 (A) e SAPU9 (B), como demonstra a Figura 16.

Figura 16: Micrografias com uso de EDS para os experimentos SAPU1 (A) e SAPU9 (B).



Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016).

Ao fazer a análise das micrografias dispostas na Figura 16, observar a presença de Carbono, Oxigênio, Nitrogênio, Enxofre e Ouro (referente ao metalizador). A Tabela 7 mostra o percentual de cada um desses elementos encontrados nos PUs SAPU1 e SAPU9.

Tabela 7 – Percentual para cada elemento encontrados nos PUs SAPU1 e SAPU9.

Elementos em SAPU1	%m/m	Elementos em SAPU9	%m/m
C	57,7	C	58,2
O	23,9	O	28,3
Au	14,3	Au	9,3
N	4,0	N	4,1
S	0,2	S	0,1

Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016)

Os dados demonstrados na Tabela 7 indicam a presença de enxofre e nitrogênio na superfície dos poliurestanos, tanto para SAPU1 quanto para SAPU9, comprovando que o sulfato de amônio foi

incorporado aos poliuretanos. Também é possível observar que o percentual de nitrogênio é maior que o de enxofre, isso ocorre porque parte desse nitrogênio encontrado é proveniente das ligações uretânicas contidas na composição dos poliuretanos. O percentual de carbono e oxigênio estão ligados à composição dos PUs, enquanto o ouro é proveniente da preparação da amostra para o MEV.

5.4 Avaliação dos resultados obtidos a partir dos ensaios de liberação

A taxa de liberação dos íons amônio (NH_4^+) e sulfato (SO_4^{2-}) foi obtida a partir do tratamento dos dados provenientes de análises espectrofotométricas, o que permitiu a obtenção de gráficos que mostram a relação entre a taxa de liberação e a quantidade de irrigações feitas durante os ensaios. O acompanhamento cinético da liberação desses nutrientes é um fator importante para estudar a viabilidade dos PUs SAPU1 e SAPU9 como fertilizantes de liberação controlada (FLC).

5.4.1 Taxa de liberação do nitrogênio amoniacal

Após irrigações sucessivas e coleta diária do filtrado, analisou-se os mesmos em espectrofotômetro UV-Vis, para acompanhamento da cinética de liberação do íon NH_4^+ . A partir dessas análises, pôde-se observar um perfil de liberação dos íons amônio com relação à quantidade de irrigações e a partir dos dados obtidos foi possível calcular quanto N- $\text{NH}_{3,4}$ foi liberado para cada dia de irrigação, e conseqüentemente, a massa total de N- $\text{NH}_{3,4}$ liberada durante os ensaios de liberação. A Tabela 8 mostra a massa acumulada de N- $\text{NH}_{3,4}$ liberada (M_2) para SAPU1 e SAPU9 e razão dessa com a massa inicial de sulfato de amônio (M_1), ou seja, a taxa de liberação total acumulada (% M_2/M_1) após 31 dias de ensaio.

Tabela 8 – Massa de N- $\text{NH}_{3,4}$ liberada e razão massa liberada e massa inicial de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

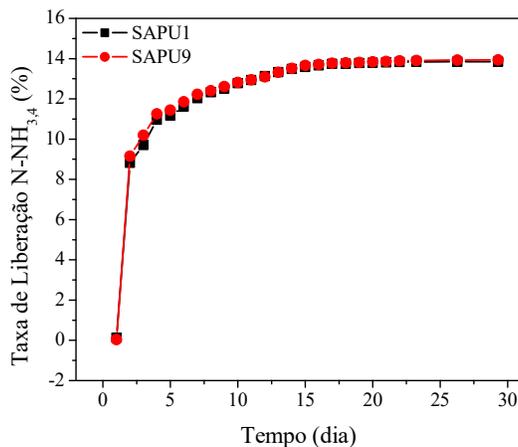
Experimento	M_1 (g)	M_2 (g)	% M_2/M_1
SAPU1	1,00	0,1385	13,85
SAPU9	1,00	0,1394	13,94

Fonte: O autor.

