

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**EDIANE ANDREZA HUPALO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM POTENCIAL  
FERTILIZANTE NITROGENADO INCORPORADO EM ZEÓLITA E MATRIZ  
POLIMÉRICA**

**Pato Branco**

**2021**

**EDIANE ANDREZA HUPALO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM POTENCIAL  
FERTILIZANTE NITROGENADO INCORPORADO EM ZEÓLITA E MATRIZ  
POLIMÉRICA**

**Development and characterization of a potential nitrogen fertilizer  
incorporated in zeolite and polymer matrix**

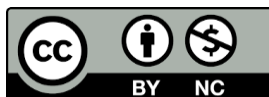
Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Coorientador: Dr. José Ricardo da Rocha Campos.

**Pato Branco**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



EDIANE ANDREZA HUPALO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FERTILIZANTE NITROGENADO COM POTENCIAL PARA LIBERAÇÃO LENTA INCORPORADO EM ZEÓLITA E MATRIZ POLIMÉRICA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 31 de Agosto de 2021

Prof.a Cristiane Regina Budziak Parabocz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Patricia Teixeira Marques, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Rafael Marangoni, Doutorado - Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 31/08/2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Em meio a pandemia, agradeço primeiramente a Deus por ter me abençoado com muita força e saúde para chegar até aqui.

Aos meus pais José e Ana Hupalo, sou eternamente grata por todo incentivo ao trilhar essa jornada. Vocês foram essenciais para essa conquista. Sou muito grata aos meus irmãos, que também me deram apoio de alguma forma ou outra. Eu amo muito cada um de vocês.

À minha orientadora, que sempre me auxiliou com muita paciência, em todos os momentos, e me passou inúmeros conhecimentos que levo para a vida toda. Sou muito grata por ter sido orientada por você.

Ao meu coorientador, que aceitou o convite a participar dessa caminhada junto, sou muito agradecida.

Aos professores do departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação da UTFPR campus Pato Branco, muito obrigada por todo conhecimento passado e todo auxílio prestado.

A minha colega do grupo de projeto, Gabrielli Aline, por me ajudar em uma etapa do projeto, meu muito obrigada.

Sou grata a UTFPR pela possibilidade de desenvolver o projeto e a Fundação Araucária/CAPES pela bolsa de incentivo fornecida.

Ao Laqua e Central de Análises, pela disponibilização e realização de análises.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para  
que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,  
mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

*Marthin Luther King*

## RESUMO

HUPALO, Ediane Andreza. Desenvolvimento e caracterização de um potencial fertilizante nitrogenado incorporado em zeólita e matriz polimérica. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Linha de pesquisa: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2021.

Pesquisas têm sido realizadas a fim de obter fertilizantes nitrogenados com objetivo principal de aumentar a produtividade e reduzir a perda de nutrientes para o ambiente por ações climáticas. Nesse estudo, a ureia é aplicada como fonte de nitrogênio em nanopartículas de zeólitas e incorporada em matriz polimérica reticuladas por três diferentes íons divalentes:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Foi realizado um experimento usando dois reagentes de manganês (II), o sulfato de manganês e o cloreto de manganês. O produto obtido foi caracterizado por técnicas instrumentais como Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica (TGA/DTG). Pela técnica de FTIR, foi possível observar as interações químicas formadas pelo processo de reticulação. As interações variam de acordo com o íon reticulante e a presença de zeólita. A presença da zeólita resultou em um produto com mais hidroxilas, como indicado pela banda característica na região de mais alta energia do espectro do infravermelho. As amostras reticuladas com zinco apresentaram interações diferentes das demais, indicando um processo de reticulação mais complexo e apresentando bandas características da ureia na região de mais alta energia do espectro. Na técnica TGA, pode se observar diferentes estabilidades térmicas. Essa variação ocorre devido a interação do íon de reticulação com o alginato de sódio. Pode se observar que quando adicionado a zeólita a degradação da amostra ocorre em menos eventos e a porcentagem do resíduo final é maior. Pelo método kjeldhal, pode se observar que os valores de nitrogênio das amostras são baixos e que o maior percentual de nitrogênio foi observado para as amostras reticuladas com o cátion zinco.

**Palavras chaves:** Alginato de sódio, Poli(vinil álcool), zeólita, fertilizante nitrogenado.

## ABSTRACT

HUPALO, Ediane Andreza. Development and characterization of a potential nitrogen fertilizer incorporated in zeolite and polymer matrix. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Linha de pesquisa: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2021.

Research has been carried out in order to obtain nitrogen fertilizers with the main objective of increasing productivity and reducing the loss of nutrients to the environment due to climatic actions. In this study, urea is applied as a nitrogen source in zeolite nanoparticles and incorporated into a polymeric matrix crosslinked by three different divalent ions:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . An experiment was carried out using two manganese (II) reagents, manganese sulfate and manganese chloride. The product obtained was characterized by instrumental techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermal Analysis (TGA/DTG). Through the FTIR technique, it was possible to observe the chemical interactions formed by the crosslinking process. Interactions vary according to the crosslinking ion and the presence of zeolite. The presence of zeolite resulted in a product with more hydroxyls, as indicated by the characteristic band in the highest energy region of the infrared spectrum. The samples crosslinked with zinc showed interactions different from the others, indicating a more complex crosslinking process and presenting characteristic bands of urea in the region of higher energy of the spectrum. In the TGA technique, different thermal stabilities can be observed. This variation occurs due to the interaction of the crosslinking ion with sodium alginate. It can be observed that when added to zeolite, sample degradation occurs in fewer events and the percentage of final residue is higher. By the kjeldhal method, it can be observed that the nitrogen values of the samples are low and that the highest percentage of nitrogen was observed for the samples crosslinked with the zinc cation.

**Key words:** Sodium alginate, Poly(vinyl alcohol), zeolite, nitrogen fertilizer.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Arranjo estrutural básico da zeólita.....	25
<b>Figura 2</b> - Processo de obtenção do Poli (vinil álcool).....	28
<b>Figura 3</b> - Estruturas das unidades de ácido $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido $\alpha$ -L-gulurônico (G).....	30
<b>Figura 4</b> - Conformação dos blocos homopoliméricos, MM e GG.....	30
<b>Figura 5</b> - Conformação dos blocos heteropoliméricos, MG e GM.....	30
<b>Figura 6</b> - Estrutura "caixa de ovos" após a interação entre blocos G do alginato de sódio e cátions $Ca^{2+}$ .....	33
<b>Figura 7</b> - Interação do íon manganês (II) em uma sequência heteropolimérica de alginato - MGMM. ....	33
<b>Figura 8</b> - Interação entre o $Zn^{2+}$ e blocos GG, GM e MM do alginato de sódio. ....	34
<b>Figura 9</b> - Fluxograma do processo de obtenção de esferas de PVA, AS e U. ....	34
<b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 10</b> - Foto (a) do preparo da solução de PVA (lado esquerdo) e AS (lado direito) e (b) 24 horas após o preparo PVA (lado esquerdo) e AS (lado direito). ....	<b>Er</b>
<b>ro! Indicador não definido.</b>	
<b>Figura 11:</b> Esquema para o gotejamento da mistura em solução reticulante. ....	<b>..Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 12</b> – Fluxograma do processo de obtenção de esferas de PVA, AS E ZN. ....	39
<b>Figura 13:</b> Fluxograma de análises realizadas .....	40
<b>Figura 14:</b> Imagem das amostras obtidas: a) PVAASZn, b) ZPVAASZn, d) PVAASMnCl <sub>2</sub> , e) PVAASMnCl <sub>2</sub> 2R, f) ZPVAASMnCl <sub>2</sub> , g) ZPVAASMnCl <sub>2</sub> 2R, h) PVAASMnSO <sub>4</sub> , i) PVAASMnSO <sub>4</sub> 2R, j) ZPVAASMnSO <sub>4</sub> , k) ZPVAASMnSO <sub>4</sub> 2R, l) PVAASCa, m) ZPVAASCa, e o fertilizante convencional c) ureia. ....	49
<b>Figura 15:</b> Espectro no infravermelho com Transformada de Fourier para a ureia (U), álcool polivinílico (PVA), alginato de sódio (AS) e zeólita (Z). ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

<b>Figura 16:</b> Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASCa e ZPVAASCa	.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 17:</b> Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASZn e ZPVAASZn	.....	53
<b>Figura 18:</b> Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASMnSO <sub>4</sub> e ZPVAASMnSO <sub>4</sub>	.....	53
<b>Figura 19:</b> Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASMnCl <sub>2</sub> e ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	.....	54
<b>Figura 20</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do alginato de sódio	.....	56
<b>Figura 21</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do poli (vinil álcool)	.....	57
<b>Figura 22</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica da ureia	.....	58
<b>Figura 23</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica da zeólita	.....	58
<b>Figura 24</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASCa	.....	61
<b>Figura 25</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASCa	.....	61
<b>Figura 26</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnCl <sub>2</sub>	.....	62
<b>Figura 27</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	.....	62
<b>Figura 28</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASMnSO <sub>4</sub>	.....	63
<b>Figura 29</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnSO <sub>4</sub>	.....	63
<b>Figura 30</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnSO <sub>4</sub>	.....	64
<b>Figura 31</b> - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASZ	.....	64



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Nomenclaturas e descrição das amostras. ....	40
<b>Tabela 2</b> - Valores tabelados das temperaturas iniciais, máximas e finais observadas a partir da curva da primeira derivada da curva termogravimétrica. ....	59
<b>Tabela 3</b> - Valores de nitrogênio obtido pelo método Kjeldhal. ....	65
<b>Tabela 4:</b> Reultados dos dados ajustados aos modelos cinéticos. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
AS	Alginato de Sódio
ATR	Reflexão total atenuada.
CEC	Capacidade de troca catiônica
DTG	Termogravimetria Diferencial
Eq.	Equação.
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
g	gasoso
l	líquido.
Ltda.	Limitada
m	Massa
min.	Unidade de tempo - minutos
Mat.	Matéria
NT	Nitrogênio Total
P.A.	Para análise
pH	Potencial hidrogeniônico
P.S. ACS	Para síntese
PVA	Poli (vinil álcool)
PVAASCa	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons cálcio.
PVAASMnCl <sub>2</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês
PVAASMnCl <sub>2</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês, reticulados por 2 horas.
PVAASMnSO <sub>4</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês
PVAASMnSO <sub>4</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês, reticulados por 2 horas.

PVAASZn	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons zinco.
t	Tempo
T	Transmitância
T <sub>f</sub>	Temperatura final
TG	Termogravimetria
T <sub>i</sub>	Temperatura inicial
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima.
U	Uréia
V <sub>a</sub>	Volume de solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra
V <sub>b</sub>	Volume de solução de ácido sulfúrico gasto na titulação do branco.
Z	Zeólita
ZN	Zeólita com nitrogênio
ZPVAASCa	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons cálcio.
ZPVAASZn	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons zinco.
ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês
ZPVAASMnSO <sub>4</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês
ZPVAASMnCl <sub>2</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês, reticulados por 2 horas.
ZPVAASMnSO <sub>4</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês, reticulados por 2 horas.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Ca}^{2+}$	Íon cálcio
$\text{Mn}^{2+}$	Íon manganês (II)
$\text{Zn}^{2+}$	Íon zinco
XX	Número vinte em romano
%	Porcentagem
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Fórmula molecular da uréia.
$\text{H}_2\text{O}$	Fórmula molecular da água
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Fórmula molecular do carbonato de amônio
$\text{HCO}_3^-$	Íon bicarbonato
$\text{OH}^-$	Íon hidroxila
$\text{NH}_4^+$	Íon amônio
$\text{O}_2$	Fórmula molecular do oxigênio
$\text{NO}_2^-$	Íon nitrito
$\text{H}^+$	Íon hidrônio
$\text{NO}_3^-$	Íon nitrato
$\text{SiO}_4$	Tetraedros de silício
$\text{AlO}_4$	Tetraedros de alumínio
$\text{Na}^+$	Íon sódio
$\text{K}^+$	Íon potássio
$\text{X}^{+2}$	Representação para íon bivalente
O	Átomo oxigênio
$\text{Al}^-$	Íon Alumínio com carga negativa
Si	Átomo de Silício.
$\text{cmol kg}^{-1}$	Unidade de capacidade de troca catiônica: centimol por quilograma.
$\text{Al}^{3+}$	Íon Alumínio
$\text{Si}^{4+}$	Íon Silício
$\text{Mg}^{2+}$	Íon magnésio
$\text{Cd}^{2+}$	Íon Cádmio.
$\text{Ni}^{2+}$	Íon Níquel
$\beta$	Beta

$\alpha$	alfa
$\rightarrow$	Seta
$\text{mol L}^{-1}$	Unidade de concentração mola, mol por litro.
$\text{COO}^-$	Íon carboxila
$^{\circ}\text{C}$	Unidade de medida de temperatura graus Celsius.
II	Número dois expressos em algarismos romanos.
mL	Unidade de medida de volume mililitro.
g	Unidade de medida de massa grama.
mm	Unidade de comprimento milímetro
$\text{cm}^{-1}$	Unidade de medida de frequência.
$\text{H}_2$	Fórmula molecular do gás hidrogênio.
$\text{Cl}_2$	Fórmula molecular do cloro.
KBr	Fórmula molecular do Brometo de potássio.
$\text{mL min}^{-1}$	Fluxo de ar mililitros por minuto.
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Taxa de aquecimento graus Celsius por minuto
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Fórmula molecular para ácido sulfúrico
$\text{SO}_2$	Fórmula molecular do dióxido de enxofre
$\text{CO}_2$	Fórmula molecular do gás carbônico
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Fórmula molecular do sulfato de amônio.
NaOH	Fórmula molecular do Hidróxido de sódio
$\text{NH}_4\text{OH}$	Fórmula molecular do Hidróxido de amônio
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Fórmula molecular do sulfato de sódio
$\text{NH}_3$	Fórmula molecular da amônia
$\text{H}_2\text{BO}_3$	Fórmula molecular do ácido bórico
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$	Fórmula molecular do borato de amônio
$\text{H}_2\text{O}_2$	Fórmula molecular do peróxido de hidrogênio.
Q	Concentração do composto em um determinado tempo.
k	Constante cinética
t	Tempo
b	Constante.
$Q_0$	Concentração inicial do composto.
$\text{Min}^{-1}$	Unidades da constante cinética para lei de velocidade de ordem um.



$L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Unidades da constante cinética para lei de velocidade de segunda ordem.
C-H	Simple ligação entre carbono e hidrogênio.
C=O	Dupla ligação entre carbono e oxigênio.
C-O-C	Simple ligação entre oxigênio e dois carbonos
Si-O-Si	Simple ligação entre oxigênio e dois silícios.
-C=C=C-	Duas dupla ligação entre 3 carbonos.
-C $\equiv$ C-	Tripla ligação entre dois carbonos.
-C $\equiv$ N	Tripla ligação entre um carbono e um nitrogênio.
N = C = O	Dupla ligação entre carbono e nitrogênio e carbono e oxigênio.

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b>	20
2.	<b>OBJETIVOS</b>	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3.	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	22
3.1	FERTILIZANTES	22
3.1.1	Fertilizantes de liberação lenta	23
3.1.2	Inserção de zeólita para aplicação de fertilizantes de eficiência aumentada	24
3.1.2.1	Zeólita Cubana	25
3.1.3	Biopolímeros	27
3.1.3.1	Poli (Vinil Álcool) – (PVA)	28
3.1.3.2	Alginato de Sódio – AS	29
3.1.3.2.1	Formação de hidrogéis de alginato de sódio	31
4.	<b>MATERIAIS E MÉTODO</b>	34
4.1	MATERIAIS	34
4.2	METODOLOGIA	35
4.2.1	Obtenção De Microesferas Nitrogenadas Sem Zeólita	35
4.2.2	Obtenção De Microesferas Com Fertilizantes Incorporados Em Zeólita	38
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	41
4.3.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)	43
4.3.3	Cinética de Liberação de Nitrogênio	43
4.3.3.1	Determinação de nitrogênio	44
4.3.3.1.1	Digestão da amostra	44
4.3.3.1.2	Destilação da amostra e quantificação de nitrogênio	44
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	47
5.1	OBTENÇÃO DOS FERTILIZANTES	47

5.2	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	49
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA.....	55
5.4	DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO.....	64
5.4.1	Determinação de Nitrogênio.....	64
5.4.2	Cinética de liberação.....	65
6.	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	67
7.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	68

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as fontes de macronutrientes nitrogenados aplicados não tem sido suficiente para suprir toda demanda de nutrientes pelas plantas a longo prazo, em decorrência da rápida degradação quando há presença de umidade, calor e a enzima urease.

Portanto, tecnologias estão sendo aplicadas em novas formulações de fertilizantes nitrogenados de liberação controlada ou liberação lenta, como por exemplo inclusão nano materiais, no intuito de aumentar a produtividade e reduzir consideravelmente a perda de nutriente para o ambiente por ação do clima.

Levando em consideração esse problema, estudos incluindo nano compósitos e biopolímeros vem sendo desenvolvidos, afim de aumentar o tempo de disponibilidade do nutriente, após a aplicação.

O alginato de sódio e o poli (vinil álcool) são exemplos de polímeros que podem ser aplicados para a produção de um fertilizante. São polímeros biodegradáveis e não tóxicos. Além disso, o alginato de sódio é capaz de formar hidrogéis na presença de cátions bivalentes, formando ligações cruzadas e diminuindo a liberação de nutrientes. A fim de aumentar a densidade de ligações cruzadas, pode se adicionar um segundo polímero, formando a matriz polimérica. A zeólita, do tipo clinoptilolita possui propriedades físico químicas excelentes, como por exemplo, afinidades com íons amônio e sua estrutura em camadas, onde podem ser inseridas moléculas. Portanto, têm sido inclusos em estudos de fertilizantes com nano compósitos.

Nesse projeto, a inclusão desses três materiais, incluindo a ureia como fonte de nitrogênio, visa obter um novo fertilizante nitrogenado de liberação lenta.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter um fertilizante nitrogenado incorporado com nutrientes essenciais para o crescimento adequado do cultivo do milho.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incorporar a ureia em zeólita.
- Imobilizar a zeólita com o fertilizante em matriz polimérica para obtenção de microesferas reticuladas com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Incorporar a ureia em matriz polimérica para obtenção de microesferas reticuladas com íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Caracterizar as microesferas por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica (TG/DTG).
- Quantificar o nitrogênio retido nas amostras após o procedimento experimental e realizar a cinética de liberação.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 FERTILIZANTES

No início do século XX, o desenvolvimento dos fertilizantes inorgânicos com altos teores de nutrientes foi tomando lugar dos fertilizantes orgânicos, devido a um controle mais direto dos nutrientes no solo (NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S, 2014; LOPES, A. S, 2017). Resultando assim em um aumento da produção agrícola e, portanto, têm sido de uso contínuo (NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S, 2014).

Com um grande aumento da população mundial, o setor agrícola vem sendo obrigado a empregar grandes quantidades de fertilizantes para obter uma maior produção de alimentos (AZEEM, B. et al., 2014). Porém, com disponibilidade direta dos nutrientes ao ambiente a planta não absorve todos os sais solúveis do fertilizante e o mesmo acaba se perdendo por lixiviação e também por fase gasosa, assim causando uma série de poluição ambiental. (JAKKULA, V. S.; WANI, S. P., 2018; NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S, 2014), além da perda econômica para a agricultura (NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, 2014).

Na maioria dos fertilizantes utilizados atualmente, se encontram alguns elementos químicos que são denominados nutrientes essenciais. São essenciais porque com a escassez desses elementos, o cultivo não completa seu ciclo de vida e não há outro elemento que possa ser substituído. Os nutrientes essenciais ainda se classificam em micronutrientes e macronutrientes (LOPES, A. S, 2017).

Os macronutrientes são subdivididos em dois grupos, primários e secundários. No grupo primário encontra-se o potássio, nitrogênio e fósforo, no secundário o cálcio, enxofre e magnésio. Os micronutrientes constituem um grupo só e fazem parte dele o molibdênio, cobre, manganês, zinco, ferro, cobalto, cloro, boro e silício. Além dos elementos supracitados, o carbono, hidrogênio e o oxigênio também são elementos químicos essenciais para as plantas e são

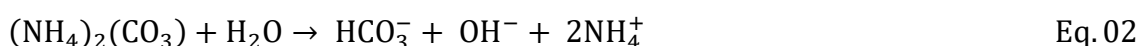
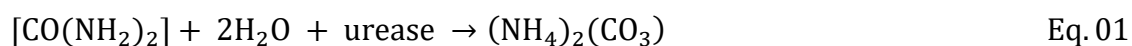
denominados nutrientes não minerais (GARCÍA-LARA, S.; SERNA-SALDIVAR, S. O, 2019).

Os macronutrientes têm como função um aumento na produção de alimentos e são necessários em uma quantidade maior quando comparado aos micronutrientes. Já os micronutrientes são exigidos em pequenas quantidades para o crescimento saudável da cultura (LOPES, A. S, 2017).

Dos macronutrientes, o nitrogênio é o mais empregado. Cerca de 98% do nitrogênio presente no solo se encontra na forma orgânica e apenas 2% na forma inorgânica, como amônio ou nitratos, que são disponíveis para a fertilização das plantas (CARCIOCHI, W. D. et al., 2020)

Um fertilizante nitrogenado que é muito usado, devido ao baixo custo e alto teor de nitrogênio, é a ureia. Porém, a ureia convencional apresenta fácil perda do nitrogênio por volatilização e lixiviação, quando presente três fatores: água, calor e a enzima urease (SOFIA, A. R. B. et al., 2019).

Quando a ureia é aplicada ao solo, acaba se transformando em carbonato de amônio, que rapidamente se degrada em íons amônio e posteriormente, se decompõe para nitrito e nitrato (SOFIA, A. R. B. et al., 2019), como mostra as equações a seguir.



Quando o íon amônio é formado em excesso, em solo ácido, ocorre a perda na primeira semana após a aplicação no campo, assim resultando em baixa absorção do nitrogênio pela planta. Os íons de amônio que são armazenados no solo, se convertem em nitrito e posteriormente em nitrato (SOFIA, A. R. B. et al., 2019). A fim de amenizar as perdas de nutrientes e melhorar a eficiência de absorção pela planta, têm se estudado muito os fertilizantes de liberação lenta.

### 3.1.1 Fertilizantes de liberação lenta.

Os fertilizantes de liberação lenta fornecem nutrientes por um tempo maior para a planta, permitindo uma maior absorção do nutriente pela planta e resultando em maior produção com menos fertilizantes empregado (TRENKEL, M. E., 2010).

Os nano fertilizantes tem sido alvo de muitas industrias, devido a sua composição permitir a liberação lenta de nutrientes, não perdendo em curto espaço de tempo como ocorre com alguns fertilizantes atuais. Como consequência, afeta a rentabilidade do cultivo e também reduz a poluição ambiental. (THIRUNAVUKKARASU, M, 2015).

Nano compósitos com argilas e minerais foram desenvolvidos e verificou-se que a zeólita possui potencial para ser usada em uma formulação de um fertilizante de eficiência aumentada, devido a sua estrutura em camadas, onde podem ser inseridos moléculas como nitrogênio, potássio, etc. (THIRUNAVUKKARASU, M, 2015).

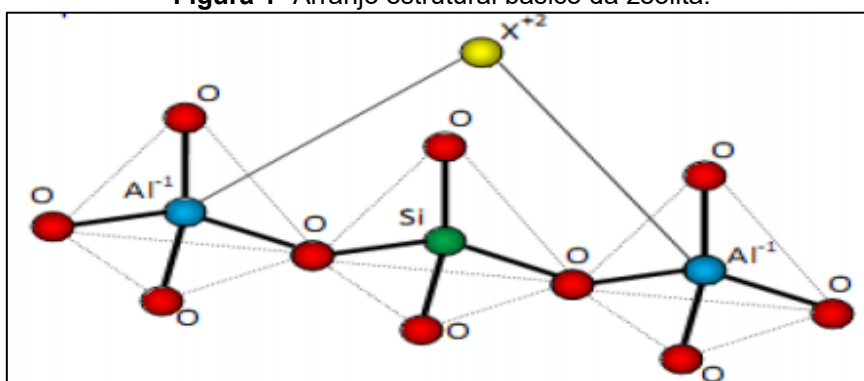
### 3.1.2 Inserção de zeólita para aplicação de fertilizantes de eficiência aumentada.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados constituídos por tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e tetraedros de alumínio ( $\text{AlO}_4$ ). Na estrutura, o tetraedro de alumínio apresenta uma carga negativa que se liga a cátions bivalentes ou monovalentes (MANJIAH, K. M. et al., 2019), como por exemplo cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017). A Figura 1 demonstra o arranjo estrutural básico de uma zeólita.

São sólidos porosos que possuem uma estrutura tridimensional e uma rede de túneis interconectados, de diâmetros diferentes, que podem ser preenchidos por moléculas de água ou de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. A interação molecular entre os metais presentes e os átomos de alumínio é fraca, e por consequência, esses metais podem ser trocados em contato com outros cátions em solução. Devida a essa característica eles exibem a capacidade de adsorver íons e moléculas específicas. (WIŚNIEWSKA, M. et al., 2019; SOUZA, I. M. S. et al., 2018).



**Figura 1-** Arranjo estrutural básico da zeólita.



Fonte: SANTOS, E. A, dos, 2016.

A capacidade de troca catiônica, para as zeólitas naturais, variam entre  $100 \text{ cmol kg}^{-1}$  e  $200 \text{ cmol kg}^{-1}$ . Eles possuem moléculas de água livre dentro de seus canais e também possuem capacidade de adsorção alta, devido à alta área de superfície. (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017).

Com base em suas características físico-químicas, as zeólitas possuem ampla aplicação em diversos ramos. Pode ser aplicada processos de separação de gás industrial, na remoção de íons amônio e amônia em águas residuais, controle de odores e também tem ampla aplicação na agricultura como imobilizadora de metais no solo e fornecedora de cátions bem como condicionadores de solo e fertilizantes de liberação lenta (JAKKULA, V. S.; WANI, S. P., 2018; NAKHILI, S. A. A. et al., 2017).

### 3.1.2.1 Zeólita Cubana

A zeólita cubana é constituída predominantemente pela clinoptilolita (NUERNBERG, G. B. et al., 2016). A zeólita do tipo clinoptilolita possui uma alta afinidade com íons amônio, em decorrência das atrações eletrostáticas entre  $\text{NH}_4^+$  e locais com cargas negativas em sua estrutura (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017).

As cargas negativas presentes na zeólita estão diretamente ligadas a presença de tetraedros de alumínio na posição de tetraedros de silício. Essa carga negativa líquida é balanceada por cátions, monovalentes ou bivalentes,

quando em contato com cátions bivalentes ou trivalentes (SZEREMENT, J. et al., 2021)

Uma excelente propriedade das zeólitas é a capacidade de troca catiônica (CEC). A CEC é um grau de substituição de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  na estrutura tetraédrica. Quanto mais  $Si^{4+}$  for trocado por  $Al^{3+}$  mais cátions são necessários para manter neutra a estrutura da zeólita. Assim, uma zeólita com teor de alumínio superior que de silício possui a CEC superior que uma zeólita com menor teor de alumínio (SZEREMENT, J. et al., 2021).

A seletividade da troca iônica da clinoptilolita natural foi relatada na seguinte ordem:  $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ , e para metais pesados  $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  (SZEREMENT, J. et al., 2021).

A afinidade da clinoptilolita com íons  $NH_4^+$  e íons  $K^+$  foi explorada inicialmente no Japão. A razão entre silício e alumínio (Si/Al), o tamanho de poros, a estrutura, a capacidade de troca catiônica da zeólita, tempo de contato, temperatura e a concentração dos íons são alguns dos fatores que interferem no grau de retenção de íons  $NH_4^+$  (NAKHLI, S. A. A. et al., 2017).

Estudos apontam que uma mistura da clinoptilolita e ureia reduz a lixiviação de nitrato devido a inserção da ureia na zeólita e redução da decomposição da ureia em nitrato, quando a amônia está presente na zeólita. (SOUZA, I. M. S. et al., 2018).

Entre os tipos de zeólita, a clinoptilolita se torna vantajosa em aplicações com a finalidade de reduzir a lixiviação de  $NH_4^+$  (JAKKULA, V. S.; WANI, S. P., 2018) além de inibir as conversões biológicas, evitando a transformação do íon amônio para íon nitrato, devido aos microrganismos nitrificadores não atingirem os poros internos da clinoptilolita (NAKHLI, S. A. A. et al., 2017).

Em um estudo com a aplicação de clinoptilolita incorporada com íons amônio aplicada em solos, observou-se que reduziu a lixiviação de nitrogênio e manteve o crescimento do cultivo de milho doce, quando comparado aos solos com aplicação de sulfato de amônio. Ainda se observou que o milho doce absorveu mais o macronutriente quando foi aplicado amônio com clinoptilolita que o outro fertilizante (JAKKULA, V. S.; WANI, S. P., 2018).

Experimentos também foram realizados comparando a lixiviação de nitrogênio em areias argilosas e em clinoptilolita pura. A partir de uma solução

de ureia e nitrato de amônio, observou que em areias argilosas a porcentagem de nitrogênio lixiviada foi de 17% enquanto para clinoptilolita foi de 3% (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017). Além da textura do solo, o tamanho da partícula de clinoptilolita também influencia significativamente na cinética de sorção de íons amônio nos solos. Estudos mostram que partículas nanométricas retêm mais íons que partículas milimétricas (MALEKIAN, R.; ABEDI-KOUPAI, J.; ESLAMIAN, S. S., 2011).

A clinoptilolita possui um pH na faixa de 7 a 8,5. Sua aplicação no solo pode reduzir a acidez do solo e, de forma simultânea, realizar o fornecimento de cátions disponível em sua estrutura (SZEREMENT, J. et al., 2021)

Quando aplicado ao solo, em conjunto com um fertilizante, a clinoptilolita possui a capacidade de adsorver e dessorver o íon amônio, e posteriormente, ser absorvido pelas plantas e melhorar o desempenho (SZEREMENT, J. et al., 2021). Em um experimento, a aplicação da zeólita em conjunto com a ureia, em solo argiloso fino, resultou em um efeito positivo na disponibilidade de nitrogênio e conseqüentemente na produtividade de aveia (SZEREMENT, J. et al., 2021).

A perda de nitrogênio, por lixiviação e volatilização pode ser reduzida com a combinação de outros materiais (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017), que podem melhorar a capacidade do processo, modificar a aparência, o teor de umidade, a condutividade, as propriedades de transporte, etc. (SAPADILIS, A. A.; KATSAROS, F. K.; KANELLOPOULOS, N. K., 2011).

A inserção de polímeros biodegradáveis tem sido considerável devido a sua abundância e propriedades físico-químicas (GHAZALI, N. N.; MAZUKI, N. F.; SAMSUDIN, A. S., 2021; PULAT, M.; SAGLAM, N. Y., 2018). O uso da zeólita juntamente com a matriz polimérica aumenta a densidade da ligação, formando assim mais ligações entre eles e reduzindo o espaço para passagem de moléculas de água atingir poros internos da zeólita e transferir íons amônio para o meio externo (NAKHILI, S. A. A. et al., 2017).

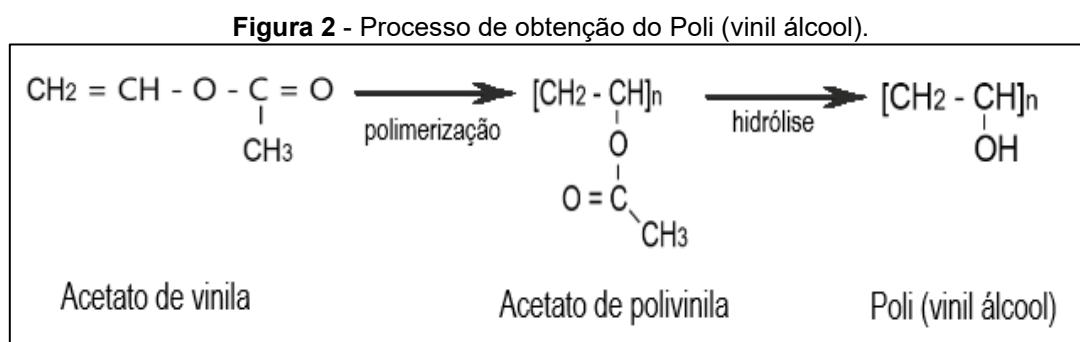
### 3.1.3 Biopolímeros

A inserção de polímeros biodegradáveis capazes de formar hidrogéis são promissores na agricultura, uma vez que desempenham o papel de

transportador de nutrientes e também se comportam como condicionadores de solo (WEI, X. et al., 2020). Um exemplo de polímeros que possuem a capacidade de formar hidrogéis é o poli (vinil álcool) e o alginato de sódio.

### 3.1.3.1 Poli (Vinil Álcool) – (PVA)

O poli (vinil álcool) (PVA) foi desenvolvido pelos alemães W. O. Hermann e W. Haehne na década de 90 e é um polímero biodegradável obtido a partir da polimerização do acetato de vinila e consequentemente hidrólise do acetato de polivinila (ZHANG, 2019), conforme mostra a Figura 2.



**Fonte:** Autoria própria.

Algumas características físico-químicas do PVA são decorrentes do processo de obtenção do polímero. A hidrólise do acetato de polivinila pode ocorrer parcialmente ou completamente, e isso classifica o PVA em dois grupos: A e B, respectivamente. O comprimento da cadeia do acetato de vinila e o grau de hidrólise em condições diferentes de pH caracterizam o peso molecular, solubilidade, flexibilidade e resistências a tração do polímero final (DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R., 2003). Em geral, o PVA é um polímero biodegradável, semicristalino, não tóxico, que apresenta boa resistência mecânica e resistência química, além de excelente biocompatibilidade (KAMOUN, E. A. et al., 2015).

O PVA, pode produzir hidrogéis tanto por reticulação química, quanto por reticulação física. O processo de reticulação física é o mais empregado para produzir hidrogéis somente com PVA (ZHANG, S. et al., 2019), uma vez que o

processo de reticulação química envolve outros elementos químicos que podem influenciar na formação de quelatos, como por exemplo os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (LI, Y. et al., 2019)

Um processo físico amplamente utilizado na reticulação é o de congelamento e descongelamento dos hidrogéis. Nesse processo ocorre um aumento do espaço entre as cadeias e conseqüentemente há um aumento dos poros do hidrogel. A reticulação física tem algumas vantagens em relação a reticulação química, devido a não aplicação de agentes que podem ser tóxicos para o material desejado (ZHANG, S. et al., 2019).

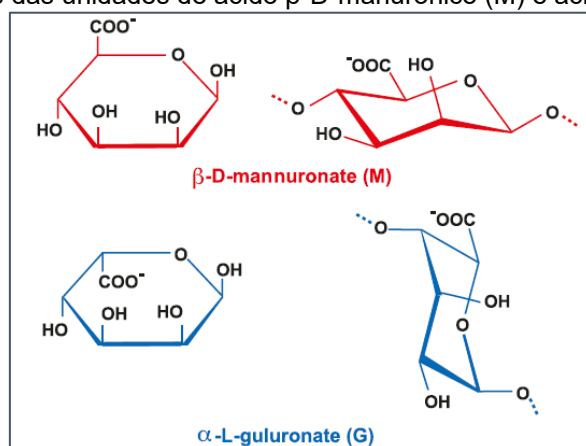
Para evitar a formação de quelatos e melhorar as propriedades físico-químicas, é importante a adição de um hidrogel, como o alginato de sódio (KAMOON, E. A. et al., 2015).

### 3.1.3.2 Alginato de Sódio – AS.

O alginato de sódio (AS) é um polímero biodegradável (ZHANG, S. et al., 2019), pertencente ao grupo dos polissacarídeos lineares e não ramificados. É extraído de algumas espécies de algas marrons, que pertencem à classe Phaeophyceae e são constituídos por copolímeros binários compostos por unidades de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), ligadas por ligações glicosídicas 1 $\rightarrow$ 4.