A Tabela 8 mostra que apenas 13,85% e 13,94% N- $\text{NH}_{3,4}$ foram liberados dos experimentos SAPU1 e SAPU9 respectivamente durante o período de irrigação. Também foi possível observar ao analisar o gráfico encontrado na Figura 16 que a taxa de liberação permaneceu constante a partir do 15º dia de irrigação, o que pode ser vantajoso para o uso como fertilizante de liberação controlada.

A Figura 17 mostra o gráfico representativo da taxa de liberação (TL) de N- $\text{NH}_{3,4}$ acumulada em relação ao número de irrigações dos experimentos SAPU1 e SAPU9.

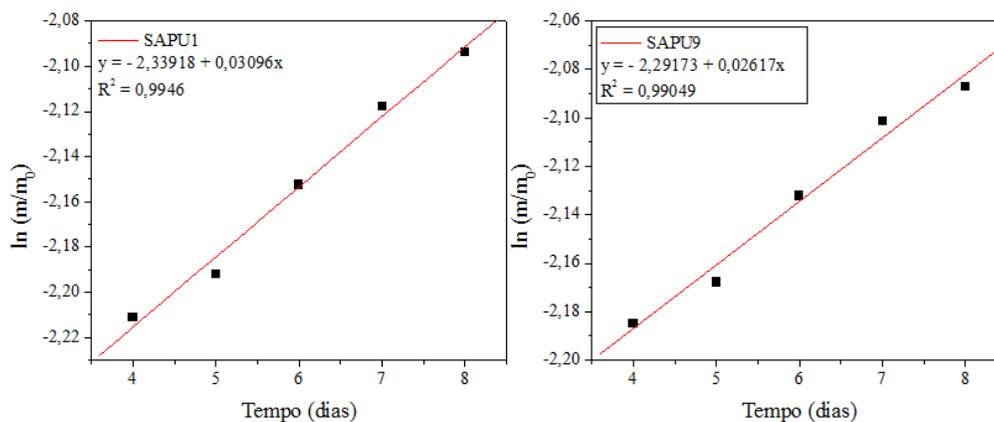
Figura 17: Gráfico da taxa de liberação do íon amônio para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 16, não é possível identificar se a taxa de liberação no SAPU1 é mais rápida que no SAPU9 e vice-versa, pois as curvas de liberação se encontram praticamente sobrepostas. Com isso, fez-se necessária a obtenção de parâmetros cinéticos para verificar se a liberação ocorreu mais rápido nas pastilhas de SAPU1 ou nas pastilhas de SAPU9. A Figura 18 mostra os gráficos de $\ln(m/m_0)$, onde m é a massa acumulada liberada por dia, e m_0 é a massa inicial de sulfato de amônio, em função do tempo para os experimentos SAPU1 e SAPU9.

Figura 18: Gráfico $\ln(m/m_0)$ x tempo (dia).



Fonte: O autor.

Para montagem dos gráficos mostrados na Figura 18, selecionou-se um intervalo de tempo, onde pôde-se observar um crescimento na taxa de liberação e aplicou-se regressão linear para obtenção das retas. Ao analisar as equações da reta obtidas, observou-se uma relação de primeira ordem, das quais foram retiradas as constantes de velocidade do NH₄⁺ liberado nos experimentos SAPU1 e SAPU9. Com isso, pode-se observar que o constante de velocidade para o SAPU9 (0,02617) é menor que para o SAPU1 (0,03096), o que indica que a liberação ocorre mais rapidamente no

SAPU1 que no SAPU9. Essa observação era esperada, devido aos dados obtidos com relação à porosidade, grau de reticulação e grau de inchamento dos polímeros E1 e E9 utilizados para a síntese dos experimentos SAPU1 e SAPU9.