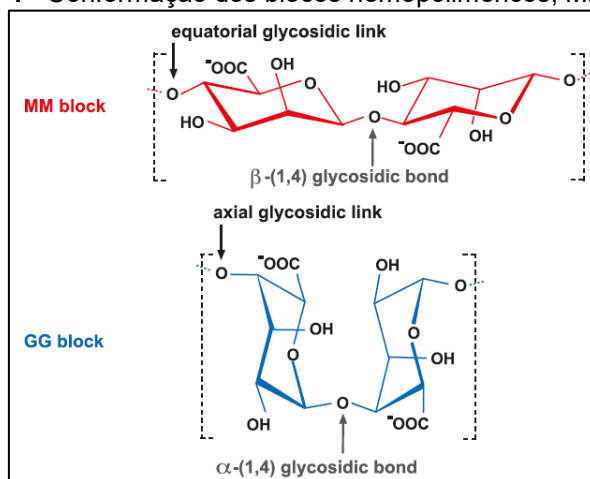
As unidades são organizadas em seqüências de unidades iguais, conhecidos como blocos homopoliméricos (blocos MM e blocos GG) ou em seqüências de unidades diferentes, conhecidos como blocos heteropoliméricos (blocos GM e blocos MG) (COSTA, M. J. et al., 2018; GURIKOV, P.; SMIRNOVA, I.; 2018). A Figura 3, Figura 4 e Figura 5 mostram a estrutura de cada unidade e suas conformações de cadeia.

**Figura 3** - Estruturas das unidades de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G).



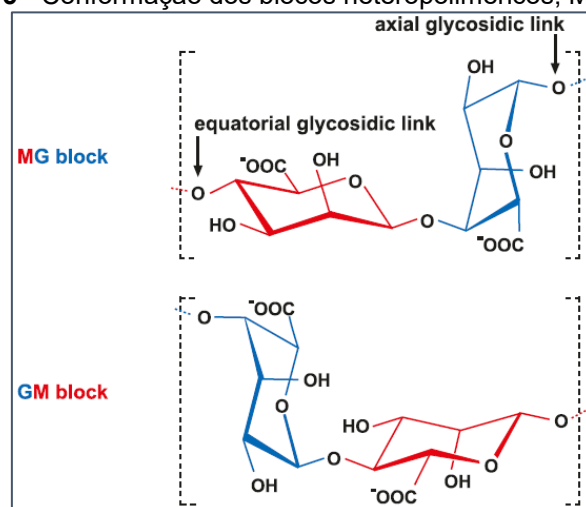
Fonte: PETEIRO, C., 2017.

**Figura 4** - Conformação dos blocos homopoliméricos, MM e GG.



Fonte: PETEIRO, C., 2017.

**Figura 5** - Conformação dos blocos heteropoliméricos, MG e GM.



Fonte: PETEIRO, C., 2017.

As propriedades físicas e químicas do alginato podem ser afetadas por parâmetros estruturais. A estrutura do alginato é influenciada principalmente pela estrutura sequencial e peso molecular da cadeia. Uma sequência de unidades MM origina uma estrutura mais plana, a sequência de unidades GG tem origem a uma estrutura não plana e as sequências MG e GM formam uma estrutura em forma de hélice, devido às ligações glicosídicas axiais e equatoriais (PETEIRO, C., 2017.).

O AS tem propriedades não tóxicas, apresentam baixa resistência à água (COSTA, M. J. et al., 2018) e é biocompatível (ZHANG, S. et al., 2019), além de possuir a capacidade de formar hidrogéis na presença de alguns cátions bivalentes e trivalentes (COSTA, M. J. et al., 2018) (ZHANG, S. et al., 2019), devido a afinidade dos cátions com grupos hidroxila da molécula do AS (GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K., 2004). Uma característica desvantajosa do alginato de sódio é a estrutura macroporosa quando forma a rede de hidrogel, porém isso pode ser melhorado com a presença de outro polímero. (ZHANG, S. et al., 2019)

Em estudos de filmes de PVA com alginato de sódio e aditivos, se observou que a estrutura morfológica do filme modificou após a adição do AS. A porcentagem do segundo polímero adicionado afeta o grau de intumescimento, devido a reticulação parcial e podendo provocar facilmente a destruição do hidrogel devido a solubilidade em água (KAMOUN, E. A. et al., 2015), (ZHANG, S. et al., 2019). Uma porcentagem menor de alginato de sódio adicionado resulta em uma capacidade de intumescimento baixa, isto é, a solubilidade é menor, devido uma maior reticulação de sua estrutura (KAMOUN, E. A. et al., 2015).

A produção de hidrogel a base de alginato de sódio são atraentes devido à sua biocompatibilidade com outros materiais (THOMAS, D.; LATHA, M. S.; THOMAS, K., 2018).

#### 3.1.3.2.1 Formação de hidrogéis de alginato de sódio.

O alginato de sódio apresenta a capacidade de interagir com cátions bivalentes e trivalentes para formar hidrogéis, através do processo de gelificação ionotrópica (COSTA, M. J. et al., 2018). A gelificação ionotrópica é um processo

que consiste em formar estruturas com aspectos gelatinosos, por meio de ligações cruzadas que ocorrem na presença de íons (CUNHA, D. A. L. V. da.; BARROS-ALEXANDRINO, T. T. de.; BENEDITO, O.; ASSIS, G., 2017; PATEL, A. M. et al., 2017).

A concentração dos agentes reticulantes interfere no grau de intumescimento do hidrogel. Quando a concentração de cloreto de cálcio é aumentada de 1 mol L<sup>-1</sup> para 2 mol L<sup>-1</sup> o grau de intumescimento do hidrogel diminui, isso ocorre pelo fato de que muito mais cátions Ca<sup>2+</sup> foram combinados com grupos COO<sup>-</sup> do alginato de sódio, o que torna a matriz menos permeável (ZHANG, S. et al., 2019).

A temperatura da solução reticulante também é um fator que influencia no processo de reticulação (GURIKOV, P.; SMIRNOVA, I., 2017). Em temperaturas próximas de 0 °C predomina o processo de reticulação intracadeia e com a elevação da temperatura (50°C) ocorre um processo irreversível e a interação se torna intercadeia (AGULHON et al., 2014).

Vários estudos mostram que o Ca<sup>2+</sup> é o cátion mais empregado para produzir hidrogéis de alginato (CERCIELLO, A. et al., 2017) (PATEL, A. M. et al., 2017). A gelificação do alginato de sódio com cátions cálcio ocorre por meio de interações fortes entre os íons Ca<sup>2+</sup> e COO<sup>-</sup>, dos blocos G do alginato, formando uma estrutura conhecida como “caixa de ovos”. A formação dessa estrutura se dá em 3 etapas: interação do íon reticulante com o monômero, interação entre duas cadeias do polímero formando dímeros, e por fim interação entre os dímeros originando multímeros (COSTA, M. J. et al., 2018; HECHT, H.; SREBNIK, S., 2016). A Figura 6 mostra a estrutura da caixa de ovos, após o processo de gelificação.

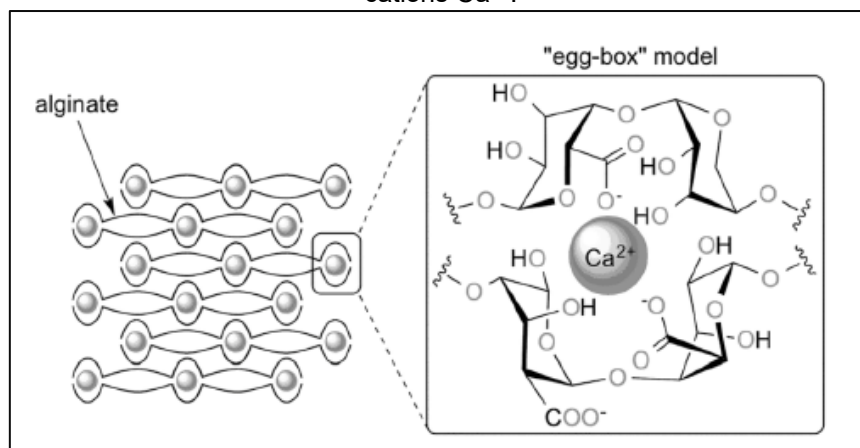
A quantidade e a sequência dos blocos G são relevantes para determinar a estrutura final e conseqüentemente algumas características físico-químicas como força da estrutura produzida e baixa solubilidade. Quanto menos íons COO<sup>-</sup> livres na estrutura do hidrogel, menor é a solubilidade (COSTA, M. J. et al., 2018).

Segundo Mørch (MØRCH, Y. A., 2012), a capacidade de interação entre um determinado cátion com o alginato depende da quantidade de cada bloco presente em sua composição. Em alginatos constituídos de blocos M não ocorre



a formação de hidrogéis na presença de cátions de bário, manganês (II) e cálcio. Além disso, a estabilidade de cada hidrogel também depende particularmente do alginato e da solução de gelificação.

**Figura 6** - Estrutura "caixa de ovos" após a interação entre blocos G do alginato de sódio e cátions  $\text{Ca}^{2+}$ .

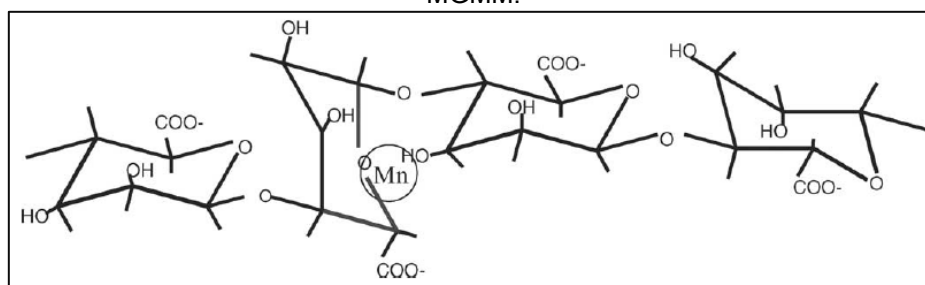


Fonte: COSTA, M. J. et al., 2018.

Semelhante ao cálcio, os íons manganês (II) possuem afinidade com blocos homopoliméricos G e blocos heteropoliméricos GM (EMMERICHS, N. et al., 2004), e baixíssima, ou quase nenhuma, interação entre íons  $\text{Mn}^{2+}$  com blocos homopoliméricos M do alginato (MØRCH, Y. A., 2012).

Os íons manganês que interagem nos blocos heteropoliméricos do alginato resultam em géis transparentes e rígidos, enquanto os que interagem nos blocos homopoliméricos G são brancos e leitosos, e em alginatos compostos por blocos M são turvos (MØRCH, Y. A., 2012).

**Figura 7** - Interação do íon manganês (II) em uma sequência heteropolimérica de alginato - MGMM.



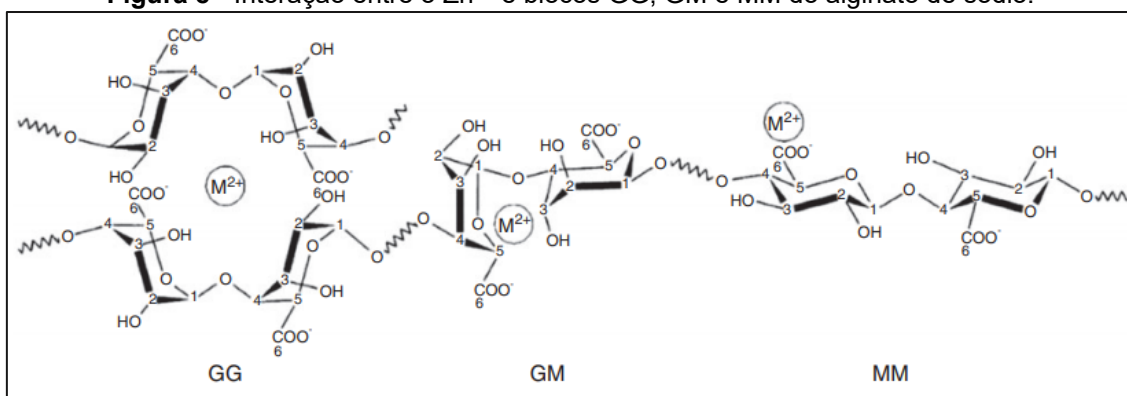
Fonte: EMMERICHS, N. et al., 2004.

A gelificação através de íons de zinco produzem hidrogéis mais resistentes a hidratação (THOMAS, D.; LATHA, M. S.; THOMAS, K., 2018).

Diferentemente do cálcio e manganês (II), os cátions de zinco interagem com os blocos G e M e MG/GM do alginato de sódio, podendo resultar em uma reticulação enorme das cadeias poliméricas (ISKANDAR, I. et al., 2019).

A intensidade das interações entre cada cátion e o alginato está relacionado com o raio iônico. Quando um átomo perde elétrons, ocorre uma força de atração entre os prótons e os elétrons em seus orbitais, ocorrendo assim a diminuição do raio atômico. O raio atômico para o cálcio, zinco e manganês é de 1,97 Å, 1,33 Å e 1,79 Å, respectivamente. Quanto menor o raio, mais facilidade o íon tem de se ligar aos grupos hidroxilas do alginato de sódio.

**Figura 8** - Interação entre o  $Zn^{2+}$  e blocos GG, GM e MM do alginato de sódio.



Fonte: Iskandar, 2019.

Além de ser agentes reticulantes, são nutrientes essenciais para as plantas e por isso foram selecionados para a reticulação do alginato de sódio.

## 4. MATERIAIS E MÉTODO

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados nesse projeto foram: uréia P.A. (Neon Comercial Ltda.) com teor de 99,14%, álcool polivinílico P.S. (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), alginato de sódio com teor de 90,00% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), nitrato de zinco hexahidratado P.A. ACS com teor mínimo de 96,00% (Reatec), sulfato de manganês P.A. ACS com teor mínimo de pureza 98,00% (Reatec), cloreto de cálcio dihidratado P.A. ACS com

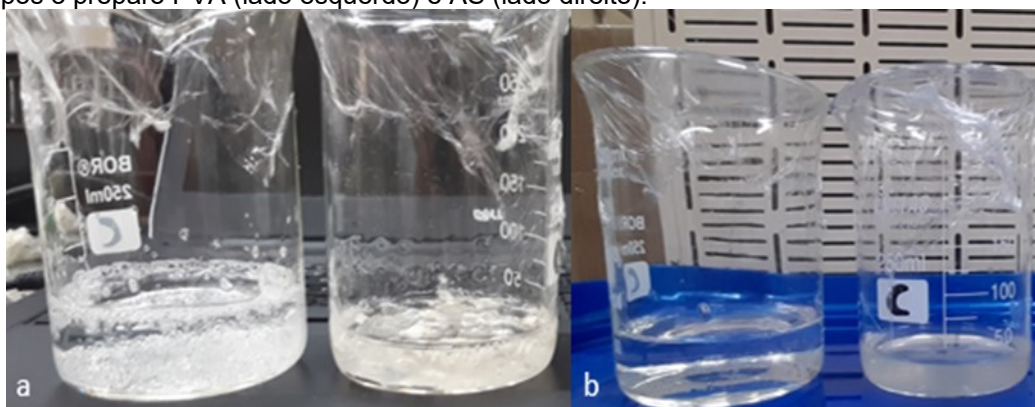
teor de 99,50% (Reatec e (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) com teor de 99,00%, sulfato de manganês (II) P.A. (Reatec), com teor de 98,00%, cloreto de manganês (II) tetrahidratado P.A. ACS, com teor de 90,00% da marca (Reatec) e zeólita cubana fornecida pela indústria Celta Brasil.

## 4.2 METODOLOGIA

### 4.2.1 Obtenção De Microesferas Nitrogenadas Sem Zeólita.

A metodologia para preparo das microesferas foi adaptada de PERETIATKO, 2018 (PERETIATKO, C. D. S. et al., 2018). Primeiramente, foram pesados 3,0000 g de PVA (3%  $m_{\text{polímero}}/m_{\text{água}}$ ) e 1,0000 g de AS (1%  $m_{\text{polímero}}/m_{\text{água}}$ ) e adicionado 50 mL e 30 mL de água destilada em béqueres de vidro de 250 mL, respectivamente. As soluções foram deixadas em repouso por 24 horas. Nesse processo de repouso, ocorre a hidratação dos polímeros para posteriormente homogeneizar de forma mais rápida, como mostra a Figura 9.

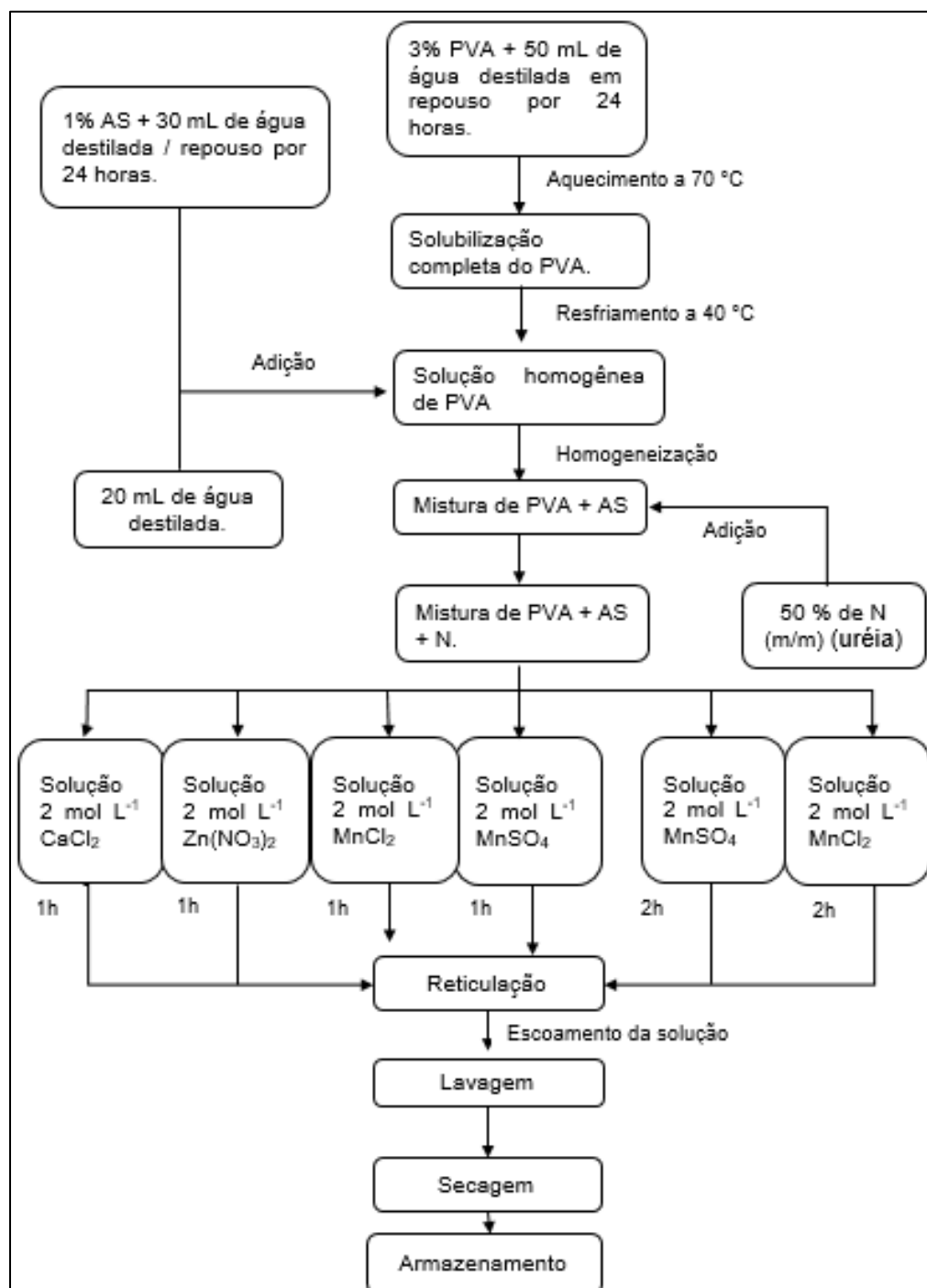
**Figura 9:**Foto (a) do preparo da solução de PVA (lado esquerdo) e AS (lado direito) e (b) 24 horas após o preparo PVA (lado esquerdo) e AS (lado direito).



**Fonte 1:** Autoria própria.

O procedimento de obtenção das amostras sem zeólita está demonstrado no fluxograma da Figura 10

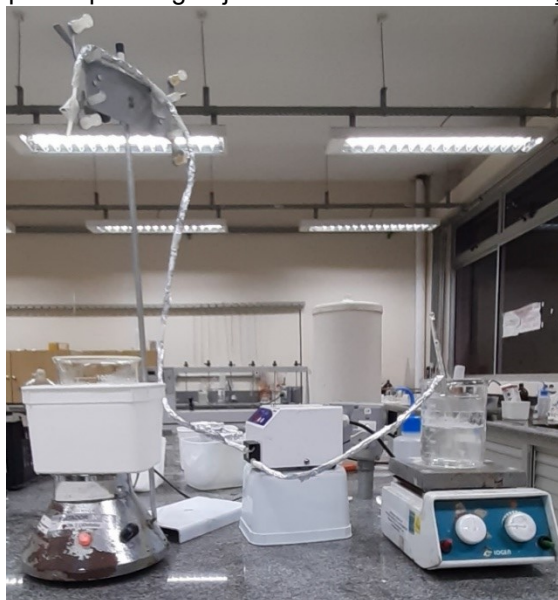
**Figura 10** - Fluxograma do processo de obtenção de esferas de PVA, AS e U.



Após o período em repouso, o PVA foi aquecido em banho maria até 55°C, para homogeneizar a solução e na sequência foi adicionado o AS e 20 mL de água destilada. A mistura foi resfriada até 40°C, para adição de 50% de nitrogênio ( $m_{\text{nitrogênio}}/m_{\text{polímeros}}$ ) proveniente da ureia. Em sucessão foi repousado para eliminação de bolhas de ar e em seguida foi realizado o gotejamento,

utilizando uma bomba peristáltica, marca Tecnal e modelo TE-BP-01-MINI. Foram utilizadas mangueiras de silicone com 3 mm de diâmetro na extremidade de entrada da mistura e 2,5mm de diâmetro externo na extremidade da saída, revestidas com papel alumínio, como mostra a Figura 11 a seguir.

**Figura 11** Esquema para o gotejamento da mistura em solução reticulante.



**Fonte 2:** Autoria própria.

Os íons utilizados para a reticulação do alginato de sódio foram:  $Mn^{2+}$  (solução cloreto de manganês e o sulfato de manganês),  $Zn^{2+}$  (solução de nitrato de zinco) e  $Ca^{2+}$  (solução de cloreto de cálcio) e a solução de cada um foi preparada na concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Um estudo realizado pelo grupo de pesquisa, mostrou resultados excelentes usando soluções de cloreto de cálcio e nitrato de zinco (PERETIATKO, C. D. S. et al., 2018). Portanto, neste trabalho utilizou-se os mesmos reagentes de cálcio e zinco e variou-se os reagentes de manganês.

Após o término de cada gotejamento, todas as microesferas permaneceram na solução de reticulação por um período de 1 hora, sob agitação constante. Para as amostras reticuladas com sulfato de manganês (II) e cloreto de manganês (II) foi testado com um tempo de reticulação de duas horas.

Em sequência as microesferas foram separadas da solução em uma peneira e lavadas com 100 mL de água destilada, separada em cinco aplicações de 20 mL cada, para retirar o excesso de solução. Para finalizar, as microesferas foram colocadas em suportes de silicone e levadas a estufas sob uma

temperatura de 42 °C, para evitar perdas de nitrogênio nessa etapa. Após secas, foram armazenadas em embalagens seladas e em ambiente livre de umidade.

#### 4.2.2 Obtenção De Microesferas Com Fertilizantes Incorporados Em Zeólita.

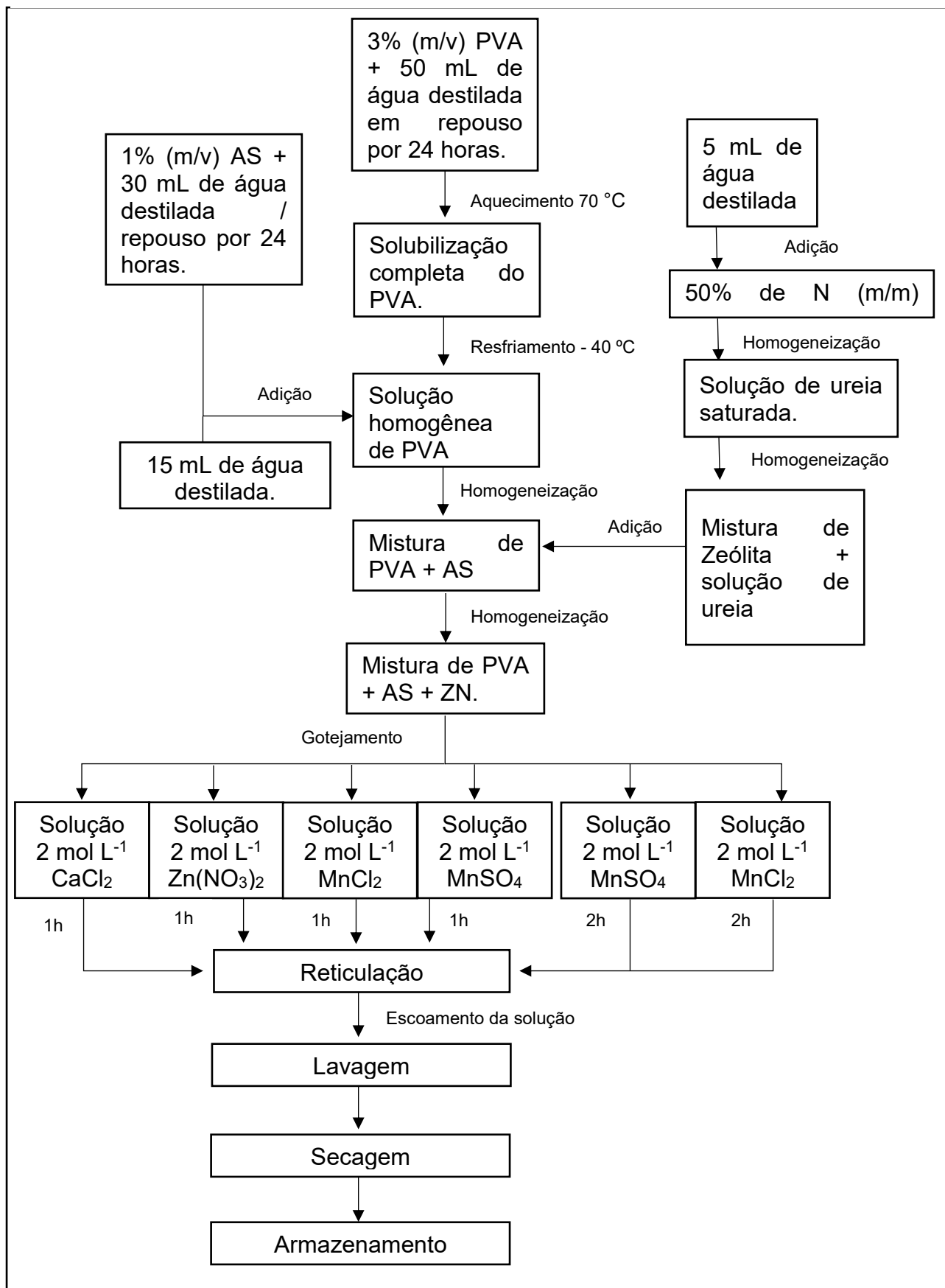
O preparo dos grânulos de PVA + AS + ZN foi semelhante a metodologia descrita anteriormente. O PVA e o AS foram submetidos as mesmas condições de preparo, repouso e temperatura até o ponto de mistura de ambos. Posteriormente foi adicionado 15 mL de água destilada e completado a homogeneização.

Para a incorporação da ureia em zeólita, primeiramente foi pesado 50% de N ( $m_{\text{nitrogênio}}/m_{\text{polímeros}}$ ), sendo este proveniente da ureia. Posteriormente, foi macerada cuidadosamente em um béquer, com capacidade volumétrica de 10 mL, com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, foi adicionado 5 mL de água destilada na ureia, com uma pipeta graduada. A solução foi completamente solubilizada e então foi adicionado 100 % de zeólita ( $m_{\text{zeólita}}/m_{\text{ureia}}$ ), em relação a massa de ureia, sobre a mesma. A mistura ficou em repouso por 24 horas.

A mistura de Z + N (ZN) foi adicionada a mistura de PVA e AS, homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. Após a completa homogeneização, foi eliminado as bolhas de ar e então iniciado ao processo de gotejamento, reticulação, lavagem, secagem e armazenamento.

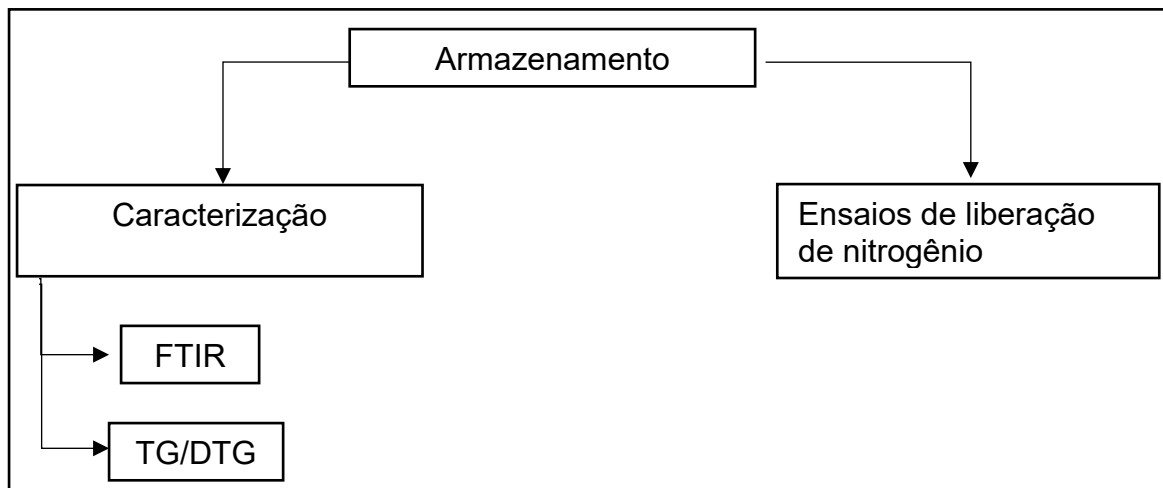
O fluxograma da Figura 13 descreve o passo a passo para a realização deste procedimento.

Figura 12 – Fluxograma do processo de obtenção de esferas de PVA, AS E ZN.



Após a obtenção, as amostras foram caracterizadas com FTIR, TG/DTG, ensaios de liberação de nitrogênio e características físicas. As amostras foram identificadas de acordo com a tabela 1.

**Figura 13:** Fluxograma de análises realizadas



**Tabela 1:** Nomenclaturas e descrição das amostras.

Identificação	Descrição da amostra
PVAASCa	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons cálcio.
ZPVAASCa	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons cálcio.
PVAASZn	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons zinco
ZPVAASZn	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons zinco.
PVAASMnSO <sub>4</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês
ZPVAASMnSO <sub>4</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês



PVAASMnCl <sub>2</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês
ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês
PVAASMnSO <sub>4</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês, reticulados por 2 horas.
ZPVAASMnSO <sub>4</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente sulfato de manganês, reticulados por 2 horas.
PVAASMnCl <sub>2</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês, reticulados por 2 horas.
ZPVAASMnCl <sub>2</sub> 2R	Poli (vinil álcool) + alginato de sódio + ureia + zeólita reticulado com íons manganês (II), com o reagente cloreto de manganês, reticulados por 2 horas.

### 4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho tem como objetivo fornecer informações sobre novas interações químicas formadas após o processo de reticulação.

A espectroscopia no infravermelho é uma das espectroscopias de absorção e compreende a região de 14290 cm<sup>-1</sup> até 200 cm<sup>-1</sup>, do espectro eletromagnético. A região do infravermelho ainda pode ser dividida em três regiões: infravermelho próximo (14290 cm<sup>-1</sup> até 4000 cm<sup>-1</sup>), infravermelho médio (4000 cm<sup>-1</sup> até 400 cm<sup>-1</sup>) e infravermelho distante (700 cm<sup>-1</sup> até 200 cm<sup>-1</sup>) (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., 2007).

O espectrofotômetro com transformada de Fourier apresenta alta sensibilidade e, portanto, é mais empregado para realizar as análises. A radiação do infravermelho é separada em dois feixes: uma permanece fixo e outro se mobiliza, para obter o interferograma em função do tempo. Assim que obtido, ele é convertido para uma forma mais familiar de um interferograma, em função de frequências (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., 2007; PAVIA, D. L. et al 2010).

A partir do espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, pode-se obter ótimos resultados combinando várias varreduras com pouca quantidade de amostra (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., 2007). Somente moléculas que apresentam um momento de dipolo, em algum momento, são capazes de absorver radiação no infravermelho. Portanto moléculas simétricas, como  $H_2$  e  $Cl_2$ , não apresentam momento dipolo e conseqüentemente não absorvem essa radiação (PAVIA, D. L. et al., 2010).

A intensidade das bandas pode ser expressa em transmitância (T) ou absorbância (A). Transmitância é mais utilizada nessa espectrofotometria e define como razão da energia transmitida e energia incidida sob uma amostra (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J., 2007).

O acessório de reflexão total atenuada (ATR), opera medindo alterações de um feixe de radiação que reflete internamente quando o feixe entra em contato com a amostra. É ideal para amostras com espessura grossa, devido a geração de bandas intensas nos espectros, quando utilizado a transmitância. Essa técnica é insensível à espessura das amostras.

A Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco. Foi utilizado um instrumento da Perkin Elmer, modelo Frontier. Para as amostras em pó (zeólita, álcool polivinílico e alginato de sódio) foram realizadas 32 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na região do infravermelho médio. As amostras em pó foram previamente preparadas em pastilhas com KBr, na proporção de 1:99. O método ATR foi utilizado para realizar as leituras das microesferas. Nesse método foram realizadas 64 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , na mesma região supracitada

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) tem como objetivo analisar as etapas de degradação do fertilizante e identificar seus produtos. É uma técnica termoanalítica que acompanha a perda ou ganho de massa, em um intervalo de tempo, sob um programa controlado de temperatura (DENARI, 2012). Por meio dessa técnica é possível caracterizar o perfil de degradação de muitos materiais (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D., 2009).

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada da curva TGA e é calculado já pelo equipamento que gera picos onde houve variação de massa em relação a temperatura (TGA). A DTG auxilia na definição das temperaturas iniciais, temperaturas finais e temperatura máxima de cada evento de decomposição, como também a porcentagem da massa perdida em cada evento (MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D., 2009).

A Análise Térmica foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco, pela Central de Análises. Foi utilizado um analisador térmico TA Instruments Q600, sob as seguintes condições de análise: ar sintético com velocidade de 50 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura de 30 °C a 1000 °C para todas as amostras.

#### 4.3.3 Determinação de Nitrogênio e Cinética de Liberação de nitrogênio.

O teste de liberação foi realizado no laboratório de pesquisa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco. A metodologia utilizada foi adaptada de MOHAMMADI-KHOO, 2015. Adicionou-se aproximadamente 1 grama de amostra seca em 100 mL de água destilada, em béquer de vidro de 250 mL. Posteriormente foi levado ao banho-maria sob temperatura de 30 °C (MOHAMMADI-KHOO, S. et al., 2015). As amostras foram coletadas no tempo (em minutos): 0, 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360. Posteriormente foram espalhadas em suporte de silicone e submetidas a secagem em estufa, sob temperatura de 42 °C e foram encaminhadas para determinação de nitrogênio, através da técnica de Kjeldahl.

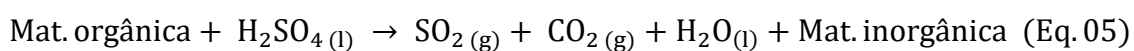
#### 4.3.3.1 Determinação de nitrogênio

Para a quantificação de nitrogênio foi realizado a técnica micro-Kjeldahl, adaptada de Tedesco 1995 (TEDESCO, M.J. et al, 1995). Foi utilizado um bloco digestor modelo 040/25, com controlador de temperatura do modelo TE-007MP e um destilador de nitrogênio modelo TE-0363, todos da marca Tecnal. Esta análise foi realizada no laboratório de qualidade agroindustrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco e tem como finalidade quantificar o nitrogênio presente na amostra. Essa técnica consiste em duas etapas, que são especificadas nos itens 4.3.3.1.1 e 4.3.3.1.2.

##### 4.3.3.1.1 Digestão da amostra

O processo de digestão da amostra é necessário por viabilizar a quebra de ligações e obtendo, desta maneira, matéria inorgânica. Primeiramente foi adicionado em um tubo de digestão, aproximadamente 0,2 g de amostra e 0,7 g de mistura catalítica. Em seguida foi adicionado 2 mL de ácido sulfúrico P.A. e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos tubos e levados ao bloco digestor. A temperatura foi aumentada gradativamente até 375 °C onde permaneceu até a coloração se tornar com coloração azul-esverdeada.