5.4.2 Taxa de liberação do íon sulfato ($S-SO_4^{2-}$)

Após irrigações sucessivas e coletas diárias do filtrado, fez-se análise espectrofotométrica da amostra de água coletada. A partir dos dados obtidos durante a análise, foi possível traçar um perfil da taxa de liberação de $S-SO_4^{2-}$ pelo número de dias de irrigação para o acompanhamento cinético da liberação dos íons SO_4^{2-} . A Tabela 9 mostra as massas acumuladas de $S-SO_4^{2-}$ liberada nos experimentos SAPU1 e SAPU9 e a relação das mesmas com a massa inicial de $(NH_4)_2SO_4$, ou seja, a taxa de liberação total acumulada (% M_2/M_1).

Tabela 9 – Relação entre a massa de $S-SO_4^{2-}$ liberada e a massa inicial de $(NH_4)_2SO_4$

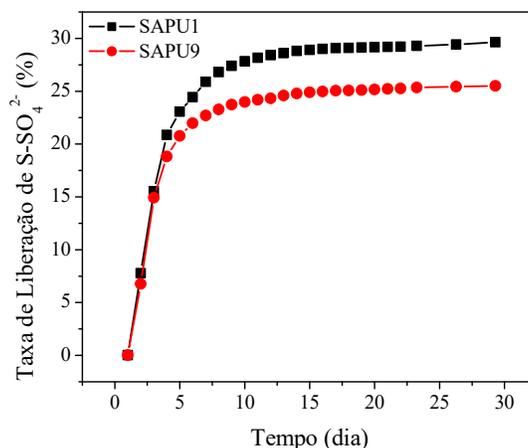
Experimento	M_1 (g)	M_2 (g)	% M_2/M_1
SAPU1	1,00	0,2964	29,64
SAPU9	1,00	0,2551	25,51

Fonte: O autor.

A Tabela 9 mostra que nem a metade de $S-SO_4^{2-}$ foi liberada durante os ensaios de liberação. Porém, foi possível observar que a quantidade de $S-SO_4^{2-}$ liberada foi maior que a de $N-NH_{3,4}$, isso pode ser um indicativo de que os íons NH_4^+ ficaram mais retidos no interior dos poliuretanos, ou porque ficaram presos no interior dos poros, ou porque interagiram eletrostaticamente com o poliuretano.

A Figura 19 mostra o gráfico da taxa de liberação de $S-SO_4^{2-}$ em relação ao número de irrigações.

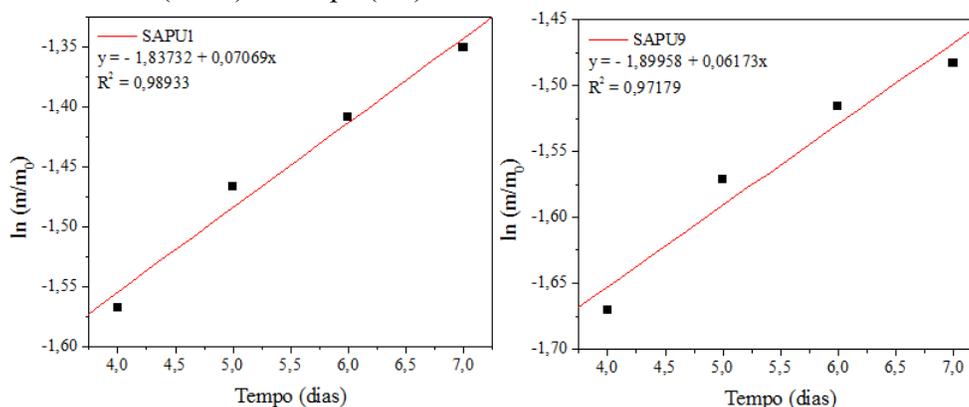
Figura 19: Gráfico da taxa de liberação do íon sulfato para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.



Fonte: O autor.