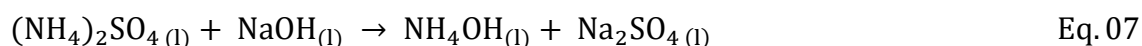
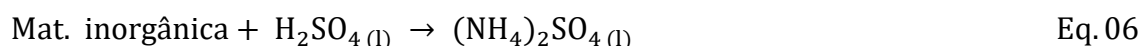
Após esse período de tempo, as amostras foram retiradas e resfriadas até temperatura ambiente. A equação 5 demonstra a reação que ocorrerá nesse processo.



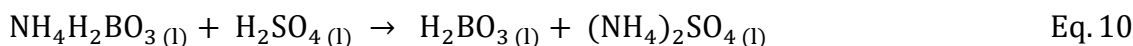
##### 4.3.3.1.2 Destilação da amostra e quantificação de nitrogênio

Na etapa anterior, o ácido sulfúrico tem como objetivo transformar todas as formas de nitrogênio na amostra em nitrogênio na forma amoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), formando assim o sulfato de amônio. Nessa etapa, o tubo foi adaptado ao

destilador, onde ocorreu a destilação em meio fortemente básico (10 mL de NaOH 40%) na qual liberou hidróxido de amônio e em sequência amônia. Quando a amônia entra em contato com o ácido bórico com indicador, surge uma diferença de coloração, que indica a formação do borato de amônio. Foi coletado aproximadamente 50 mL para realizar a titulação. A Equação 06, Equação 07, Equação 08 e Equação 09 descrevem as reações que ocorreram nessa etapa.



O borato de amônio coletado foi titulado com ácido sulfúrico 0,05 mol L<sup>-1</sup>, gerando o sulfato de amônio, como mostra a equação.



Após foi realizado a titulação, foi realizado o cálculo para determinação de nitrogênio total, usando a equação 11

$$NT = \frac{(Va - Vb) \times 0,14 \times 6,25}{m} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

- NT: Nitrogênio total na amostra (%).
- Va: Volume da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação da amostra (mL).
- Vb: Volume da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação do branco (mL).
- m: Massa da amostra (g).

#### 4.3.3.2 Determinação de nitrogênio

Foram estudados os modelos cinéticos para primeira e segunda ordem, além da ordem zero. E posteriormente calculado o tempo de meia vida.

O modelo cinético de ordem zero aplica-se a materiais que liberam os compostos lentamente. A liberação do composto, nesse modelo, ocorre devido

ao relaxamento da matriz (ATKINS, P. W; PAULA, Júlio de., 2008). A equação é dada pela Equação 12.

$$Q = k \cdot t + b \quad \text{Equação 12}$$

É uma equação linear, onde:

- Q Concentração do composto em um determinado tempo.
- k é a constante cinética.
- t é o tempo.

O tempo de meia vida para uma reação de ordem zero é dada pela Equação 13.

$$(t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2 \cdot k} \quad \text{Equação 13}$$

O modelo cinético de primeira ordem é uma equação exponencial dada por:

$$[Q] = [Q]_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Equação 14}$$

Para o tratamento dos dados, a Equação 14 foi linearizada, aplicando a função logaritmo natural.

$$\ln[Q] = \ln[Q]_0 + kt \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

- Q é a fração do composto liberado em um determinado tempo.
- $Q_0$  é a concentração inicial do composto.
- k é a constante cinética.
- t é o tempo.

O tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ), para uma reação de primeira ordem é dada por:

$$(t_{1/2}) = - \frac{\ln(1/2)}{k} \quad \text{Equação 16}$$

A equação de segunda ordem, linearizada, é dada pela Equação 17.

$$\frac{1}{[Q]} = \frac{1}{[Q]_0} + kt \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

- Q é a fração do composto liberado em um determinado tempo.
- Q<sub>0</sub> é a concentração inicial do composto.
- k é a constante cinética.
- t é o tempo.

O tempo de meia vida para uma reação de segunda ordem depende da concentração inicial, e é dada pela Equação 18.

$$(t_{1/2}) = \frac{1}{k[A]_0} \quad \text{Equação 18}$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 OBTENÇÃO DOS FERTILIZANTES

Quanto as características físicas (Figura 14), os fertilizantes, sem zeólita em sua composição, obtidos a partir da reticulação com íons Ca<sup>2+</sup> e íons Zn<sup>2+</sup> se apresentam com coloração branca. Os fertilizantes contendo zeólita e reticulados com íons Ca<sup>2+</sup> e íons Zn<sup>2+</sup> apresentam coloração verde-musgo.

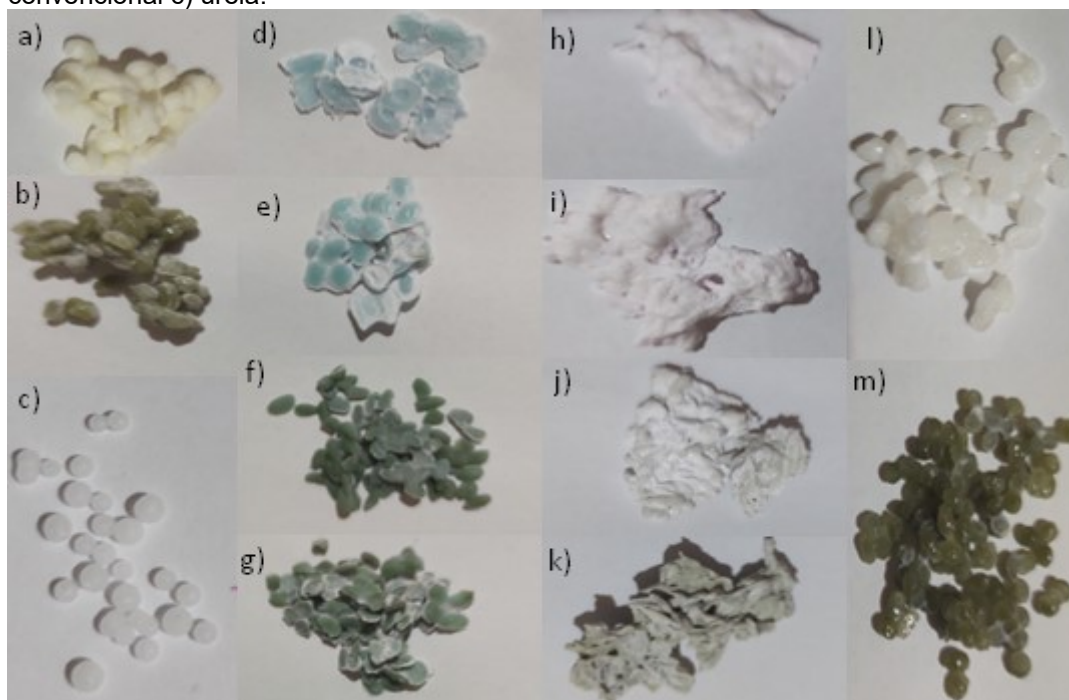
Os fertilizantes reticulados com íons Mn<sup>2+</sup> e sem zeólita, se apresentam diferentes, para as duas fontes de íons. Quando usado solução de sulfato de manganês (II), a coloração que pode se observar é branco levemente rosa. Quando reticulado com a solução de cloreto de manganês (II), o fertilizante obtido resultou em coloração azul claro. Os fertilizantes com zeólita e reticulados com íons de manganês, apresentaram coloração esverdeada, diferindo somente na intensidade da cor.

Além da coloração, os fertilizantes diferem entre si quanto ao formato, como pode se observar na Figura 14. As amostras PVAASZn, PVAASCa, ZPVAASZn e ZPVAASCa se apresentam em formato oval. As amostras ZPVAASMnCl<sub>2</sub> e ZPVAASMnCl<sub>2</sub>2R, que diferem de uma para duas horas de reticulação, se apresentam em formato oval, levemente alongado. Para as

amostras PVAASMnCl<sub>2</sub> e PVAASMnCl<sub>2</sub>, pode se observar um formato achatado. Para as amostras PVAASMnSO<sub>4</sub>, PVAASMnSO<sub>4</sub>2R, ZPVAASMnSO<sub>4</sub>, ZPVAASMnSO<sub>4</sub>2R pode se observar que não formou esferas.



**Figura 14:** Imagem das amostras obtidas: a) PVAASZn, b) ZPVAASZn, d) PVAASMnCl<sub>2</sub>, e) PVAASMnCl<sub>2</sub>2R, f) ZPVAASMnCl<sub>2</sub>, g) ZPVAASMnCl<sub>2</sub>2R, h) PVAASMnSO<sub>4</sub>, i) PVAASMnSO<sub>4</sub>2R, j) ZPVAASMnSO<sub>4</sub>, k) ZPVAASMnSO<sub>4</sub>2R, l) PVAASCa, m) ZPVAASCa, e o fertilizante convencional c) ureia.



**Fonte 3:** Autoria Própria.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.

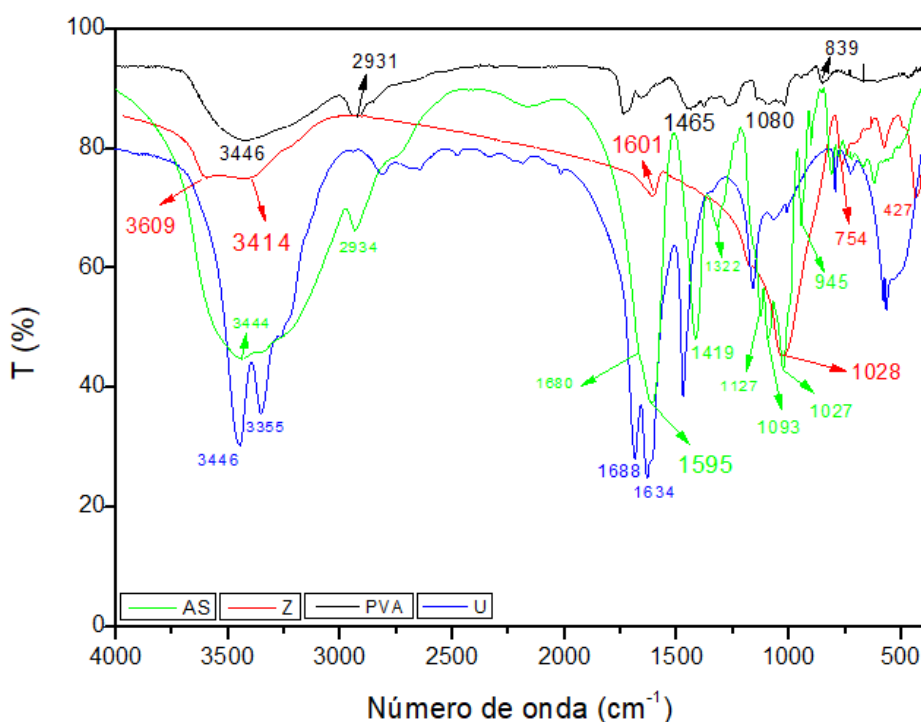
A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental eficaz e apropriado para estudar os grupos funcionais da matéria prima utilizada e das amostras obtidas. A Figura 15 apresenta os espectros no infravermelho com transformada de Fourier para a ureia, zeolita, alginato de sódio e poli(vinil) álcool.

No espectro da ureia, pode se observar vibrações intensas em  $3446\text{ cm}^{-1}$ ,  $3355\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao alongamento simétrico e assimétrico, respectivamente, da amina primária (SOUZA, I. M. S. et al., 2018). Outras vibrações intensas são observadas na região de menor energia, em  $1688\text{ cm}^{-1}$ ,  $1634\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a deformação axial da dupla ligação entre o carbono e oxigênio. (SOUZA, I. M. S. et al., 2018).

No espectro do PVA Figura 15, pode se observar vibrações de baixa intensidade em  $3446\text{ cm}^{-1}$  característica do alongamento do grupo OH. Em  $2931\text{ cm}^{-1}$ , uma vibração características do alongamento do grupo -CH e em  $1465\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> vibração de absorção da vibração entre o grupo -CH. Em 1080 cm<sup>-1</sup> e 839 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, são vibrações características do alongamento -CO e C-C (GHAZALI, N. N.; MAZUKI, N. F.; SAMSUDIN, A. S., 2018).

**Figura 15:** Espectro no infravermelho com Transformada de Fourier para a ureia (U), álcool polivinílico (PVA), alginato de sódio (AS) e zeólita (Z).



No espectro da zeólita, Figura 15, pode se observar duas vibrações na região de maior energia, em 3609 cm<sup>-1</sup> e 3414 cm<sup>-1</sup>. Essas vibrações, de baixa intensidade, são características do alongamento da ligação de hidrogênio (-OH), de moléculas de água presente entre os octaédricos e tetraédricos da zeólita. A vibração de absorção em aproximadamente 1601 cm<sup>-1</sup> é característica da presença de água ligada a cátions como Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> (ISAWI, H., 2021).

Uma vibração pode ser observada aproximadamente em 1028 cm<sup>-1</sup>, com intensidade maior, que corresponde ao alongamento assimétrico de O – X, dos tetraedros. (X= Si ou Al) (MA, Y. et al., 2021; SYDORCHUK, V. et al., 2021).

Segundo Sydorchuk (2021), uma zeólita clinoptilolita idealizada apresenta uma vibração em 1059 cm<sup>-1</sup>. Uma clinoptilolita idealizada é constituída por 6 átomos de Al por unidade de fórmula. Essa banda pode se deslocar em relação a região de maior energia quando a zeólita apresenta um número menor de

átomos de Al, nos tetraedros da estrutura. Quando a zeólita apresenta um número maior de átomos de Alumínio, a banda se desloca no sentido da região de menor energia (SYDORCHUK, V. et al., 2021).

Na região de menor intensidade, entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  pode se observar duas vibrações de baixa intensidade, sendo em  $427\text{ cm}^{-1}$  vibração característica de deformação angular das ligações X-O (SYDORCHUK, V. et al., 2021). Em  $754\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de vibração de estiramento entre as ligações O – X – O (SYDORCHUK, V. et al., 2021).

Para o alginato de sódio, Figura 15, pode se observar vibrações de maior intensidade em  $3444\text{ cm}^{-1}$ ,  $2934\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1419\text{ cm}^{-1}$ ,  $1127\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  e  $1027\text{ cm}^{-1}$ . As vibrações em  $3444\text{ cm}^{-1}$  correspondem as bandas de alongamento dos grupos hidroxila (OH) (XIAO, Q.; GU, X.; TAN, S., 2014). A vibração em  $2934\text{ cm}^{-1}$  corresponde as bandas de alongamento C-H (ISAWI, H., 2021).

Em  $1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1419\text{ cm}^{-1}$  as vibrações de absorção são atribuídas a de flexão O – H, alongamento assimétrico do C=O, do grupo carboxila ( $\text{COO}^-$ ) e vibrações de alongamento simétrico da ligação C = O, do  $\text{COO}^-$  respectivamente (XIAO, Q.; GU, X.; TAN, S., 2014).

As vibrações em  $1127\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  e  $1027\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento da ligação entre carbono e grupo hidroxila, alongamento de C – O – C e flexão de O - H, de modo respectivo. ((XIAO, Q.; GU, X.; TAN, S., 2014; GHAZALI, N. N.; MAZUKI, N. F.; SAMSUDIN, A. S., 2018).

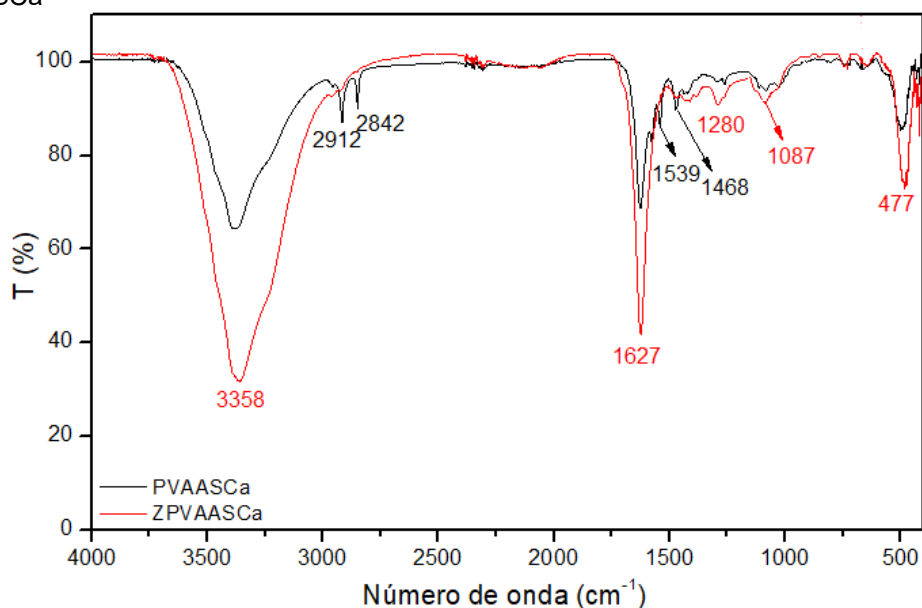
Nos espectros de infravermelho para as amostras, nas Figuras 16, 17, 18 e 19, pode se observar intensidade e interações diferentes, quando modificado o íon reticulante ou ainda modificado o reagente com manganês utilizado.

No espectro de PVAASCa, ZPVAASCa, PVAASMnSO<sub>4</sub>, ZPVAASMnSO<sub>4</sub> e PVAASMnCl<sub>2</sub>, pode-se observar um deslocamento da vibração correspondente ao alongamento entre O-H, do grupo hidroxila, ao comparar com os espectros de AS e PVA. Esse deslocamento, para um número de onda menor, ocorre devido a interação entre o PVA e o AS (ISAWI, H., 2021). Para ZPVAASMnCl<sub>2</sub>, PVAASZn e ZPVAASZn pode se observar bandas características da ureia.

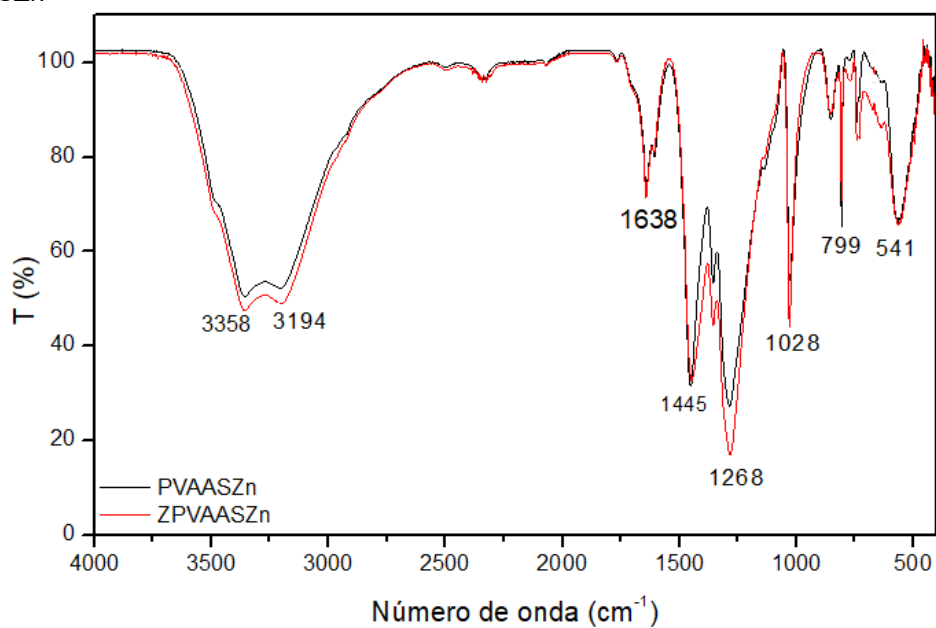
No espectro de PVAASCa e ZPVAASCa essa vibração pode ser observada em, aproximadamente,  $3358\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dessa vibração é maior para ZPVAASCa, e pode ser atribuída à presença da zeólita, devido a sua natureza hidrofílica e, portanto, capaz de adsorver moléculas de água por meio das interações de hidrogênio (ISAWI, H., 2021). Para PVAASMnSO<sub>4</sub> e ZPVAASMnSO<sub>4</sub> essa vibração se apresenta com baixa intensidade em  $3364\text{ cm}^{-1}$ . Para PVAASMnCl<sub>2</sub> pode se observar essa vibração intensa em  $3335\text{ cm}^{-1}$ .

Para PVAASZn e ZPVAASZn pode se observar uma vibração entre  $2250\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Segundo LEI et al, (2009), as vibrações próximas dessa região podem ser atribuídas aos grupos  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , da interação entre o PVA e a ureia (LEI, C.; WANG, Q.; LI, L., 2009)

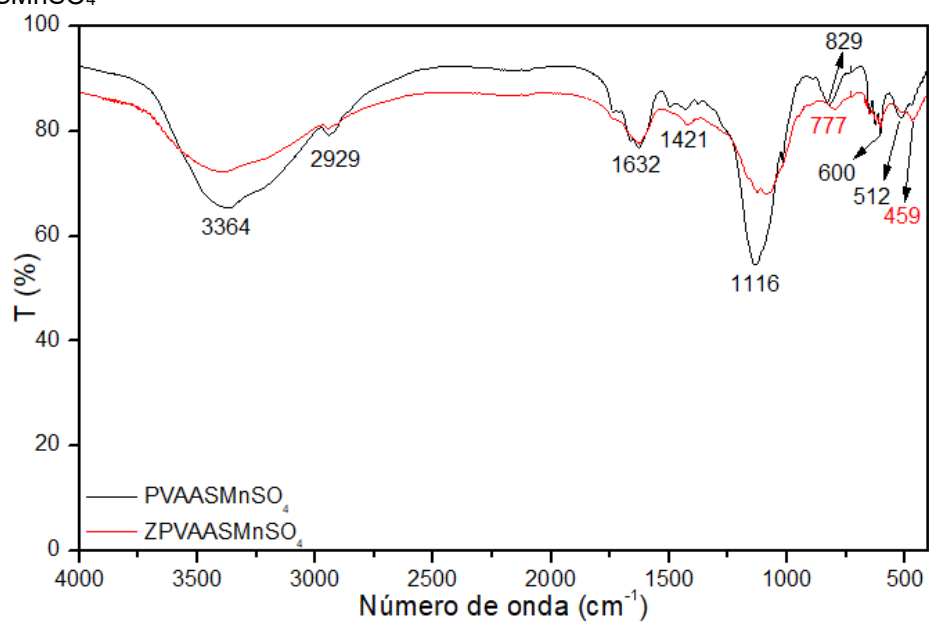
**Figura 16:** Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASCa e ZPVAASCa



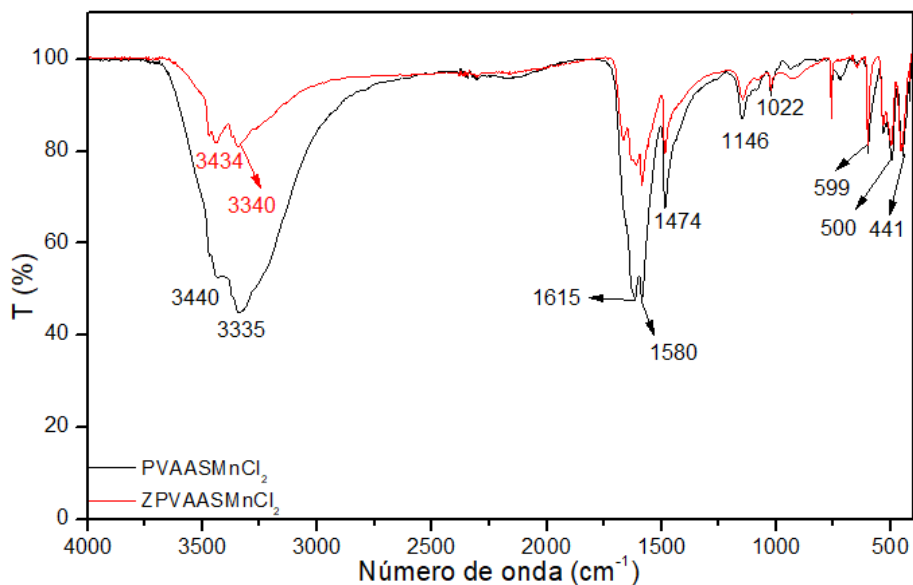
**Figura 17:** Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASZn e ZPVAASZn



**Figura 18:** Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASMnSO<sub>4</sub> e ZPVAASMnSO<sub>4</sub>



**Figura 19:** Espectros do Infravermelho com Transformada de Fourier para PVAASMnCl<sub>2</sub> e ZPVAASMnCl<sub>2</sub>



As bandas de absorção da vibração de alongamento assimétrico e simétrico da ligação C=O, do AS, em 1595 cm<sup>-1</sup> e em 1419 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, sofrem deslocamento. Esse deslocamento ocorre para número de ondas maiores e pode ser atribuído a ocorrência de ligações iônicas formadas durante o processo de reticulação. Essa interação ocorre entre o íon carboxilato com os íons reticulantes (ISAWI, H., 2021)

No espectro de PVAASCa e ZPVAASCa essa banda deslocou-se para, 1627 cm<sup>-1</sup> e 1468 cm<sup>-1</sup>. Além do deslocamento do número de onda, as bandas sofrem alterações quanto a intensidade. Pode-se observar em 1468 cm<sup>-1</sup>, que a intensidade da banda reduziu, tanto para PVAASCa quanto para ZPVAASCa. Para a banda em 1627 cm<sup>-1</sup>, pode-se observar que a intensidade não se alterou para ZPVAASCa e reduziu para PVAASCa.

Para PVAASMnSO<sub>4</sub> e ZPVAASMnSO<sub>4</sub>, as bandas correspondentes a vibração de alongamento assimétrico e alongamento simétrico da ligação C=O, íons carboxilato são de baixa intensidade. Pode-se observar essas bandas, aproximadamente, em 1632 cm<sup>-1</sup> e 1421 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Essas bandas também podem ser observadas para as amostras PVAASMnCl<sub>2</sub>, ZPVAASMnCl<sub>2</sub>, PVAASZn e ZPVAASZn. Para as amostras reticuladas com cloreto de manganês, essas bandas podem ser observadas em 1615 cm<sup>-1</sup> com alta intensidade e em 1474 cm<sup>-1</sup> com menor intensidade. Pode

se observar que essas bandas são menos intensas para ZPVAASMnCl<sub>2</sub>. Para PVAASZn e ZPVAASZn essas bandas são observadas em 1638 cm<sup>-1</sup>, com baixa intensidade e em 1445 cm<sup>-1</sup>, com alta intensidade.

Na região de próxima de 1600 cm<sup>-1</sup>, pode se observar no espectro da ureia pura, uma banda de vibração característica da dupla ligação entre carbono e oxigênio. Nos espectros das amostras, essa banda pode estar sobreposta na banda de vibração da dupla ligação entre carbono e oxigênio, do carboxilato do alginato de sódio.

As demais bandas, que podem ser observadas na região de menor energia, podem ser atribuídas ao alginato de sódio reticulado e da zeólita (ISAWI, H., 2021). Segundo Isawi, as bandas que aparecem em torno da região de 1025 cm<sup>-1</sup> e 1733 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C e alongamento da dupla ligação entre carbono e oxigênio do alginato de sódio reticulado, respectivamente. Uma banda em, aproximadamente, 538 cm<sup>-1</sup> é atribuída a ligação Si-O-Si e em 457 cm<sup>-1</sup> a flexão da ligação Si-O-Si (ISAWI, H., 2021)

Para as amostras reticuladas com cátions de cálcio, pode se observar uma banda característica do alginato de sódio e uma banda característica da zeólita em 1087 cm<sup>-1</sup> e 477 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para PVAASZn e ZPVAASZn uma banda também é observada para o alginato de sódio em 1028 cm<sup>-1</sup> e outra banda para zeólita em 541 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras reticuladas com cloreto de manganês, pode se observar uma banda característica do alginato em 1022 cm<sup>-1</sup> e para a zeólita bandas em 441 cm<sup>-1</sup> e 599 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras reticuladas com sulfato de manganês, a banda característica do alginato de sódio pode ser observada em 1116 cm<sup>-1</sup> e para a zeólita em 459 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA

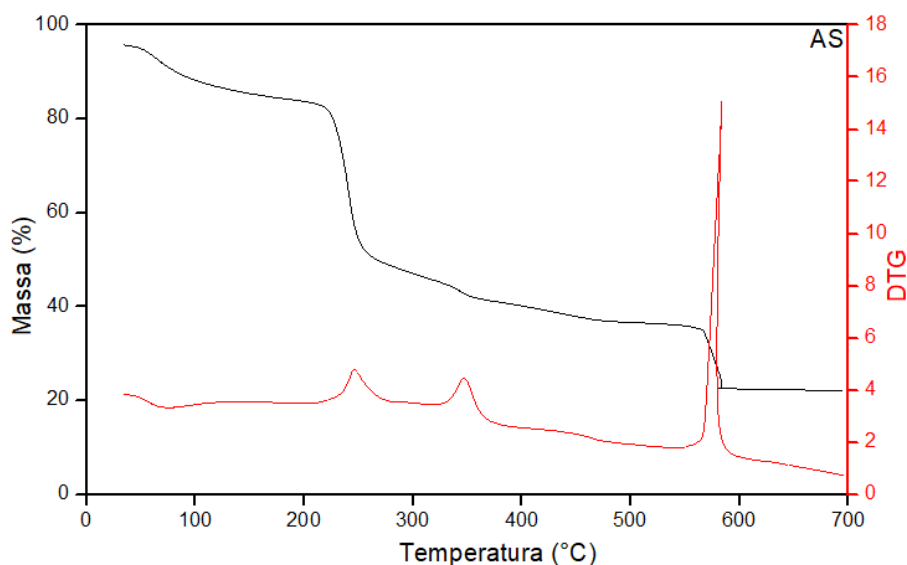
A análise térmica é uma técnica instrumental utilizada com o intuito de avaliar o comportamento térmico dos materiais antes e após o produto obtido.

Na Figura 20, pode se observar o termograma para o alginato de sódio. Quando submetido a temperaturas elevadas o alginato de sódio se decompõe.

Pode se observar quatro eventos de perda de massa, sendo o primeiro relacionado a eliminação de moléculas de água, com temperatura máxima do evento em, aproximadamente, 122 °C. Para o segundo e terceiro evento, pode se observar temperaturas máximas do evento em 245 °C e 347 °C, respectivamente, e pode ser atribuída a eliminação de grupo menores da cadeia do polissacarídeo. O quarto evento possui temperatura máxima em 583,0 °C e está relacionado a quebra da cadeia (YANG, J.; WANG, N.; CHIU, H., 2014).

Na literatura, a eliminação de grupos menores foi observada na faixa de temperatura entre 200 °C e 285 °C, e um único evento (YANG, J.; WANG, N.; CHIU, H., 2014). O segundo evento foi observado na faixa de temperatura de 535 °C e 578 °C, relacionado a quebra da cadeia principal (NARDI, S. Q. W.; TEIXEIRA, S. D.; PARABOCZ, C. R. B, 2015). Valores aproximados dos eventos também foram descritos por outros autores (LI, W. et al., 2013; KUILA, S. B.; RAY, S. K., 2014).

**Figura 20** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do alginato de sódio



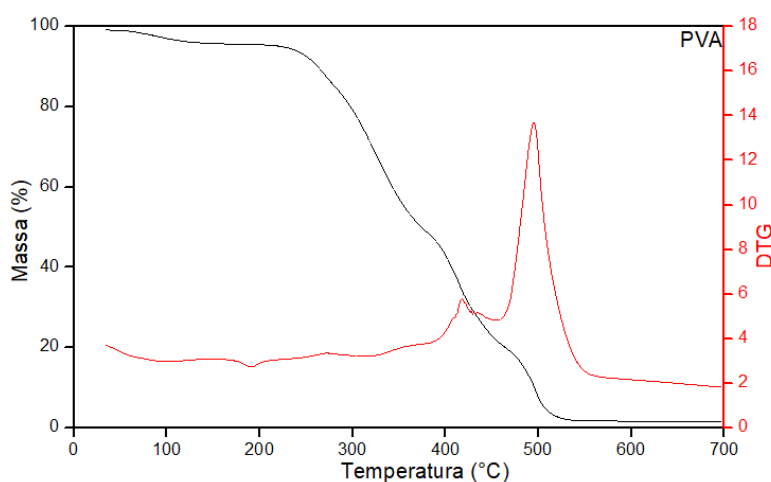
A Figura 21 apresenta o termograma do poli (vinil álcool). Pode se observar um primeiro evento de perda de massa, com temperatura máxima em 133,9, relacionado a eliminação de moléculas de água. Pode se observar o início da degradação térmica da cadeia do PVA a partir de 200 °C. Entre 200 °C e 450°C pode se observar uma sequência de eventos relacionados a eliminação



de ramificações do poli (vinil álcool). As temperaturas máximas desses eventos podem ser observadas em 269 °C, 325 °C e em 415°C.

O último evento observado no termograma, pode ser atribuído a quebra da cadeia carbônica e carbonização dos produtos. A temperatura máxima do evento pode se observar em 496 °C; Faixas de temperaturas próximos foram observados por outros autores (YANG, J.; WANG, N.; CHIU, H., 2014; LI, W. et al.,2013)

**Figura 21** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do poli (vinil álcool)



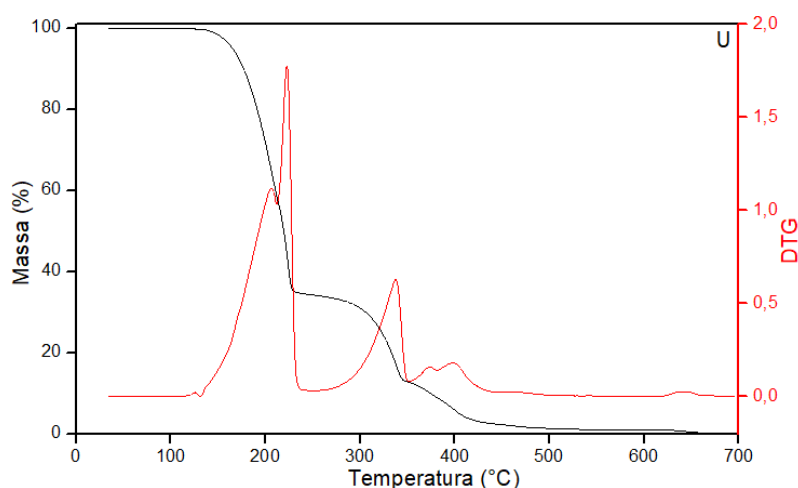
Pode se observar na Figura 22, o termograma da ureia. Antes de iniciar o processo de decomposição da ureia, ocorre o processo de fusão. No primeiro evento, que se inicia em 116,7 °C, ocorre a decomposição da ureia em amônia e ácido isociânico, com temperatura máxima do evento em 205,0 °C. No segundo evento, com temperatura máxima em 227,0 °C, o ácido isociânico reage com a ureia fundida, que ainda não se decompôs, formando o biureto e amônio (SOUZA, L. P. M. de, 2018). Esses dois eventos resultam em uma perda de massa de, aproximadamente, 70%.

O biureto e amônio, formado em consequência da reação entre o ácido isociânico e a ureia, é decomposto no terceiro evento, que se inicia em 257,0 °C. A decomposição do ácido isociânico e amônio resultam em vários compostos, dentre eles, e mais frequente, o ácido cianúrico (SOUZA, L. P. M. de, 2018).