A Figura 19 mostra que a curva de liberação do SAPU1 possui maior inclinação que a curva de liberação do SAPU9, essa característica mostra que a taxa de liberação é maior para o SAPU1 que para o SAPU9, porém esses dados não são suficientes para comprovar essa afirmativa. Por isso, realizou-se um estudo cinético da liberação dos íons SO_4^{2-} para os experimentos SAPU1 e SAPU9, como mostra a Figura 20, que mostra $\ln(m/m_0)$, onde m é a massa acumulada para cada dia de ensaio, e m_0 é a massa inicial de sulfato de amônio, pelo tempo, ou seja, dias de irrigação.

Figura 20: Gráficos $\ln(m/m_0)$ x Tempo (dia).



Fonte: O autor.

Para montagem dos gráficos na Figura 20, selecionou-se um intervalo de tempo em que a taxa de liberação fosse crescente e aplicou-se regressão linear para a obtenção da equação da reta, da qual retirou-se as constantes de velocidade para os experimentos SAPU1 e SAPU9. Observou-se que o coeficiente de velocidade para o SAPU1 (0,07069) é maior que o coeficiente de velocidade para o SAPU9 (0,06173), comprovando que a liberação ocorre mais rápido no SAPU1 que no SAPU9. Essa observação já era esperada, devido aos estudos da porosidade, grau de inchamento e grau de reticulação, além dos dados obtidos para a liberação dos íons NH_4^+ que obtiveram o mesmo comportamento.

5.5 Caracterização dos PUs SAPU1 e SAPU9 após a irrigação

Após a irrigação coletou-se as pastilhas de PU e deixou-se secar. Observou-se a ocorrência de uma maior perda de massa, do que o esperado pela liberação do fertilizante. A Tabela 10 mostra a massa total das pastilhas de SAPU1 e SAPU9 antes (M_1) e depois (M_2) da irrigação e a relação de perda de massa.

Tabela 10 – Perda de massa das pastilhas após irrigação.

Experimento	M_1 (g)	M_2 (g)	M (NH_4) SO_4 (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
SAPU1	5,8722	5,0358	0,4349	0,8364	14,24
SAPU9	6,2071	5,4287	0,3945	0,7784	12,91

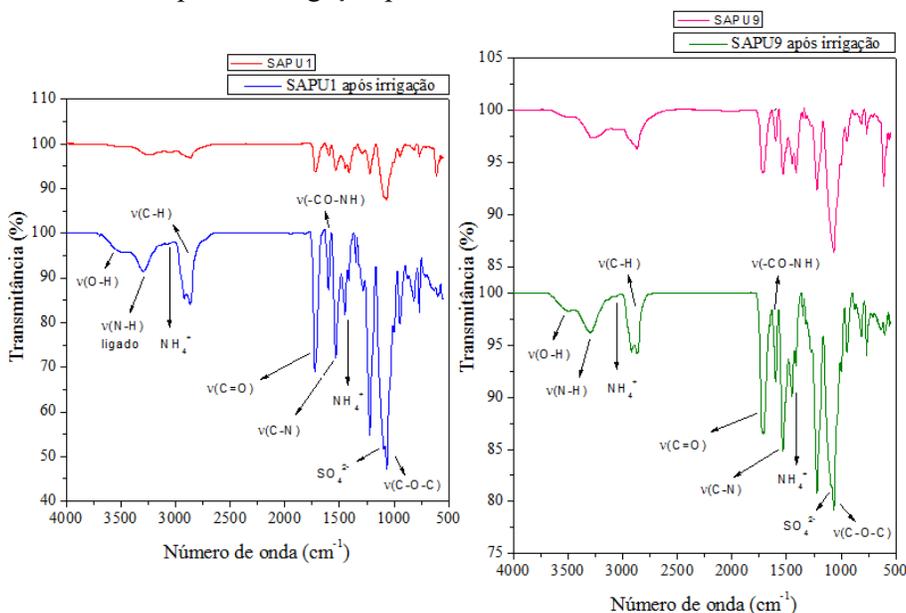
Fonte: O autor.