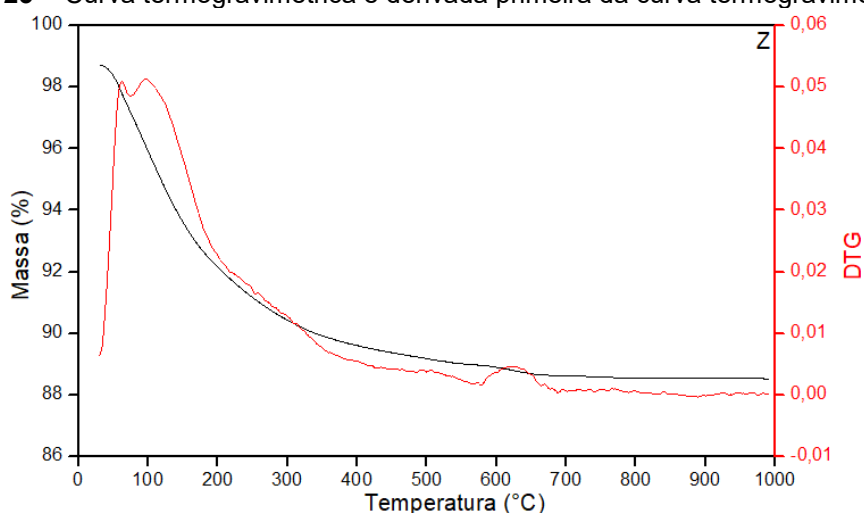
Na Figura 22, pode se observar o comportamento térmico da zeólita. A curva termogravimétrica se apresenta como um evento contínuo de perda de

massa até a temperatura de 688 °C. Pela derivada primeira da curva termogravimétrica, pode se observar três eventos de perda de massa. As temperaturas máximas dos dois primeiros eventos podem ser observadas em 62,3°C e 95,0°C. Segundo Lima, 2020 et. al., abaixo de 100 °C ocorre a desidratação da zeólita. A perda de massa seguinte pode ser atribuída a perda de água estrutural (grupos OH<sup>-</sup>) (LIMA, R. C. F. de; OLIVEIRA, D. da, S.; PERGHER, S. B. C., 2020). A presença desses grupos na zeólita é observada no espectro do infravermelho da zeólita, Figura 14.

**Figura 22** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica da ureia



**Figura 23** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica da zeólita



Uma característica importante dos nano compósitos é a maior resistência ao calor. As curvas termogravimétricas e as curvas da primeira derivada da curva

termogravimétrica das amostras podem ser observadas na Figura 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31.

Os valores dos eventos observados estão tabelados a seguir.,

**Tabela 2** - Valores tabelados das temperaturas iniciais, máximas e finais observadas a partir da curva da primeira derivada da curva termogravimétrica.

Amostra	Eventos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	% de massa final
PVA (Figura 21)	Evento 1	-	133,9	-	1,6
	Evento 2		269,0		
	Evento 3		329		
	Evento 4	-	415,9	-	
	Evento 5	-	495,4	-	
AS (Figura20)	Evento 1	79	122,4	-	22,13
	Evento 2	-	245,0	-	
	Evento 3	-	347,0	-	
	Evento 4	-	583,0	-	
Z Figura 23)	Evento 1	30,0	62,3	-	88,50
	Evento 2	-	95,0	-	
	Evento 3	580,0	621,0	688,0	
U (Figura 22)	Evento 1	116,7	205,0	-	0,00
	Evento 2	-	227,0	245,6	
	Evento 3	257,0	338,1	-	
	Evento 4	-	399,6	512,6	
PVAASCa (Figura 24)	Evento 1	34,6	62,5	-	34,97
	Evento 2	-	119,5	-	
	Evento 3	-	181,0	-	
	Evento 4	-	266,0	-	
	Evento 5	-	314,0	370,0	
	Evento 6	374,4	479,8	636,7	
	Evento 7	690,5	-	-	
ZPVAASCa (Figura 25)	Evento 1	30,0	86,7	-	35,30
	Evento 2	-	181,9	-	
	Evento 3	-	267,8	366,7	
	Evento 4	380,2	485	553	
	Evento 5	572,6	852,5	976,4	

**Tabela 3:** Continuação dos valores tabelados das temperaturas iniciais, máximas e finais observadas a partir da curva da primeira derivada da curva termogravimétrica.

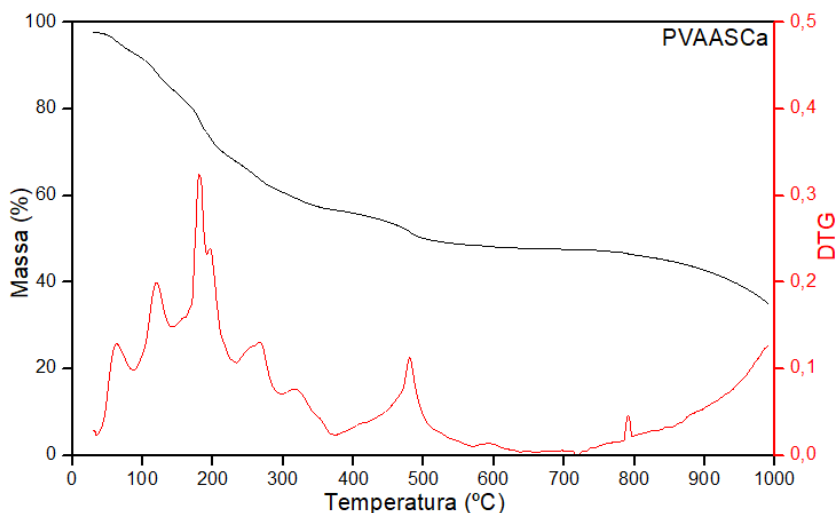
PVAAS $MnCl_2$ (Figura 26)	Evento 1	39,1	59,6	89,4	21,69
	Evento 2	-	162,0	-	
	Evento 3	-	206,7	-	
	Evento 4	294,3	318,4	378,0	
	Evento 5	391,1	493,4	672,1	
	Evento 6	679,5	910,6	-	
ZPVAAS $MnCl_2$ (Figura 27)	Evento 1	43,82	100,0	-	47,30
	Evento 2	-	156,8	-	
	Evento 3	-	174,7	-	
	Evento 4	-	248,3	354,1	
	Evento 5	379,2	569,3	-	
	Evento 6	-	634,0	793,5	
PVAAS $MnSO_4$ (Figura 28)	Evento 1	37,2	69,9	158,5	29,78
	Evento 2	193,4	287,7	-	
	Evento 3	-	314,7	-	
	Evento 4	-	490,0	605,7	
	Evento 5	657,7	871,8	923,8	
ZPVAAS $MnSO_4$ (Figura 28)	Evento 1	35,6	87,5	170,6	48,95
	Evento 2	-	280,9	374,3	
	Evento 3	397,3	476,2	524,1	
	Evento 4	675,8	852,5	877,7	

Pode se observar no termograma de PVAASCa, Figura 24, uma série de eventos contínuos de perda de massa até 372 °C. O primeiro e o segundo evento podem ser atribuídos a eliminação de moléculas de água no fertilizante. A primeira perda de massa inicia-se a partir de 35 °C, sendo a temperatura máxima do evento em 62°C. O segundo evento inicia-se em 88 °C, com temperatura máxima em 119 °C. Pode se observar no termograma de ZPVAASCa, Figura 25, que a eliminação de moléculas de água ocorre em um único evento, que se inicia em 31 °C e possui temperatura máxima em 119 °C. A perda de massa atribuída a moléculas de água para PVAASCa e ZPVAASCa.

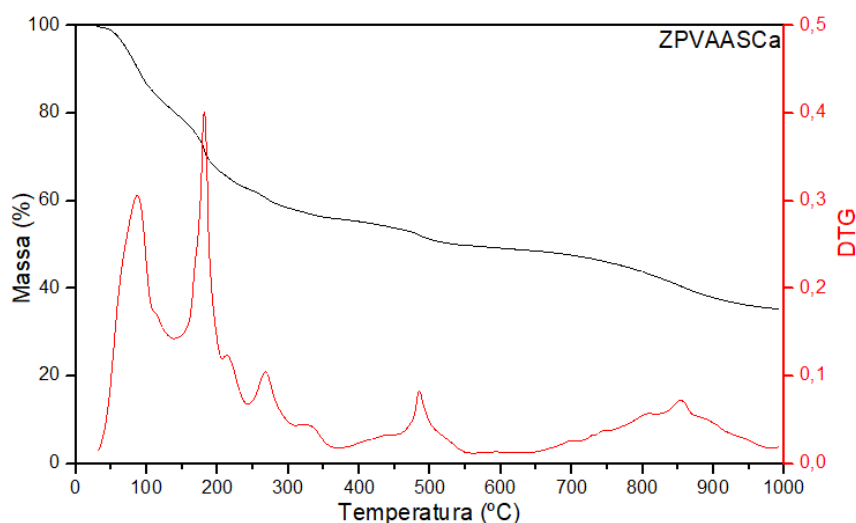
A temperatura máxima de decomposição da ureia nas amostras reticuladas com cálcio, PVAASCa e ZPVAASCa são de 180,0 °C e 180,9°C, respectivamente, aproximadamente 25 °C menor que a da ureia pura. Os eventos posteriores são característicos da desidroxilação dos polímeros e da

zeólita, que ocorrem em 4 etapas para a PVAASCa e em 3 etapas para ZPVAASCa.

**Figura 24** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASCa



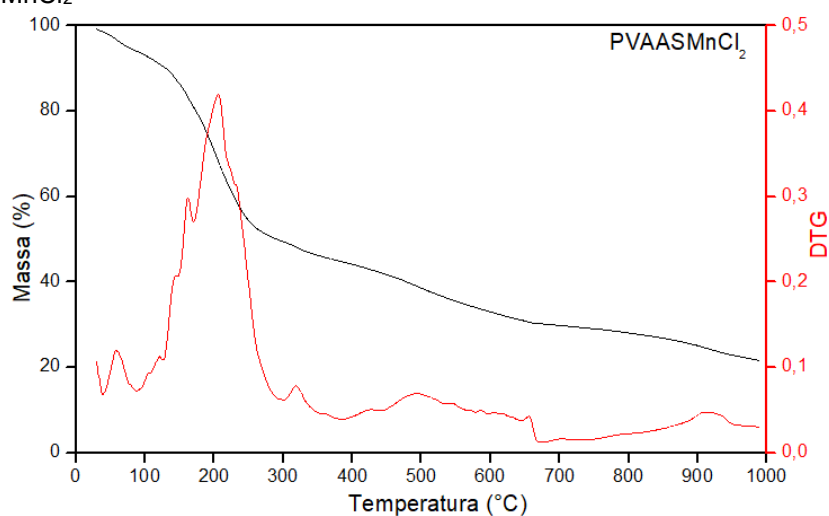
**Figura 25** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASCa



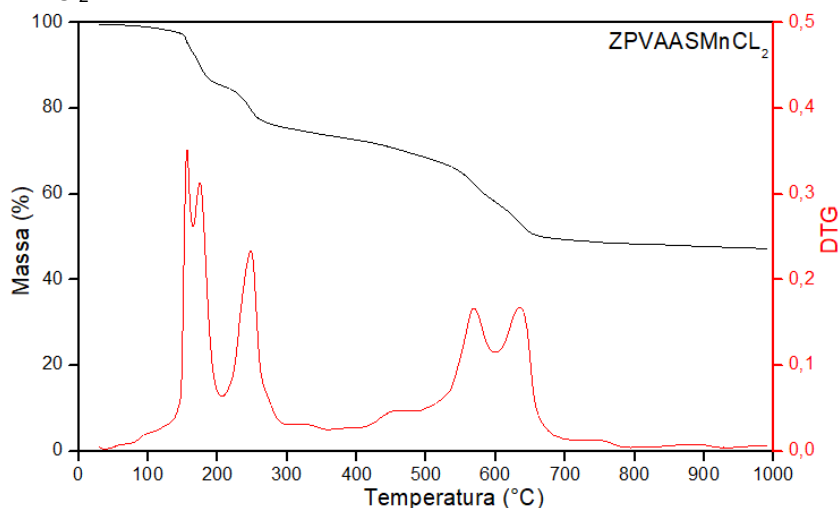
As amostras reticuladas com cloreto de manganês, PVAASMnCl<sub>2</sub> e ZPVAASMnCl<sub>2</sub>, Figura 26 e Figura 27, respectivamente, apresentam comportamento térmico diferentes. A amostra sem zeólita apresenta um evento, com temperatura máxima, característico de perda de água em 59,6 °C. A amostra PVAASMnCl<sub>2</sub> apresenta a temperatura máxima de eliminação de moléculas de água em 100,0 °C. Essa diferença de temperatura entre as amostras pode ser atribuída ao processo de secagem e a presença de zeólita.

A temperatura máxima do evento de degradação da ureia das amostras PVAASMnCl<sub>2</sub> e ZPVAASMnCl<sub>2</sub> ocorreram em 162,0 °C e 174,7 °C, aproximadamente 40,0 °C e 30,0 °C, respectivamente, menores que a da ureia pura. A degradação do polímero ocorre a partir de 200,0 °C, sendo para PVAASMnCl<sub>2</sub> essa perda de massa ocorre continuamente. Para PVAASMnCl<sub>2</sub> essa perda de massa ocorre mais definido em três eventos.

**Figura 26** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnCl<sub>2</sub>



**Figura 27** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASMnCl<sub>2</sub>

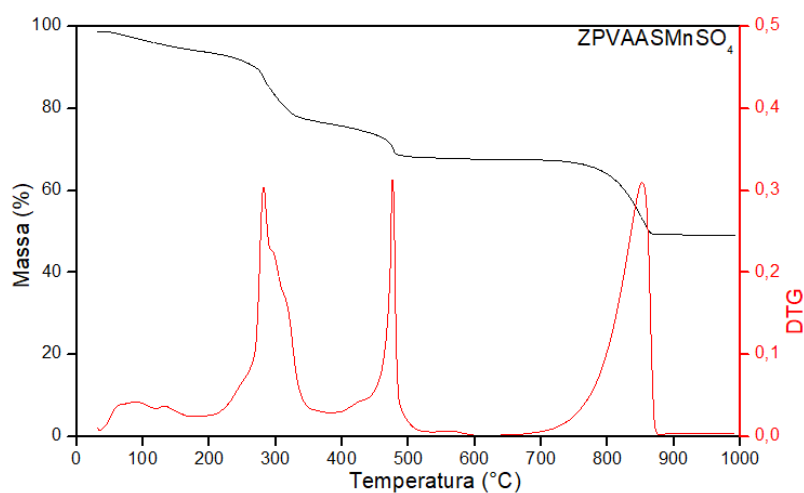


As amostras reticuladas com sulfato de manganês, PVAASMnSO<sub>4</sub> e ZPVAASMnSO<sub>4</sub>, Figura 28 e Figura 29, respectivamente, apresentam eventos

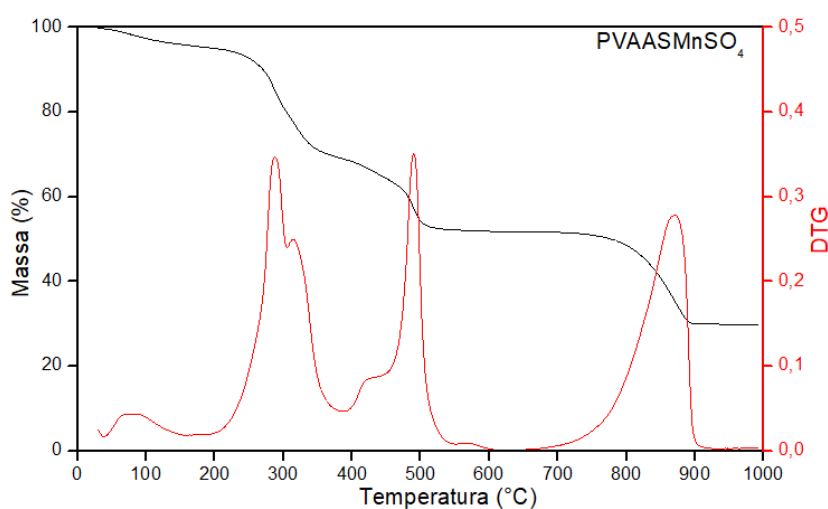
definidos. A amostra sem zeólita apresenta um evento, com temperatura máxima, característico de perda de água em 59,6 °C. A amostra PVAASMnCl<sub>2</sub> apresenta a temperatura máxima de eliminação de moléculas de água em 156,8 °C. Essa diferença de temperatura entre uma amostra e outra pode ser atribuída ao processo de secagem e a presença de zeólita.

Pode se observar para as amostras reticuladas com zinco, Figura 30 e Figura 31, termogramas com uma perda de massa brusca em 150 °C. Possivelmente as condições de análise favoreceram para esse resultado.

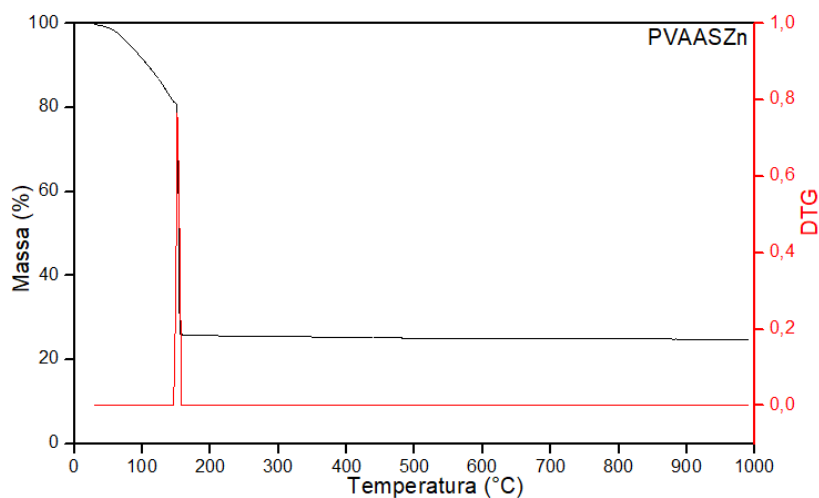
**Figura 28** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASMnSO<sub>4</sub>



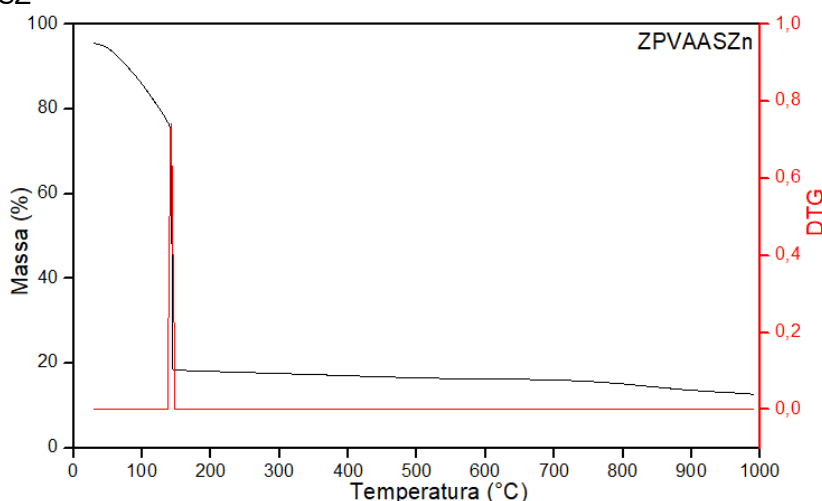
**Figura 29** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnSO<sub>4</sub>



**Figura 30** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do PVAASMnSO<sub>4</sub>



**Figura 31** - Curva termogravimétrica e derivada primeira da curva termogravimétrica do ZPVAASZ



## 5.4 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO

### 5.4.1 Determinação de Nitrogênio.

A determinação de nitrogênio foi realizada no Laboratório de Qualidade Agroindustrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco.