A massa de sulfato de amônio liberada do SAPU1 foi de 0,4349g enquanto que a do SAPU9 foi 0,3945g, assim, com base nos dados da Tabela 10, pôde-se observar que houve uma maior perda de massa total dos PUs SAPU1 e SAPU9 que a massa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liberada em ambos. Com base nessas informações, espera-se que durante os ensaios de liberação tenha ocorrido degradação dos PUs e decidiu-se caracterizar as pastilhas após a irrigação para tentar explicar essa teoria.

5.5.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação

Os espectros de FTIR foram realizados para SAPU1 e SAPU9 após irrigação. A interpretação dos gráficos permitiu observar que após a irrigação alguns picos tiveram um aumento, o que pode ter sido resultado de degradação hidrolítica do poliuretano. A Figura 21 mostra os espectros FTIR antes e depois da irrigação para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9.

Figura 21: FTIR antes e depois da irrigação para SAPU1 e SAPU9.



Fonte: O autor.

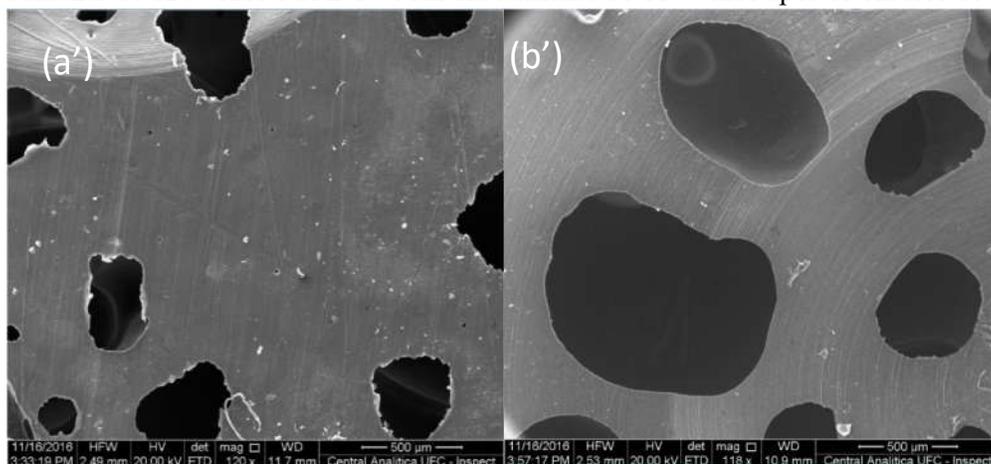
O pico em 3543 cm^{-1} que antes dos ensaios de liberação era atribuído ao estiramento N-H livre, sofreu um aumento, que pode ser devido à formação de hidroxilas, cujo estiramento O-H se encontra na mesma região. Também foi possível observar que os picos 3257 cm^{-1} estiramento da ligação N-H, $1722, 1600\text{ cm}^{-1}$ carbonila e éster, 1540 cm^{-1} deformação de N-H e estiramento de C-N, 1215 cm^{-1} estiramento de C-N e 1069 cm^{-1} estiramentos simétricos e assimétricos C-O-C, referentes à ligação uretânica sofreram um aumento considerável. Esse aumento nos picos pode ser devido a reações de hidrólise com a água. Já os picos $3060, 1450$ e 1408 cm^{-1} referentes ao NH_4^+ e 1100 cm^{-1} referente SO_4^{2-} diminuíram, o que indica que a liberação desses íons foi efetiva.

5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação

Após os ensaios de liberação controlada de fertilizantes, observou-se que houve significativa perda de massa nos polímeros SAPU1 e SAPU9 em relação a sua massa antes da irrigação. Porém, a massa de sulfato de amônio liberada foi bem menor do que a massa total perdida. Assim, podemos supor que ocorreram reações entre os poliuretanos SAPU1 e SAPU9 e a água utilizada nos ensaios.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita nas pastilhas de SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação controlada, para verificar se houve alguma mudança na estrutura superficial dos poliuretanos SAPU1 e SAPU9. A Figura 22 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os poliuretanos SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação controlada.

Figura 22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os poliuretanos SAPU1, com um aumento de 120 vezes e SAPU9 com um aumento de 118 vezes após os ensaios de irrigação.

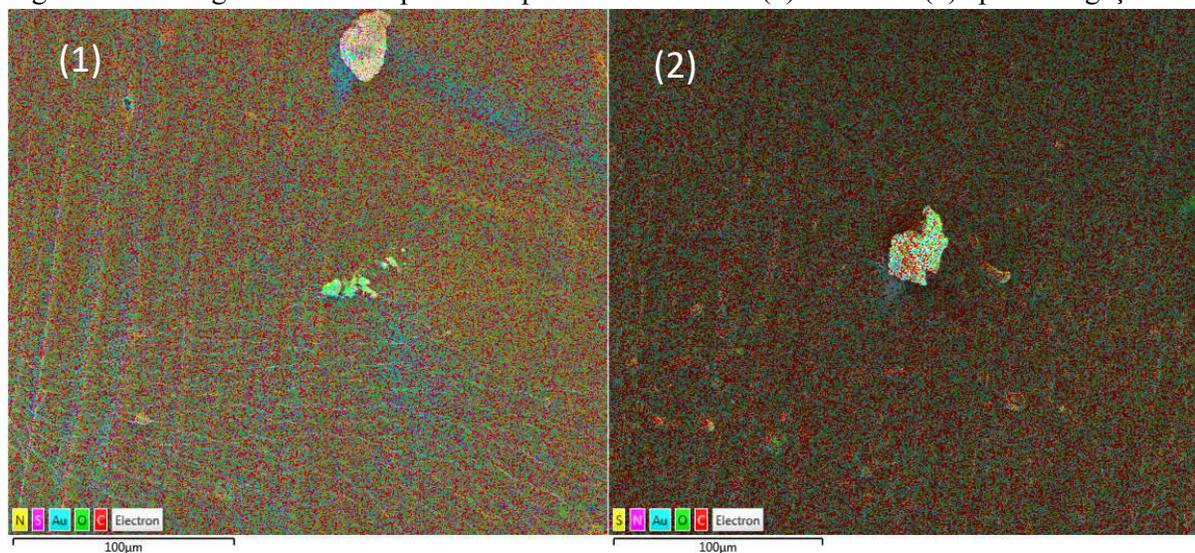


Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016)

Ao analisar a Figura 22, nota-se que não houve mudanças significativas em relação ao diâmetro, quantidade e distribuição dos poros nos PUs SAPU1 e SAPU9, após os ensaios de liberação controlada.

A Figura 23 mostra as micrografias utilizando a técnica de EDS para identificação dos elementos dispostos na superfície dos PUs SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação controlada.

Figura 23: Micrografias de EDS para os experimentos SAPU1 (1) e SAPU9 (2) após a irrigação.



Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016).

A Figura 23 representa a análise de EDS para os experimentos SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de liberação controlada, para verificar a presença de sulfato de amônio na superfície dos PUs. A Tabela 11 mostra o percentual em massa de cada um dos seguintes elementos carbono, oxigênio, ouro, nitrogênio e enxofre.

Tabela 11 – Percentual para cada elemento encontrados nos PUs SAPU1 e SAPU9 após os ensaios de irrigação.

Elementos em SAPU1	% m/m	Elementos em SAPU9	% m/m
C	57,2	C	64,8
O	24,0	O	18,5
Au	15,3	Au	13,2
N	3,5	N	3,5
S	0,0	S	0,0

Fonte: O autor, (Central Analítica UFC, 2016).