Para a determinação de nitrogênio foram selecionadas as amostras PVAASCa, ZPVAASCa, PVAASZn, ZPVAASZn, PVAASMnCl<sub>2</sub> e ZPVAASMnCl<sub>2</sub>.



Não foi realizado para as amostras reticuladas com sulfato de manganês, devido não formar grânulos durante o processo de reticulação. Os resultados podem ser observados na Tabela 4, abaixo.

**Tabela 4** - Valores de nitrogênio obtido pelo método Kjeldhal.

T (min)	Quantidade de nitrogênio nas amostras (%)					
	PVAASCa	ZPVAASCa	PVAASZn	ZPVAASZn	PVAASMnCl2	ZPVAASMnCl2
0	4,99±0,02	3,75±0,00	0,22±0,00	0,44±0,01	5,27±,17	4,47±0,16
5	5,30±0,15	2,56±0,64	4,36±0,22	2,58±0,21	5,01±0,00	4,01±0,08
30	4,96	5,02±0,10	8,03	6,72±0,00	4,37	2,15
60	1,97	1,97	8,88	6,88	2,08	2,16
120	2,44	1,72	-	6,31	0,58	2,39
180	2,23	1,53	8,41	4,96	2,46	1,52
240	1,89	1,94	8,49	5,43	0,72	1,52
300	2,38	1,95	8,78	5,18	0,70	0
360	1,03	1,72	5,91	4,54	0,74	1,95

Pode se observar que a quantidade de nitrogênio nas amostras é abaixo do valor teórico, 50% de nitrogênio. Entre elas a amostra com PVAASZn e ZPVAASZn é a amostra que possui maior quantidade de nitrogênio, chegando a 8,88%, provavelmente pela presença do nitrato, além da ureia. Essa amostra, também é a amostra que possui menos liberação de nitrogênio nas primeiras seis horas, provavelmente pela interação entre o zinco e o alginato de sódio, de forma mais complexa.

Pode se observar, para PVAASZn e ZPVAASZn, que a quantidade de nitrogênio determinado, nos dois primeiros intervalos de tempo, é menor que nos intervalos de tempo posteriores. Isso pode ser resultado de um processo de digestão incompleto, onde não foi transformado toda matéria orgânica em inorgânica. Durante o processo de digestão, pode se observar a mudança de coloração de preto para azul esverdeado, na qual foi observado para todas as amostras, exceto para PVAASZn no tempo de 120 minutos.

#### 5.4.2 Cinética de liberação

Os valores de nitrogênio obtidos pela técnica de Kjeldhal foram ajustados a modelos cinéticos de liberação, afim de verificar a ordem. Os resultados estão apresentados na Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

**Tabela 5:** Resultados dos dados ajustados aos modelos cinéticos.

**Resultados ajustados ao modelo cinético de ordem zero**

Amostras	Parâmetros			
	R <sup>2</sup>	k <sub>0</sub>	b	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2.k}$ (min)
PVAASCa	0,9212	-0,0177	5,1182	-149,71
ZPVAASCa	0,6867	-0,0096	3,0086	-261,46
PVAASZn	0,2615	-0,0043	0,2615	-1032,56
ZPVAASZn	0,9783	-0,0069	7,1132	-498,55
PVAASMnCl <sub>2</sub>	0,9406	-0,0137	4,9354	-192,33
ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	0,5543	-0,0075	3,3147	-298,00

**Resultados ajustados ao modelo cinético de primeira ordem**

Amostras	Parâmetros			
	R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	Ln [A] <sub>0</sub>	$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln(1/2)}{k}$ (min)
PVAASCa	0,9327	-0,0051	1,649	-135,91
ZPVAASCa	0,7928	-0,0041	1,083	-169,06
PVAASZn	0,2784	-0,0006	2,2009	-1155,24
ZPVAASZn	0,9723	-0,0012	1,9767	-577,62
PVAASMnCl <sub>2</sub>	0,9164	-0,0062	1,651	-111,80
ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	0,7197	-0,0053	1,2576	-130,78

**Resultados ajustados ao modelo cinético de segunda ordem**

Amostras	Parâmetros			
	R <sup>2</sup>	k (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\frac{1}{[A]_0}$	$(t_{1/2}) = \frac{1}{k[A]_0}$ (min)
PVAASCa	0,9458	0,0016	0,1862	117,92
ZPVAASCa	0,8848	0,0019	0,343	104,80
PVAASZn	0,294	0,00005	0,1088	2252,25
ZPVAASZn	0,9593	-0,0002	0,1356	-726,74
PVAASMnCl <sub>2</sub>	0,8484	0,0038	0,1402	49,93
ZPVAASMnCl <sub>2</sub>	0,8323	0,0022	0,2903	101,68

Pelo coeficiente de determinação (R-quadrado), pode se observar que para PVAASCa, ZPVAASCa, PVAASZn e ZVAASMnCl<sub>2</sub> se adequaram melhor para o modelo matemático de segunda ordem, dada pela equação 14. Assim a constante cinética (k) de liberação para PVAASCa, ZPVAASCa, PVAASZn e ZVAASMnCl<sub>2</sub> é de 0,0016 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 0,00119 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 0,00005 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e 0,0022 L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para ZPVAASZn, o valor do coeficiente de determinação para o modelo matemático de ordem zero e segunda ordem foram semelhantes, indicando que a velocidade da liberação pode ocorrer das duas formas. Para PVAASMnCl<sub>2</sub>, os dados ajustados aos modelos de ordem zero foi o melhor resultado, indicando que a reação de liberação é a de ordem zero e a constante de velocidade de 0,0137.

A partir da determinação da ordem de reação foi determinado o tempo de meia vida. O tempo de meia vida é o tempo que a concentração inicial cai pela metade. A concentração inicial foi considerada o maior valor encontrado pela determinação de nitrogênio e aplicado nas equações de tempo de meia vida.

A amostra que possui um tempo maior para a concentração cair pela metade é a amostra sem zeólita reticulada com nitrato de zinco. Essa amostra possui um tempo de meia vida de 2252,25 minutos. As demais amostras que possuem ordem de reação igual a dois, possuem tempo de meia vida próximo de cem minutos.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.**

Pela técnica de FTIR, foi possível observar as bandas características do nitrogênio, na região de mais alta energia, para as amostras reticuladas com zinco e manganês. Outras bandas características da ureia pura pode estar sobreposta as bandas características do carboxilato do alginato de sódio.

Pela técnica de Kjeldhal, foi possível observar que todas as amostras reterão baixa quantidade de nitrogênio. As amostras com maior quantidade de nitrogênio foram observadas nas amostras reticuladas com zinco. Pela cinética de liberação foi possível verificar que a amostra PVAASZn se sobressaiu melhor

quanto a retenção de nitrogênio e também quanto a liberação mais prolongada do nutriente.

A estabilidade térmica entre eles também difere entre si, mostrando que as amostras com zeólita possuem menos etapas de degradação. No geral, as amostras reticuladas com cálcio e zinco possuem mais eventos de degradação que as reticuladas com manganês. A resistência da amostra ao calor indica a permanência dela no campo, por um tempo prolongado, trazendo benefícios ao solo.

Em trabalhos futuros, é importante a realização de quantificação de outros nutrientes presente na amostra, bem como a realização da microscopia eletrônica de varredura, afim de verificar a estrutura formada através dos diferentes íons usados para reticulação. A aplicação no campo também é de extrema importância afim de verificar a liberação dos nutrientes in loco, durante o crescimento de uma cultivar.

## 7. REFERÊNCIAS

AGULHON, P. et al. Influence of Both Cation and Alginate Nature on the Rheological Behavior of Transition Metal Alginate Gels, **Carbohydrate Polymers**, France, p.2 – 25, 2014.

ATKINS, P. W; PAULA, Júlio de. Físico-química biológica. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coted urea fertilizer, **Journal of Controlled Release**, Malaysia, v.181, p.11-21, 2014.

BRADLEY, M. FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR). Disponível em:  
<<https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling->

[techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html](#)>

acesso em: 15 de fev. de 2020.

CARCIOCHI, W. D. et al. Nitrogen and sulfur interaction on nutriente use efficiencias and diagnostic tools in maize, **European Journal of Agronomy**, Argentina, v.116, p.1-11,2020.

CERCIELLO, A. et al. Synergistic effect of divalent cátions in improving technological properties of cross-linked alginate beads, **International Journal of Biological Macromolecules**, Italy, v.101, p.1 – 25, 2017.

COSTA, M. J. et al. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect os ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio, **Food Hydrocolloids**, Portugal, v.81, p.442 – 448, 2018.

CUNHA, D. A. L. V. da.; BARROS-ALEXANDRINO, T. T. de.; BENEDITO, O.; ASSIS, G. Otimização do Processo de Obtenção de Nanopartículas de Quitosana-TPP pelo método de gelificação ionotrópica, **IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, Brasil, p.56 – 59, 2017.

DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, Boulevard, v.41, p.319 – 326, 2003.

EMMERICHS, N. et al. Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation binding sites. **International Journal of Biological Macromolecules**, Alemanha, v.34, p.73–79, 2004.

GARCÍA-LARA, S.; SERNA-SALDIVAR, S. O. **Corn History and Culture**. In: SERNA-SALDIVAR, S. O. (Ed). **Corn: Chemistry and Technology**. México, 2019. p 1 – 18.

GHAZALI, N. N.; MAZUKI, N. F.; SAMSUDIN, A. S., Characterization of biopolymer Blend-based on alginate and Poly(vinyl Alcohol) as an application for polymer host in polymer electrolyte, **Materials Today: Proceedings**, Malaysia, 2021.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, **Chemosphere**, Japão, v. 55, p.57-64, 2004.

GURIKOV, P.; SMIRNOVA, I. Non-Conventional Methods for Gelation of Alginate, **Gels**, Alemanha, v.4, p.3 – 14, 2018.

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate, **Biomacromolecules**, Israel, v.17, p. 2160 – 2167, 2016.

ISAWI, H. Using Zeolite/Polyvinyl alcohol/sodium alginate nanocomposite beads for removal of some heavy metals from wastewater, **Arabian Journal of Chemistry**, v.13, p.5691-5716, 2020.

ISKANDAR, I. et al. The effect of chelation of sodium alginate with osteogenic ions, calcium, zinc and strontium, **Journal of Biomaterials Applications**, Spain, v.34, n.4, p.573 – 584, 2019.

JAKKULA, V. S.; WANI, S. P. Zeolites: Potential soil amendments for improving nutrient and water use efficiency and agriculture productivity, **Scientific Reviews & Chemical Communications**, India, v.8, p.1 – 16, 2018.

KAMOUN, E. A. et al. Poly (vinyl alcohol)-alginate physically crosslinked hydrogel membranes for wound dressing applications: Characterization and bio-evaluation. **Arabian Journal of Chemistry**, Alexandria, v.8, p. 38 – 47, 2015.

KUULA, S. B.; RAY, S. K., Dehydration of dioxane by pervaporation using filled blend membranes of polyvinyl alcohol and sodium alginate, **Carbohydrate Polymers**, v.101, p.1154-1165, 2014.

LEI, C.; WANG, Q.; LI, L., Effect of Interactions Between Poly(vinyl alcohol) and urea on the water solubility of poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v.114, p.517-523, 2009.

LI, W. et al., Poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/layered silicate based nanofibrous mats for bacterial inhibition, **Carbohydrate Polymers**, v.92, p. 2232-2238, 2013.

LI, Y. et al. Zeolite Imidazolate Framework Membranes on Polymeric Substrates Modified with Polyvinyl Alcohol and Alginate Composite Hydrogel, **ACS Applied Materials & Interfaces**, China, v.11, p.12605 – 12612, 2019.

LIMA, R. C. F. de; OLIVEIRA, D. da, S.; PERGHER, S. B. C., Caracterização de zeólitas naturais clinoptilolita. *Perspectiva*, Brasil, v.44, n.167, p.25-34, 2020.

LOPES, A. S. **Fertilizantes e o seu uso eficiente**, São Paulo, 1ª edição em português, 2017.

MA, Y. et al., Facile and fast termination of Si/Al ratio zeolites using FTIR spectroscopy technique, **Microporous and Mesoporous Materials**, France, v.311, p.1-4, 2021.

MALEKIAN, R.; ABEDI-KOUPAI, J.; ESLAMIAN, S. S. Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth, **Journal of Hazardous Materials**, Iran, v.185, n.2, p.970 – 976, 2011.

MANJIAH, K. M. et al. **Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, Chapter 13: Clay minerals and zeolites for environmentally sustainable agriculture**, Índia, Elsevier, p.309 – 329, 2019.

MOHAMMADI-KHOO, S. et al. Synthesis of a cellulose - based hydrogel network: Characterization and study of urea fertilizer slow release, **Journal of Applied Polymer Science**, Iran, v.133, p.42935 – 42944, 2015.

MØRCH, Ý. A. Mn-alginate gels as a novel system for controlled release of Mn<sup>2+</sup> in manganese-enhanced MRI, **Contrast Media & Molecular Imaging**, Trondheim, Norway. v.7, n.2, p.265 – 275, 2012.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

NAKHLI, S. A. A. et al. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: A Review on Water and Nutrient Retention, **Water Air Soil Pollut**, Canada, v.228, n.464, p.1 – 34, 2017.

NARDI, S. Q. W.; TEIXEIRA, S. D.; PARABOCZ, C. R. B., Incorporação de fonte de nitrogênio em partículas de PVA e alginato de sódio e estudo da influência de ciclos de congelamento/descongelamento na caracterização do produto, **Polímeros**, Brasil, v.25, p. 606-613, 2015.

NOPPAKUNDILOGRAT, S.; PHEATCHARAT, N.; KIATKAMJORNWONG, S. Multilayer-Coated NPK Compound Fertilizer Hydrogel with Controlled Nutrient Release and Water Absorbency, **Journal of Applied Polymer Science**, Thailand, v.132, p.41249 – 41260, 2014.

NUERNBERG, G. B. et al. Efficiency of basalt zeolite and Cuban zeolite to adsorb ammonia released from poultry litter, **Journal of Environmental Management**, Brasil, v.183, p.667 – 672, 2016.

PATEL, A. M. et al. The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties. **Carbohydrate Polymers**, n.155, p. 362 – 371, 2017.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERETIATKO, C. D. S. et al. Efficiency of Zinc and Calcium Ion Crosslinking in Alginate-coated Nitrogen Fertilizer, **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Brasil, v.10, n.3, p.218 – 225, 2018.

PETEIRO, C. Alginate Production from Marine Macroalgae, with Emphasis on Kelp Farming. In: Rehm B., Moradali M. (eds) *Alginates and Their Biomedical Applications*. **Springer Series in Biomaterials Science and Engineering**, vol 11. Springer, Singapore, 2017, p.27 – 66.



PULAT, M.; SAGLAM, N. Y., The preparation of controlled release fertilizer based on gelatina Hydrogel Including Ammonium Nitrate and Investigation of its influence on vegetable Growth, **The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics**, v.2, p.17-24, 2018.

SAPADILIS, A. A.; KATSAROS, F. K.; KANELLOPOULOS, N. K. **PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties**, Nanocomposites and Polymers with Analytical, Greece, Editor Dr. Jonh Cuppoletti, p.29 – 50, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOFIA, A. R. B. et al., Influence of urea fertilizer applied with polyacrylate Polymer, zeolite and Mimba on growth maize. The 5th International Seminar on Sciences, Indonesia, v.299, p.1-6, 2019.

SOUZA, I. M. S. et al. The use of clinoptilolite as carrier of nitrogenated fertilizer with controlled release, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, p.4171 – 4177, 2018.

SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SYDORCHUK, V. et al. Effect of high-energy milling on the structure, some physicochemical and photocatalytic properties of clinoptilolite, **Applied Catalysis A, General**, v.610, p.1-10, 2021.

SZEREMENT, J. et al. Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection, **Journal of Cleaner Production**, Poland, v.311, p.1-19, 2021

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. Ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995.

THIRUNAVUKKARASU, M. Nano-Fertilization to Achieve Balanced Crop Nutrition – A Review, **Trends in Biosciences**, Índia, v.8, n.13, p.3261 – 3268, 2015.

THOMAS, D.; LATHA, M. S.; THOMAS, K. Zinc – Alginate Beads for the Controlled Release of Rifampicin, **Oriental Journal of Chemistry**, India, v.34, n.1, p.428 – 433, 2018.

TRENKEL, M. E. Slow and Controlled Release and Stabilized Fertilizers: An option for enhancing nutriente use efficiency in agriculture. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010. Disponível em: < [https://www.fertilizer.org/images/Library\\_Downloads/2010\\_Trenkel\\_slow%20release%20book.pdf](https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2010_Trenkel_slow%20release%20book.pdf) >. Acesso em outubro de 2020.

WEI, X. et al. Correlation Between Gel Strength of Starch-Based Hydrogel and Slow Release Behaiou of Its Ebedded Urea, **Journal of Polymers and the Environment**, China, v.28, p.863 – 870, 2020.

WIŚNIEWSKA, M. et al. **Adsorption mechanism of poly(vinyl alcohol) on the surfaces of synthetic zeolites: sodalite, Na-P1 and Na-A**, Poland, v.25, p.567 – 574, 2019.

XIAO, Q.; GU, X.; TAN, S., Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy, **Food Chemistry**, China, v.164, p.179-184, 2014.

YANG, J.; WANG, N.; CHIU, H., Preparation and characterization of polyvinyl alcohol)/sodium alginate blended membrane for alkaline solid polymer electrolytes membrane, **Journal of Membrane Science**, v.457, p.139-148, 2014.

ZHANG, S. et al. Fabrication and Characterization of One Interpenetrating Network Hydrogel Based on Sodium Alginate and Polyvinyl Alcohol, **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.Ed.**, China, v.34, n.3, p.744-751, 2019.