Os dados da Tabela 11 mostram que não há resquícios de enxofre na superfície de ambos os poliuretanos, também foi possível observar uma diminuição na quantidade de nitrogênio encontrado. Assim, pode-se dizer que todo o sulfato de amônio que estava na superfície dos polímeros foi liberado durante os ensaios de liberação.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que é possível utilizar poliuretanos à base de lignina como barreira física para o uso na liberação controlada de sulfato de amônio, e que ambas as formulações com menor porosidade e com maior porosidade foram eficientes. Também foi possível observar que a taxa de liberação do íon sulfato foi maior que para o íon amônio. Espera-se que após os resultados obtidos nesse trabalho, ensaios no campo venham a ser realizados, para ver o comportamento das pastilhas de liberação no solo. E que novas pesquisas sejam feitas para otimizar o processo, para que atenda às necessidades de cada tipo de cultivo.

7 REFERÊNCIAS

- ANDRADE, A. M. DE, PASSOS, P. R. D. A., MARQUES, L. G. D. C., OLIVEIRA, L. B., VIDAURRE, G. B., & ROCHA, J. D. D. S. (2004). Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. *Revista Árvore*, 28(5), 707–714. <http://doi.org/10.1590/S0100-67622004000500010>
- ASTM INTERNATIONAL. (2011). ASTM Standard D 2765 – 11, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, 1(2006), 8. <http://doi.org/10.1520/D2765-11>.
- AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z. B., BASIT, A., & THANH, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181(1), 11–21. <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>
- CAMARGO, M. S. DE. (2012). A importância do uso de fertilizantes para o meio ambiente. *Pesquisa & Tecnologia*, 9(2), 1–4. Retrieved from <http://www.aptaregional.sp.gov.br/acesse-os-artigos-pesquisa-e-tecnologia/edicao-2012/julho-dezembro-2/1317-a-importancia-do-uso-de-fertilizantes-para-o-meio-ambiente/file.html>
- CANGEMI, J. M., SANTOS, A. M. DOS, & CLARO NETO, S. (2009). Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. *Química Nova Na Escola*, 31(3), 159–164. Retrieved from http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/quimica/poliuretano_polimero_versatil.pdf
- CARVAJAL, J. C., GÓMEZ, Á., & CARDONA, C. A. (2016). Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment. *Bioresource Technology*, 214, 468–476. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.103>
- CARVALHO, W., CARRILHA, L., FERRAZ, A., & MILAGRES, A. M. F. (2009). Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Química Nova*, 32(8), 2191–2195. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800033>
- CATETO, C. A., BARREIRO, M. F., RODRIGUES, A. E., & BELGACEM, M. N. (2011). Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. *Reactive and Functional Polymers*, 71(8), 863–869. <http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.05.007>
- DASGUPTA, Q., MADRAS, G., & CHATTERJEE, K. (2016). Controlled release kinetics of p-aminosalicylic acid from biodegradable crosslinked polyesters for enhanced anti-mycobacterial activity. *Acta Biomaterialia*, 30, 168–176. <http://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.11.032>
- DE ABREU, M. F., DIAS, R. DA S., DE ABREU, C. A., & GONZALEZ, A. P. (2012). Reavaliação dos critérios constantes na legislação Brasileira para análises de substratos. *Bragantia*, 71(1), 106–111. <http://doi.org/10.1590/S0006-87052012000100016>
- DOHERTY, W. O. S., MOUSAVIOUN, P., & FELLOWS, C. M. (2011). Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 33(2), 259–276. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>
- DUVAL, A., & LAWOKO, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78–96.

- <http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>
- EDUARDO, R., & FONTENELE, S. (2005). Cultura do Coco no Brasil : Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas Futuras da Cultura do Coco no Brasil, 1–20.
- FERNANDA, L., & CASTILHOS, F. DE. (2011). Aproveitamento da fibra de coco. Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas - SBRT <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>
- GONZÁLEZ, M. E., CEA, M., MEDINA, J., GONZÁLEZ, A., DIEZ, M. C., CARTES, P. NAVIAR. (2015). Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material. *Science of the Total Environment*, 505, 446–453. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.014>
- IBRAHIM, K. R. M., BABADI, F. E., & YUNUS, R. (2014). Comparative performance of different urea coating materials for slow release. *Particuology*, 17, 165–172. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2014.03.009>
- JERONIMO, C. E., & SILVA, G. O. (2013). Estudo De Alternativas Para O Aproveitamento De Resíduos Sólidos Da Industrialização Do Coco. *Revista Monografias Ambientais*, 10(10), 2193–2208. <http://doi.org/10.5902/223613086935>
- KUMARI, S., CHAUHAN, G. S., MONGA, S., KAUSHIK, A., & AHN, J.-H. (2016). New lignin-based polyurethane foam for wastewater treatment. *RSC Advances*, 6(81), 77768–77776. <http://doi.org/10.1039/C6RA13308H>
- LAURICHESSE, S., & AVÉROUS, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266–1290. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
- LECHTENBERG, D. (2012). Coconut shells as an alternative fuel. *Alternative Fuels*, (October), 12–13.
- LI, L., SUN, Y., CAO, B., SONG, H., XIAO, Q., & YI, W. (2016). Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea. *Materials and Design*, 99, 21–25. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.043>
- LU, P. F., ZHANG, Y. F., JIA, C., WANG, C. J., LI, X., & ZHANG, M. (2015). Polyurethane from Liquefied Wheat Straw as Coating Material for Controlled Release Fertilizers. *BioResources*, 10(4), 7877–7888. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000366990800124
- LUO, X., MOHANTY, A., & MISRA, M. (2013). Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. *Industrial Crops and Products*, 47, 13–19. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.040>
- MAHMOOD, N., YUAN, Z., SCHMIDT, J., & XU, C. (2015). Preparation of bio-based rigid polyurethane foam using hydrolytically depolymerized Kraft lignin via direct replacement or oxypropylation. *European Polymer Journal*, 68, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.030>
- MAHMOOD, N., YUAN, Z., SCHMIDT, J., & XU, C. (2016). Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317–329. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>
- MARTINS, C. R., & JESUS JUNIOR, L. A. DE. (2011). Evolução da produção de coco no Brasil e

- o comércio internacional: panorama 2010. *Documentos Embrapa*, 164, 32. Retrieved from http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf
- NASEEM, A., TABASUM, S., ZIA, K. M., ZUBER, M., ALI, M., & NOREEN, A. (2016). Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 296–313. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>
- NAZ, M. Y., & SULAIMAN, S. A. (2016). Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. *Journal of Controlled Release*, 225, 109–120. <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037>
- PAN, X., & SADDLER, J. N. (2013). Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 12. <http://doi.org/10.1186/1754-6834-6-12>
- PILCH-PITERA, B., & BYCZYŃSKI, Ł. (2016). Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 101, 240–244. <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>
- SARKI, J., HASSAN, S. B., AIGBODION, V. S., & OGHENEVWETA, J. E. (2011). Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2381–2385. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.025>
- SFREDO, G. J., & SOJA, E. (2007). Enxofre, Nutriente necessário para maiores rendimentos da soja. Circular técnica. 1 (1), 1-6
- SOLÓRZANO, L. (1968). Determination of ammonium in natural waters by phenol hypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, 14(1), 799–801.
- SONNENSCHN, M. F. (2015). *Polyurethanes - Science, Technology, Markets and Trends*.
- VIEGAS, R. A., FRANCIELLE, F., & DOS, P. (2015). A BIOMASSA DO COCO VERDE (*Cocos nucifera*).
- WEINWURM, F., DRLJO, A., WALDMÜLLER, W., FIALA, B., NIEDERMAYER, J., & FRIEDL, A. (2015). Lignin concentration and fractionation from ethanol organosolv liquors by ultra- and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 136, 62–71. <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.048>
- ZHANG, M., LI, B., & XIONG, Z. Q. (2016). Effects of organic fertilizer on net global warming potential under an intensively managed vegetable field in southeastern China: A three-year field study. *Atmospheric Environment*, 145, 92–103. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.024>
- ZHANG, Q., ZHANG, G., XU, J., GAO, C., & WU, Y. (2015). Recent Advances in Lignin-Derived Polyurethane Polymers. *Reviews on Advanced Materials Science*, 40, 146–154.